

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130686

[C] (45) PATENT WEDDELT
22. JAN. 1975

(51) Int. Cl. C 07 f 7/04
C 03 c 15/00

(52) Kl. 12 o-5/04
32b-15/00

(21) Patentsøknad nr. 4073/70

(22) Inngitt 27.10.1970

(23) Løpedag 27.10.1970

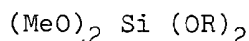
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 3.5.1971

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 14.10.1974

(30) Prioritet begjært fra: 31.10.-69, 30.9.1970
Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 19 54 830 og P 20 48 018

- (71)(73) DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 114-117, 521 Troisdorf,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) Erich Termin, Kraftwerkweg 4, 7887 Laufenburg,
Walter Rogler, Keltenweg 17, 53 Bonn,
Wilhelm Joch, Gartenstrasse 4, 5216 Niederkassel og
Rüdiger Hönigschmid-Grossich, Kasseler Weg 5,
5211 Ranzel, alle: Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Dialkalisalter av ortokiselsyretetra-
alkylestere for anvendelse som etse-
middel for glass.

Oppfinnelsens gjenstand er dialkalisalter av ortokisel-
syretetraalkylester for anvendelse som etsemiddel for glass og som
er karakterisert ved at de har den generelle formel:



hvor Me betyr natrium og/eller kalium og/eller litium, og R betyr
en alkylgruppe med 1-4 C-atomer.

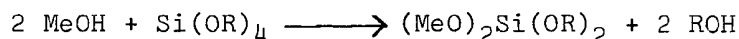
Ifølge oppfinnelsen kan de nye dialkalisalter av ortokisel-
syretetraalkylester forstås som organooksosilanolater eller som di-
alkalidialkoksý-ortosilikater.

Forbindelsene har saltaktig karakter og gir røntgenogrammer

av krystallinske stoffer, hvis nettpplanavstander er bestembare. Forbindelsene er stabile til ca. 200° - 250°C og avspalter over denne temperatur etere eller olefiner og alkohol, eller alle disse typer forbindelser avhengig av hvilken alkoksygruppe som er tilstede. Derved vises at forbindelsen inneholder alkoksygrupper.

Forbindelsene ifølge oppfinnelsen er hygroskopiske og hydrolyserer til silikater under alkoholavspaltnng. I til deres alkoksygrupper svarende alkoholer er saltene høyprosentig oppløselige.

Fremstillingen av dialkalisalter av ortokiselsyretetraalkylestere foregår ved omsetning av ortokiselsyretetraalkylester med vannfritt alkalihydroksyd ifølge ligningen:



Hertil er det mulig forskjellige fremgangsmåtegjennomføringer:

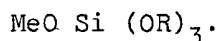
Et flere ganger til ca. 10 ganger overskudd av ortokiselsyreesteren reageres med alkalihydroksydet som tilsettes enten i fast form eller i alkoholisk oppløsning.

Reaksjonen starter allerede ved værelsestemperatur og oppvarmer blandingen eksotermt, men krever imidlertid ofte en ekstra oppvarmning. Trykk og temperatur overholdes således at i første rekke kan det fjernes den dannende alkohol, deretter overskuddet av esteren. Vanligvis arbeides det ved temperaturer mellom den rene alkohols koketemperatur inntil 200°C og ved trykk fra 1 til 760 torr.

Alkalihydroksydet tørkes godt og esteren bringes til reaksjon som rent stoff, idet fuktighet ubetinget er å utelukke.

For å holde reaksjonshastigheten optimal til kvantitativ omsetning er det fordelaktig stadig destillativt å fjerne den ved reaksjon dannede alkohol, idet man samtidig får et mål for reaksjonsforløpet.

Etter avsluttet reaksjon fåes ved omhyggelig avdampning av overskytende alkohol og ester risledyktig hvitt pulver som etter analyse tilsvarer bruttosammensetningen til alkalisaltet av trialkylkiselsyre med den generelle formel:



Ved termisk behandling eller ved ekstrahering med oppløsningsmidler fåes fra disse mellomprodukter dialkalisaltene av ortokisel-

syretetraalkylester, $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{OR})_2$. Den termiske behandling utføres derved vanligvis ved 1 - 20 torr og ved en temperatur fra 150° stigende til 230°C under omrøring og stadig bortsugning resp. avdestillering av $\text{Si}(\text{OR})_4$.

Dialkalisaltene fåes likeledes når man blander sammen ortoestere og alkalihydroksyd i molart forhold 1:2, dvs. blander 1 mol ortoester med 2 mol alkalihydroksyd i alkoholisk oppløsning eller fast form.

Denne utførelsesform er fordelaktig ved fremstilling av alkalisaltene av de høyere Si-estere ($\text{C}_2\text{-C}_4$), da det for deres renfremstilling bare må avdampes de laverekokende alkoholer (eksempel 4 til 9).

En ytterligere mulighet for fremstilling består i at alkalihydroksyd i alkoholisk oppløsning tilsettes ortoesteren ren eller eventuelt i oppløsning (eksempel 10).

Utbyttet av alkalisalter av ortokiselsyretetraalkylesteren er i alle tilfeller praktisk talt kvantitativ referert til anvendt alkalihydroksyd.

Forbindelsene ifølge oppfinnelsen kan anvendes til overflatebehandling f.eks. til oppruing av glassflater og glassfibre.

Såvidt intet annet er angitt, refererer prosentangivelsene seg til vektprosjenter.

Eksempel 1a

1000 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ble blandet suksessivt med 60 g NaOH (tørket ved 500°C). Det starter med en gang eksoterm reaksjon og dannelse av et salt under avspaltning av metanol. Under ytterligere oppvarmning ble denne dannede metanol stadig fjernet destillativt fra blandingen.

Etter ca. 30 minutter var reaksjonen avsluttet, koke-temperaturen forble konstant og tilsvarte med 121°C kokepunktet for rent $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Det dannede salt forelå i esteren for en stor del som suspensjon.

Deretter ble det avdestillert overskytende ester og saltresiduet tørket ved $60^\circ\text{C}/20$ torr til et risledyktig, hvitt og luktløst pulver. Ved reaksjonen ble det dannet 236 g saltresiduum og 834 g destillat som til 94,2% besto av $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ og til 5,8% av metanol. Dette som mellomprodukt dannede saltresiduum tilsvarer i analysen mononatriumsaltet av ortokiselsyretetrametylesteren.

130686

Eksempel 1b

200 g av dette salt ble videreoppvarmet ved 20 torr. Ved 155°C/20 torr avdestilleres $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ som fortsetter ved ytterligere oppvarming av saltet til 230°C. Ved 230°C/20 torr foreligger et krystallinsk hvitt salt som etter mengdebalanse og analyse tilsvarer dinatriumsaltet av ortokiselsyretetrametylesteren.

Destillatet (93.5 g) besto til 100 % av $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Det dannede saltresiduum (106 g) ga følgende analyse:

27.2 % natrium
16.6 % silisium
34.9 % OCH_3
14.8 % C
3.8 % H_2 .

Disse verdier står i god overensstemmelse med de teoretiske verdier for forbindelsen $(\text{NaO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$.

Tettheten av forbindelsen i petroleum utgjør 1.374 g/ml.

Som gløderesiduum ble det ved 550°C dannet 76.5 vektprosent, ved 800°C 73.8 vektprosent.

Stoffet er oppløselig i lavere alkoholer, spesielt metanol, uoppløselige i de fleste andre oppløsningsmidler. Ved fuktighets-tilgang foregår hydrolyse. Den røntgenografiske undersøkelse ga nettplanavstander på 3.35 Å, 6.31 Å og 12.36 Å.

Ved videre oppvarming av det fremstilte salt ved temperaturer over 230°C ved 20 torr avspaltes dimetyleter, hvilket skyldes en kondensasjon av metoksygrupper under dannelse av Si-O-Si-bindinger.

Eksempel 1c

Saltresiduet ifølge eksempel 1a ble ekstrahert ved 80°C uttømmende med karbontetraklorid. Det ble derved dannet et salt med samme analytiske verdier og egenskaper som ifølge eksempel 1b.

På analog måte som i eksempel 1a til 1c kan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ omsettes med NaOH eller KOH.

Eksempel 2a

1000 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ble blandet med 80 g KOH (tørket ved 500°C). Reaksjonsforløp og gjennomføring tilsvarte eksempel 1a.

Det fremkom 243 g saltresiduum, et hvitt risledyktig pulver, og 836 g av et destillat som til 94.6 % besto av $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ og til 5.4 % av metanol.

Saltresiduet ga følgende analyse:

130686

23.1 % kalium
 15.4 % silisium
 49.5 % OCH_3
 19.1 % C
 4.9 % H_2 .

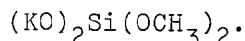
Eksempel 2b

200 g av det under 2a fremstilte salt ble oppvarmet ved 20 torr til 230°C . Analogt eksempel 1b oppstår under avdestillering av $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ et krystallinsk, hvitt salt, som etter mengdelikevekten og analysen tilsvarer dikaliumsaltet av ortokiselsyretetrametylesteren.

Analyse:

39.6 % kalium
 14.3 % silisium
 30.1 % OCH_3
 11.6 % C
 3.1 % H_2 .

Disse analyseverdier er i overensstemmelse med formel



Tettheten ND 20° av forbindelsen i petroleum utgjør 1.473 g/ml. Gløde-residuet ble ved 550°C bestemt til 75.1 vektprosent, ved 800°C til 71.2 vektprosent.

Den røntgenografiske undersøkelse ga nettplanavstander på 3.35 Å, 5.48 Å og 10.26 Å. Analogt dinatriumsaltet spalter også dikaliumsaltet av ortokiselsyretetrametylesteren ved oppvarmning over 230°C ved 20 torr av dimetyleter, hvilket skyldes kondensasjonen av OCH_3 -gruppene.

Eksempel 2c.

Saltresiduet ifølge eksempel 2b ble undersøkt ved stadig tilsetning av metanol ved kokepunktet og ved stadig destillasjon av metanol ble $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ fjernet. Så snart intet $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ opptrådte mer i destillatet, ble metanolresten avdampet. Residuet har den nøyaktige sammensetning av forbindelsen $(\text{KO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ og de ovennevnte egenskaper.

Eksempel 3

Analogt eksemplene 1a og 2a ble tørr LiOH bragt til reaksjon med $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Ansetter man rom/tids-utbyttet av omsetningen av $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ med NaOH eller KOH (eksempel 1a resp. 2a) med 100, så utgjør denne med LiOH ca. 1.

130686

Eksempel 4

1000 g $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ble suksessivt blandet med en oppløsning av 384 g NaOH (tørket ved 500°C) og 2000 g etanol. Under tilsetningen ble blandingen oppvarmet til koketemperatur under tilbakesløp. Etter avsluttet tilsetning ble den klare oppløsning ennå oppvarmet under tilbakesløp i ca. 1 time og deretter ble det avdampet etanol og saltresiduet, et hvitt, risledyktig pulver, tørket ved $150^\circ\text{C}/1$ torr. Den avdampede etanoldmengde utgjorde 2442 g, hvori det ikke mer kunne påvises $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, saltresiduet utgjorde 940 g og tilsvarer med følgende analyse dinatriumsaltet av ortokiselsyretetraetylesteren med formel $(\text{NaO})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$:

23.3 % Na
14.1 % Si
45.5 % OC_2H_5
24.5 % C
5.1 % H_2 .

Tettheten ND 20°C av forbindelsen i petroleum utgjorde 1.37. Gløderesiduet ble ved 550°C bestemt med 63.7 vektprosent, ved 800°C med 61.7 vektprosent.

De røntgenografiske undersøkelser ga nettplanavstander på 2.08 Å, 3.42 Å og 15.30 Å. Ved oppvarmning av dinatriumsaltet av kiselsyreetyl-esteren til over $210^\circ\text{C}/10$ torr avspaltes etylen, etanol, metan og CO , hvilket skyldes en spaltnings av saltet.

Eksempel 5

1000 g $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ble bragt til reaksjon med 539 g KOH oppløst i 3300 g etanol i forsøksgjennomføring og -betingelser analogt eksempel 4 og avsluttende fåes fra den klare reaksjonsoppløsning ved avdampning av etanoldelen ved $150^\circ\text{C}/1$ torr et saltresiduum. Det ble avdampet 3743 g etanol, hvori det ikke mer kunne påvises $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Saltresiduet, et hvitt, risledyktig pulver, utgjorde 1093 g og tilsvarer med følgende analyse dikaliumsaltet av ortokiselsyretetraetylesteren $(\text{KO})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$:

33.4 % kalium
12.3 % silisium
38.9 % OC_2H_5
20.8 % C
4.3 % H_2 .

Tettheten ND 20°C av forbindelsen i petroleum utgjør 1.43. Gløderesiduet ble ved 550°C bestemt med 71.2 vektprosent, ved 800°C

130686

med 66.5 vektprosent. Den røntgenografiske undersøkelse ga nettavstander på 3.40 Å, og 13.32 Å.

Ved oppvarming av dikaliumsaltet av kiselsyreetylsteren til over 210°C/10 torr avspaltes etylen, etanol, metan og CO på grunn av saltspaltnig.

Eksempel 6

1000 g $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ble suksessivt i tidsrom på ca. 30 minutter og under oppvarming blandet med en oppløsning av 303 g NaOH i 2100 g n-propanol. Etter avsluttet tilsetning ble den klare oppløsning holdt ca. 1 time på tilbakeføpsdestillering og deretter ble propanol avdampet og saltresiduet tørket ved 150°C/1 torr.

Som destillat fremkom 2550 g n-propanol hvori det ikke mer kunne påvises $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. Residuet, et hvitt, risledyktig pulver, utgjorde 851 g og tilsvarte med følgende analyse omtrent dinatriumsaltet av ortokiselsyretetrapropylesteren med formel $(\text{NaO})_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$:

- 20.6 % natrium
- 13.1 % silisium
- 53.0 % OC_3H_7
- 32.1 % C
- 6.3 % H_2 .

Tettheten ND 20°C av denne forbindelse målt i petroleum utgjorde 1.28. Gløde-residuet ble ved 550°C bestemt med 58.5 vektprosent, ved 800°C med 53.8 vektprosent. Den røntgenografiske undersøkelse ga nettplanavstander på 3.41 Å og 16.28 Å.

Ved oppvarming av kiselsyrepropylesterens dinatriumsalt ved temperaturer over 200°C avspaltes propylen, propanol, metan og CO på grunn av saltspaltnig.

Eksempel 7

1000 g $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ble i forsøksgjennomføring og -betingelser analogt eksempel 6 bragt til reaksjon med 424 g KOH oppløst i 2600 g n-propanol. Det ble avdampet 3052 g n-propanol, hvori det ikke mer kunne påvises $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. Som saltresiduum fremkom 970 g, et hvitt risledyktig pulver, som etter følgende analyse tilsvarete dikaliumsaltet av ortokiselsyrepropylestere $(\text{KO})_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$:

- 29.4 % kalium
- 11.0 % silisium
- 45.5 % OC_3H_7
- 27.8 % C
- 5.4 % H_2 .

130686

Tettheten ND 20°C av denne forbindelse i petroleum utgjorde 1.34.

Gløde-residuet ble ved 550°C fastslått med 64.3 vektprosent ved 800°C med 60.1 vektprosent. Den røntgenografiske undersøkelse ga nettplanavstander på 3.41 Å, 12.82 Å og 15.78 Å.

Ved oppvarming av kiselsyrepropylesterens dikaliumsalt ved temperaturer over 200°C avspaltes propylen, propanol, metan og CO, hvilket skyldes en saltspaltning.

Eksempel 8

1000 g $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ble oppvarmet og suksessivt blandet med en oppløsning av 250 g NaOH oppløst i 2500 g n-butanol.

Etter at den klare oppløsning var holdt ca. 1 time under tilbakebrenning ble det ved oppvarming til ca. 160°C/1 torr fjernet 2960 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, hvori det ikke mer var påvisbart $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Som saltresiduum ble det dannet 790 g av et gulaktig, hvitt, risledyktig pulver.

Analysen tilsvarer dinatriumsaltet av ortokiselsyretetrabutylesteren $(\text{NaO})_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$:

17.9 % natrium

11.1 % silisium

58 % OC_4H_9

38.2 % C

7.2 % H_2 .

Forbindelsens tetthet målt i petroleum utgjør 1.14.

Som gjøderesiduum ble det ved 550°C bestemt 61.6 vektprosent, ved 800°C 47.9 vektprosent.

Den røntgenografiske undersøkelse ga nettplanavstander på 3.40 Å og 16.28 Å.

Ved oppvarming av kiselsyrebutylesterens dinatriumsalt ved temperaturer over 200°C avspaltes butanol, olefin, metan og CO, på grunn av saltspaltningen.

Eksempel 9

1000 g $\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ble omsatt med 350 g KOH oppløst i 3500 g n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ under analoge forsøksbetingelser som i eksempel 8. Etter avsluttet reaksjon ble det ved oppvarming til 150°C/1 torr fjernet 3960 g n-butanol, hvori det ikke mer var påvisbart $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Som saltresiduum ble det dannet 890 g av et hvitt, risledyktig pulver som etter følgende analyse tilsvarer dikaliumsaltet av ortokiselsyretetrabutylesteren $(\text{KO})_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$:

130686

27.2 % kalium
 9.9 % silisium
 52.3 % OC_4H_9
 34.2 % C
 6.4 % H_2 .

Saltets tetthet målt i petroleum utgjorde 1.24. Som gløde-residuum ble det ved 550°C fastslått 60.7 vektprosent, ved 800°C 53.8 vektprosent.

De røntgenografiske undersøkelser ga nettplanavstander på 3.42 Å og 16.28 Å. Ved oppvarming av kiselsyrebutylesterens dikaliumsalt ved temperaturer over 200°C dannet det på grunn av produktets spaltning butanol, olefin, metan og CO.

Eksempel 10

60 g NaOH (tørket ved 500°C) ble oppløst i 300 g CH_3OH , oppløsningen oppvarmet til tilbakeløpsdestillering. Ved tilsetning av $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ faller det ut en hvit utfelling. Tilsammen ble det suksessivt over et tidsrom på 3 timer tilsatt 113 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ som tilsvarer molforholdet $\text{NaOH} : \text{Si}(\text{OCH}_3)_4 = 2 : 1$. Deretter ble suspensjonen filtrert, saltresiduet vasket ut med metanol og tørket ved $150^\circ\text{C}/1$ torr.

Sammensetningen av residuet (37 g) tilsvarer med følgende analyse omtrent et natriummetasilikat:

Na 32.5 %
 Si 20.8 %
 OCH_3 0.94 %.

Filtratet ble inndampet, idet det ble dannet et saltresiduum (60 g) som tørket ved $230^\circ\text{C}/20$ torr, tilsvarte dinatriumsaltet av ortokiselsyretetrametylesteren $(\text{NaO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$:

27.9 % natrium
 16.6 % silisium
 35.1 % OCH_3
 14.9 % C
 3.8 % H_2 .

Destillatet besto av 95.8 % CH_3OH
 4.2 % $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

Eksempel 11

1000 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ble fremlagt på suksessivt blandet med en

130686

oppløsning bestående av 316 g LiOH (vannfri) og 7000 g metanol. I eksoterm reaksjon startet med en gang en omsetning mellom $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ og LiOH. Etter ca. 30 minutter var tilsetningen av LiOH-metanol-oppløsning avsluttet og det innstilte seg en konstant tilbakeløps-temperatur på $64,5^\circ\text{C}$.

Reaksjonsproduktet foreligger i oppløsning. Deretter avdestilleres metanol og et hvitt salt faller ut som tørkes ved $150^\circ\text{C}/1$ torr. Destillatet (7421 g) besto til 100% av metanol.

Det fremstilte saltresiduum (895 g) ga følgende analyse:

10,6% litium
20,2% silisium
49,9% OCH_3
17,1% C
2,8% H_2 .

Disse verdier er i god overensstemmelse med forbindelsen $(\text{LiO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$.

Gløderesiduet utgjør ved 550°C 65,4 vektprosent, ved 800°C 62,1 vektprosent.

Den røntgenografiske undersøkelsen ga nettplanavstander på 2,573 Å, 7,611 Å, 10,803 Å og 15,781 Å.

Analogt til dinatrium- og dialkaliumsaltet avspalter også dilithium-saltet ved oppvarming over $230^\circ\text{C}/20$ torr dimetyleter, hvilket skyldes en kondensasjon av metoksygrupper under dannelse av Si-O-Si-bindinger.

Eksempel 12

Ifølge eksempel 10 fremstilles en 40%-ig oppløsning i metanol. I denne oppløsning dyppes en bunt glassfibre som er beregnet som armeringsmateriale for fremstilling av et med glassfiber armert kunststoff.

Etter 20 minutter uttas glassfibrene fra oppløsningen og tørkes.

De således etsede glassfibre forarbeides med mykgjort PVC til et armert kunststoff. Glassfibreneres behandlede overflate overtar rollen av en klebeformidler hvorved det armerte kunststoff har forbedret bøyefasthet og strekkfasthet sammenlignet med en prøve hvori ubehandlede glassfibre ble anvendt under ellers like betingelser og reseptur.

130686P a t e n t k r a v :

Dialkalisalter av ortokiselsyretetraalkylestere for anvendelse som etsemiddel for glass, k a r a k t e r i s e r t v e d at de har den generelle formel $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{OR})_2$, hvori Me betyr natrium og/eller kalium og/eller litium og R en alkylgruppe med 1 - 4 C-atomer.

(56) Anførte publikasjoner:

Betenkning angående nordisk patentlovgivning 111 og 113

Ot. prp. nr. 36, side 19 (1965-66)

Gmelins Handbuch (8 oppl., 1958) System-nummer 15c side 331