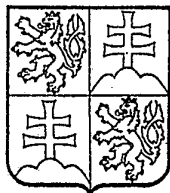


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(21) PV 01855-89.H
(22) Prihlásené 28 03 89

(40) Zverejnené 13 06 90
(45) Vydané 16 12 91

(11) 272 893

(13) B1

(51) Int. Cl. 5
C 07 F 7/18

(75) Autor vynálezu FORRÓ JURAJ ing.,
FLOROVÍČ STANISLAV ing., TRNAVA

(54) Nenасы́тенé amidotrialkoxysilany

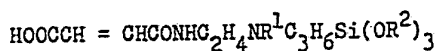
(57) Riešenie popisuje nenасы́tené silany
vzorcu $\text{HOOCCH}=\text{CHCONHC}_2\text{H}_4\text{NR}^1\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OR}^2)_3$
kde R^1 znamená - $\text{COCH}=\text{CHCOOH}$ a R^2 je metyl
alebo etyl pripravované adíciou maleinan-
hydridu a 3-(2-aminoetyl) aminopropyl-
trialkoxysilanu, vhodné ako väzbové
prostriedky na úpravu plnív pre výstuž
plastov. Používajú sa výhodne vo forme
amóniových solí.

Vynález sa týka nenasýtených amidotrialkoxysilanov a ich amoniových solí.

Substituované trialkoxysilany našli významné priemyselné uplatnenie k silanizácii rôznych povrchov, hlavne silikátových, za účelom dosiahnutia špeciálnych aplikáčnych vlastností, hlavne pri modifikácii plnív pre výstuž plastov a kaučukov, výrobe katalizátorov, chromatografických nosičov, úprave textílií, stavebných materiálov, antikorozi na úprava kovov a pod.

Sú známe rôzne N-substituované aminosilany (USA pat. č. 3 627 806, 3 922 436, 2 934 459, 3 317 577, 3 458 556, 3 956 535, 3 755 354, 3 959 327, 4 209 455, 4 284 548), ktorých použitie je neustále rozširované prípravou nových derivátov so špeciálnymi vlastnosťami. Jednou z podmienok úspešnej aplikácie silanov k modifikácii plnív pre výstuž plastov je, aby okrem poskytnutia reaktívneho povrchu plniva, nezhoršovali jeho zrnčavosť príslušnými plastami. Pri aplikačnom výskume sme zistili, že silany podľa vynálezu sú účinné vazbové prostriedky.

Vynález popisuje nenasýtené amidotrialkoxysilany obecného vzorca



kde predstavuje

R^1 zbytok o štruktúre $-\text{COCH} = \text{CHCOOH}$

R^2 metyl alebo etyl

a ich amóniové soli.

Prípravu týchto zlúčenín je možné uskutočniť pôsobením maleinanhydridu na aminosilany ako 3-(2-aminoetyl) aminopropyltrimetoxysilan a 3-(2-aminoetyl) aminopropyltrietoxysilan. Adíciu je výhodné viesť vo vode alebo v prostredí vo vode rozpustného rozpúšťadla.

Prípravené zlúčeniny sú účinné ako vazbové prostriedky na úpravu plnív, hlavne sklenených vlákien. Je ich možné aplikovať v kyslom aj zásaditom prostredí, po neutralizácii, hlavne dusíkatými zásadami ako čpavok, alkanolamíny, morfolín a pod.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Príklad 1

Príprava silanu uvedeného obecného vzorca, kde R^2 je metyl sa uskutočňovala v banke, opatrenej miešadlom a teplomerom. Do aparatury sa predložilo 94,1 g izopropylalkoholu a 50 g 3-(2-aminoetyl) aminopropyltrimetoxysilanu. Za miešania sa postupne pridalo 44,1 g maleinanhydridu tak, aby teplota neprestúpila 60 °C. Pripravený silan má číslo kyselosti 142,1 mg KOH/g (teória 134,1 mg KOH/g) obsah Si-6,81 % (teória Si - 6,727 %). Je rozpustný vo vode a poskytuje stabilné vodné roztoky v kyslom aj zásaditom prostredí. Neutralizácia sa uskutočnila zmiešaním 40 g roztoku silanu s 14,2 g trietanolamínu, 5,8 g monoetanolamínu.

Príklad 2

Príprava silanu uvedeného obecného vzorca, kde R^2 je etyl sa uskutočňovala postupom ako v príklade 1. Do aparatury sa predložilo 87,1 g izopropylalkoholu, 50 g 3-(2-aminoetyl) aminopropyltrietoxysilanu a 37,1 g maleinanhydridu. Pripravený silan má číslo kyselosti 133,1 mg KOH/g (teória 121,8 mg KOH/g), obsah Si - 6,14 % (teória Si - 6,098 %). Vo vode a polárnych rozpúšťadlách je prakticky neobmedzene rozpustný.

Hodnotenie pevnosti v ťahu bolo uskutočňované podľa ČSN 64 0605, pevnosť v ohybe podľa ČSN 640607, modul pružnosti v ohybe, ťahu podľa ČSN 640614. Z dosiahnutých výsledkov vidieť, že použitím silanov podľa vynálezu sa významne zlepšujú mechanické vlastnosti vystuženého polyamidu - 6

Príklad 3

Silan pripravený podľa príkladu 1, sa použil na úpravu sklenených vlákien o priemernej hrúbke 15 μm . Použité silanizované vlákna boli pripravené tak, že sa na nekonečné sklenené vlákna nanášala kompozícia zložená z 10 % hmotnosti polyuretanovej disperzie (sušina 33 % hmotnosti) 0,5 % hmotnosti sušiny silanov, 0,2 hmotnosti kyseliny octovej, 0,5 % hmotnosti acetátu aminoamidu, 0,3 % hmotnosti chloridu lítneho a zvyšok do 100 % hmotnosti vody. Nesilanizované vlákno bolo pripravené tak, že sklenené vlákna sa upravili kompozíciou bez prídavku silanu. Upravené vlákna po vysušení pri 125 °C po dobu 6 h sa posekali na dĺžku 6 mm a použili ako výstuž polyamidu - 6 v množstve 30 % hmotnosti.

- A - nesilanizované sklenené vlákno
- B - 3-aminopropyltriethoxysilan
- C - cyklohexenyletyltriethoxysilan
- D - 3-(2-aminoetyl) aminopropyltrimetoxysilan
- E - 3-glycidoxypropyltrimetoxysilan
- F - podľa vynálezu

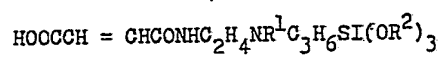
Zmes polyméru s vláknom sa zhomogenizovala pri teplote 247 °C. Pripravený granulát bol spracovaný pri 260 °C na vstrekovacom stroji na normované skúšané telieska postupom podľa ČSN 64 3610. Dosiahnuté fyzikálno-mechanické vlastnosti vystuženého polyamidu-6 sú uvedené tabulke.

Tabulka

Sklenené vlákno		A	B	C	D	E	F
pevnosť v ťahu							
MPa	-	39,4	60,6	43,8	61,1	58,6	65,4
pevnosť v ohybe							
MPa	-	53,7	75,1	62,7	74,4	69,2	83,2
modul pružnosti							
v ťahu MPa	-	3205	3163	3432	3290	3186	4220
modul pružnosti							
v ohybe MPa	-	2335	2608	2561	2750	2650	3042

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Nenasýtené amidotrialkoxysilany obecného vzorca



kde predstavuje

R^1 zbytok o štruktúre $-\text{COCH} = \text{CHCOOH}$

R^2 metyl alebo etyl a

ich amóniové soli.