



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 229

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 01 81
(21) PV 15-81

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 07 F 7/10

(40) Zveřejněno 10 09 81
(45) Vydáno 15 10 84

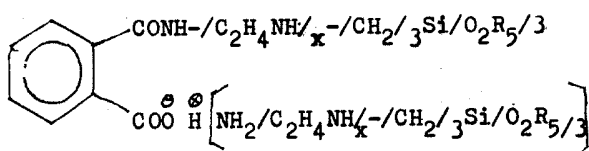
(75)

Autor vynálezu FLOROVÍČ STANISLAV ing.,
FORRÓ JURAJ,
MARTIŠOVIČ JOZEF ing., TRNAVA

(54)

Bis/trialkoxysilyl/ amidoamóniové soli a způsob ich přípravy

Vynález popisuje nové silany, vhodné
k úpravě vláken obecného vzorca



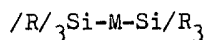
kde x je 0,1 alebo 2 a R je metyl alebo
etyl.

Přípravu těchto zlúčenín možno uskutočniť
posobením tuhého ftalanhydridu na roztoky
príslušných aminosilanov v molárnom pome-
re 1 : 2 pri teplote 0 až 70 °C, v prost-
redí vovode rozpustnéhoorganického riedi-
dla. Silany sú účinné ako vazbové prost-
riedky napr. pre polyamidy.

Vynález sa týká nových bis/trialkoxysilyl/amidoamóniových solí a spôsobu ich prípravy.

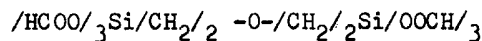
S neustálym rastom výroby skleneným vláknom vystužených plastov a s vývojom technológií výroby sklolaminátov je úzko spätý aj vývoj povrchových úprav vlákien. Lubrikácia, ktorá sa používa na úpravu sklenených vlákien musí im udeľovať vlastnosti, ktoré umožňujú ich zpracovanie na požadovaný druh výstuže. Organokremičité zlúčeniny našli široké uplatnenie pri formulácii lubrikačných kompozícií, kde plnia rozne substituované trialkoxysilany, ktorých aplikačné použitie je neustále rozširované prípravou nových derivátov s novými aplikačnými vlastnosťami.

Disilany štruktúrneho vzorca



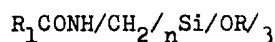
kde R je alkyl, alkoxy, aryl a pod. a M je dvojitá väzbová skupina sú známe.

ČS aut. osv. č. 156 986, 177 559, 171 572 a 177 563 popisujú zlúčeniny kde M je zvyšok alifatických polyamidov a R je napr. butoxyl. Príprava zlúčenín, v ktorých M je arylénový zvyšok sú popísané v ČS aut. osv. č. 160 397, ZSSR aut. osv. č. 316 334, fluoroaromatický zvyšok v USA pat. č. 3 627 801, imidový zvyšok v USA pat. č. 3 901 913. Organokremičité sulfidy a polysulfidy sú popísané v USA pat. č. 3 946 059, 3 997 581. Väzbový prostriedok na úpravu sklenených vlákien na báze zlúčeniny vzorca



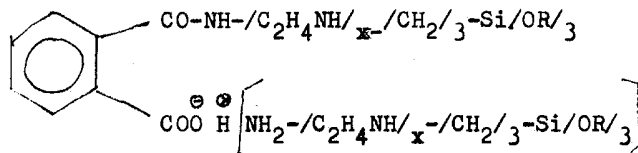
je popísaný v USA pat. č. 4 028 391. Zlúčeniny, kde M je alkylén a R alkyl sú popísané v ZSSR aut. osv. č. 598 908.

Príprava amidosilanov štruktúrneho vzorca

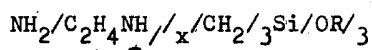


kde R_1 je alkyl, alkenyl, aryl a pod. a R je alkyl posobením acylchloridov na príslušné aminosilany je popísané v jap. pat. č. 76 108 022.

Vynález popisuje nové bis/trialkoxysilyl/amidoamóniové soli obecného vzorca



kde je x celé číslo 0,1 alebo 2 a R je metyl alebo etyl. Prípravu týchto zlúčenín možno uskutočniť posobením tuhého ftalanhydridu na aminosilany obecného vzorca



napr.:

3-aminopropyltriethoxysilan,

N-/2-etyléndiaminoetyl/-3-aminopropyltrimetoxysilan,

3-/2-aminoetyl/aminopropyltrimetoxysilan a

3-/2-aminoetyl/aminopropyltriethoxysilan.

Adíciu je možné prevádzať prostredím vo vode rozpustného organického riedidla ako acetónu, dioxanu, etylalkoholu, ftalanhydridu a aminosilanov molárnom pomere 1:2 teplota 0 až 70 °C. Priebeh reakcie je značne exotermický, preto je výhodné uskutočňovať ju pomalým pridávaním anhydridu, či už v tuhej forme alebo roztoku k roztoku aminosilanu. Z dôvodu, že voda je najčastejším riedidlom pri príprave lubrikačných kompozícií nemá priemyselný význam izolácia silanov, ale ich príprava vo vode rozpustných riedidlách. Týmto spôsobom t.j. vo forme roztokov je umožnené ich automatické dávkovanie a váženie.

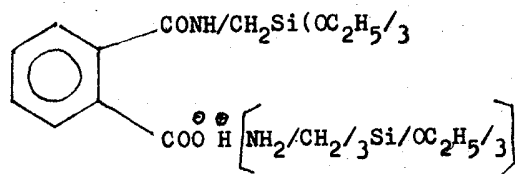
Prípravné zlúčeniny sú účinné ako prostriedky zvyšujúce tuhosť ostrošišklených vlákien, ktoré je nevyhnutná pre ich spracovanie sekaním, hlavne na dĺžky pod 15 mm, či už ako výstuž termosetov, hlavne epoxidových živíc, alebo termoplastov, hlavne polyamidov, kde plnia zároveň aj funkciu väzbového prostriedku.

Výhoda týchto derivátov je, že sú vo vode rozpustné, pripraviteľné z bežne dostupných surovín jednoduchým postupom, energeticky nenáročným.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Príklad 1

Príprava silanu vzorce



Násada :

14,8 g /0,1 mól/ ftalanhydridu

44,3 g /0,2 mól/ 3-aminopropyltriethoxysilan

59,1 g dioxanu

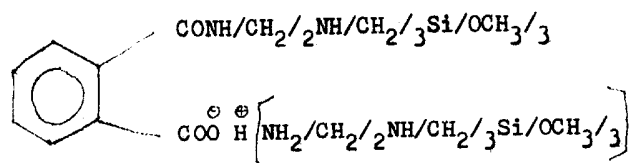
Do banky sa predložil silan a riedidlo. Za intenzívneho miešenia sa pomaly pridal tuhý anhydrid tak, aby teplota neprestúpila 40 °C / 50 minút /.

Analýzy pre $C_{26}H_{50}O_9N_2Si_2$ / vel.mól. hmotnosť- 590,98/

	č. kyselosti mg KOH/g	č. aminové mg KOH/g	
vypočítané	94,94	94,94	9,50
stanovené	94,38	94,56	9,61

Príklad 2

Príprava silanu vzorca



Násada :

14,8 g /0,1 mól/ftalanhydridu

44,4 g /0,2 mól/ 3-2-aminoethyl/aminopropyltrimetoxysilanu

59,2 g dioxanu

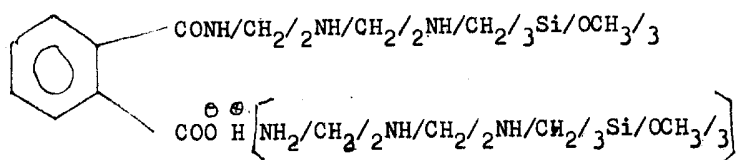
Postup přípravy ako v příklade 1.

Analýza pre $C_{24}H_{48}O_9N_4Si_2$ /mól. hmotnosť- 592,84/

	č. kyselosti [mg KOH/g]	č. aminové [mg KOH/g]	Si [%]
vypočítané	94,64	283,93	9,48
stanovené	94,73	279,86	9,54

Príklad-d 3

Príprava silanu vzorca



Násada:

14,8 g /0,1 mól/ ftalanhydridu

53,1 g /0, 2 mól/ N-/2-etyléndiaminoetyl/3-aminopropyltrimetoxysilan

67,9 g dioxanu

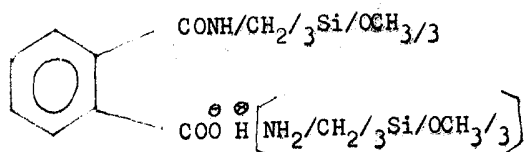
Postup přípravy ako v příklade 1.

Analýzy pre $C_{28}H_{58}O_9N_6Si_2$ / mól. hmotnosť- 679,0/

	č. kyselosti [mg KOH/g]	č. aminové [mg KOH/g]	Si [%]
stanovené	81,74	405,28	8,40
vypočítané	82,63	413,17	8,27

Príklad 4

Príprava silanu vzorca



Násada:

14,8 g /0,1 mól/ ftalanhydridu

35,9 g /0,2 mól/ 3-aminopropyltrimetoxysilanu

50,7 g acetónu

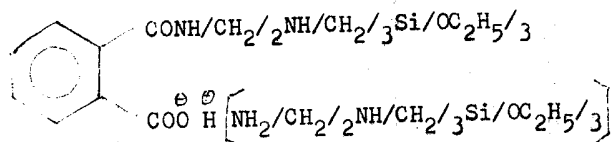
Do banky sa predložil silán, riedidlo a ponorila sa do dewarovej nádoby s ľadom. Po ochladení na 0 °C sa pomaly zamiešania, podľa rýchlosti rozpúšťania pridal tuhý ftalanhydrid tak, aby teplota neprestúpila 25 °C /40 minút/.

Analýza pre $C_{20}H_{38}O_9N_2Si_2$ /mól. hmotnosť 506,72/

	č. kyslosti [mg KOH/g]	č. aminové [mg KOH/g]	Si [%]
vypočítané	110,73	110,73	11,09
stanovené	112,04	111,30	10,87

Príklad 5

Príprava silanu vzorca



Násada:

14,8 g /0,1 mól/ ftalanhydridu

53,0 g /0,2 mól/ 3-/2-aminoetyl/aminopropyltriethoxysilanu

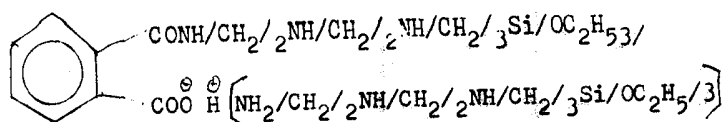
Do banky sa predložila za normálnej teploty násada. Suspenzia ftalanhydridu sa za miešania behom 10 minút rozpustila a teplota vplyvom exotermického priebehu reakcie vystúpila na 60 °C. Reakcia sa ukončila po 30 minútách ochladením násady.

Analýza pre $C_{30}H_{60}O_9N_4Si_2$ /mól. hmotnosť - 677,00/

	č. kyslosti mg KOH/g	č. aminové mg KOH/g	Si %
vypočítané	82,88	248,64	8,30
stanovené	83,20	251,18	8,19

Príklad 6

Príprava silanu vzorca



Násada:

14,8 g /0,1 mól/ ftalanhydridu

61,5 g /0,2 mól/N-/2-etyléndiaminoetyl/ 3-aminopropyltriethoxysilanu

76,3 g dimetylformamidu

Postup prípravy ako v príklade 5. Exotermní výstup teploty na 70 °C.

Analýza pre $C_{34}H_{70}O_9N_6Si_2$ /mól. hmotnosť- 763,50/

	č. kyslosti	č. aminové	Si
	mg KOH/g	mg KOH/g	%
vypočítané	73,49	367,45	7,36
stanové	75,02	370,14	7,29

Príklad 7

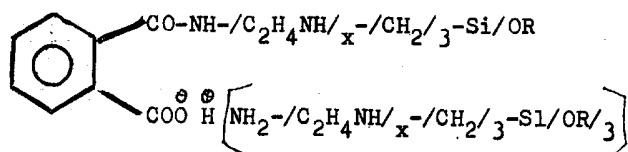
Silan podľa príkladu 1 sa použil k príprave sklenených vlákien z E - skla o hrúbke 13 mikrometrov vo forme lubrikácie s obsahom 0,25 % hmotnosti soli. Upravené vlákna sa použili ako výstuž polyamidu s obsahom 30 % hmotnosti vlákien. Podobným spôsobom sa vyhodnotil aj 0,5 % roztok 3-aminopropyltriethoxysilanu a dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabulke, kde úprava č.1 je polyamid bez vlákien, č.2 so silanom podľa vynálezu a č.3 s 3-aminopropyltriethoxysilynom.

Úprava č.	1	2	3
pevnosť v ťahu MPa	56	113	112
ťažnosť %	220	6,5	6,0
tvrdosť podľa Brinella MPa	117	146	146
pevnosť v ohybe MPa	70	143	139

Použitie silanov podľa vynálezu má význam nielen ekonomický t.j. možnosť znižovať koncentrácie promótorov adhézie ale ich použitím sa zvyšuje sypná hmotnosť vlákien, čo sa kladne prejavuje pri manipulácii, doprave a spracovaní.

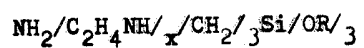
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Bis/trialkoxysilyl/amidoamóniové soli obecného vzorca



kde x je celé číslo 0, 1 alebo 2 a R je metyl aleboetyl.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa posobí tuhým ftalanhydridom na aminosilany obecného vzorca



v ktorom x a R má rovnaký význam ako v bode 1, v prostredí vo vode rozpustného organického horiedidla, a molárnom pomere ftalanhydrid : aminosilan rovnajúcom sa 1 : 2, pri teplote 0 až 70 °C.