ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

255318
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 G 59/54

(22) Prihlásené 06 02 86
(21) (PV 839-86.J)

(40) Zverejnené **16 07 87**

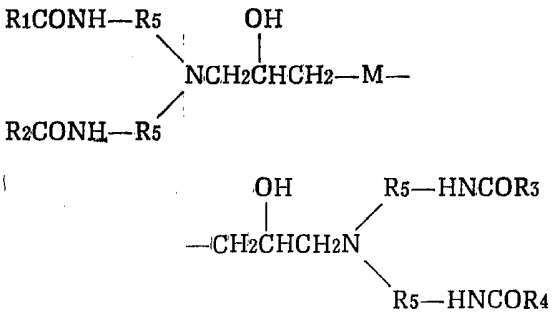
(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu FORRÓ JURAJ ing., FLOROVIČ STANISLAV ing., MARTIŠOVIČ JOZEF ing., TRNAVA

(54) Rozvetvené amínoamidové živice

1

Riešenie popisuje živice štruktúrneho vzorca



kde predstavuje

R_1, R_2, R_3 a R_4 alkylový zbytok s 6 až 22 atómami uhlíka alebo 8-heptodecenyl,

R_5 alkylénový zbytok s 2 alebo 3 atómami uhlíka,

M zbytok epoxidovej živice na báze dianu.

Adukty sú vhodné na povrchovú úpravu sklenených vlákien, zvlášť vo forme solí s vo vode rozpustnými kyselinami.

2

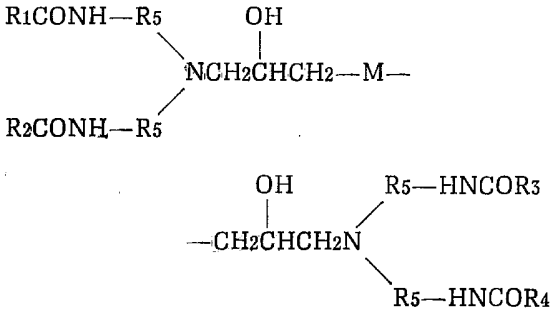
Vynález sa týka rozvetvených amínoamidových živíc a ich solí s vo vode rozpustnými kyselinami, vhodných na úpravu sklenených vlákien.

Transparentné lamináty na báze sklenených vlákien a nenasýtených polyesterových živíc sú neustále v pozornosti výskumu, hlavne z dôvodu, že na ich kvalitu, t. j. zvýšený prestup svetla vplýva celý rad faktorov. Bolo zistené, že i pri zhodnotení indexu lomu živice a sklenených vlákien je prakticky nemožné pripraviť transparentný laminát. Z týchto dôvodov je s vývojom transparentných laminátov úzko spätý aj vývoj povrchových úprav sklenených vlákien. Na druhej strane povrchová úprava sklenených vlákien nielen nemá negatívne vplývať na transparenciu, ale im musí zároveň udeľovať vlastnosti, ktoré umožňujú ich textilné spracovanie. Za týmto účelom sú syntetizované rôzne zlúčeniny, ktoré umožňujú spracovanie vlákien, pričom nutná podmienka kladená na ich vlastnosti je, aby boli dobré zlučiteľné s polyesterovými živicami a zároveň udeľovali vláknam potrebné textilné vlastnosti.

Významné uplatnenie k povrchovej úprave sklenených vlákien našli rôzne adukty a polyadukty na báze epoxidových živíc a amínov, predovšetkým na báze dianu. V prípade aduktov na báze alkanolamínov a/alebo alifatických polyamínov (čs. AO č. 204 407, 204 408, 210 307) pri ich aplikácií k povrchovej úprave sklenených vlákien sa síce dosahujú dobré textilné vlastnosti, no takto upravené sklenené vlákna nie je možné použiť ako výstuž nenasýtených polyesterových živíc, ale hlavne ako výstuž epoxidových živíc.

Z dôvodu, že amínové adukty na báze epoxidových živíc udeľujú vláknam dobré textilné vlastnosti, bol hľadký spôsob ich syntézy tak, aby ich bolo možné použiť pre sklenené vlákna používané ako výstuž nenasýtených polyesterových živíc. Pri aplikačnom výskume sme zistili, že tieto vlastnosti majú adukty podľa vynálezu. Ich použitím k povrchovej úprave sklenených vlákien sa im udelia nielen dobré textilné vlastnosti, ale zároveň je ich možné použiť k výrobe transparentných laminátov.

Vynález popisuje rozvetvené amínoamidové živice obecného vzorca

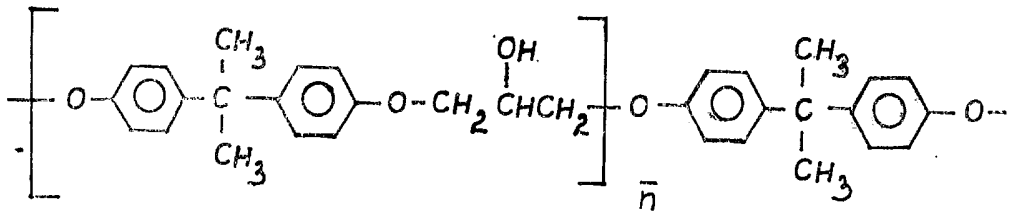


kde predstavuje

R_1, R_2, R_3, R_4 alkylový zbytok s 6 až 22 atómami uhlíka alebo 8-heptadecenyl,

R_5 alkylénový zbytok s 2 alebo 3 atómami uhlíka,

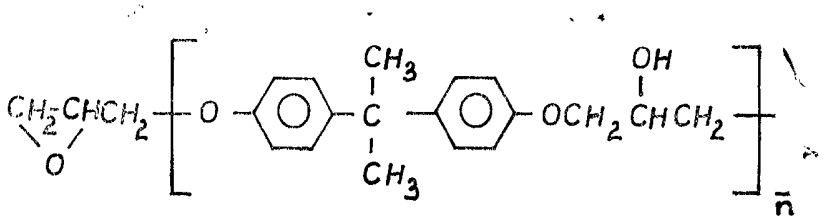
M zbytok o štruktúre

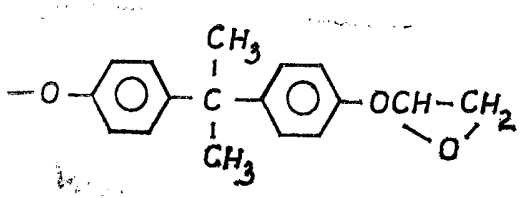


$\bar{n}$ je 0 až 4,

a ich soli s vo vode rozpustnými kyselinami.

K príprave živíc sa používajú amínoamidy na báze monomérnych mastných kyselín a dietyléntriamínu alebo dipropyléntriamínu, pripravené amidáciou v molárnom pomere mastná kyselina : polyamín rovnajúcom sa 2 : 1 pri teplote 150 až 200 °C. Mastné kyseliny sa používajú buď jednotlivo, ale častejšie v zmesiach ako mastné kyseliny izolované z rôznych olejov a tukov. Používané epoxidové živice na báze dianu [2,2-bis]-4-hydroxyfenyl(propanu) sa pripravujú spravidla alkalickou kondenzáciou epichlórhydrínu s dianom a ich štruktúru možno znázorniť obecným vzorcom





Priemyselne má najväčší význam použitie technických produktov epoxidových živíc, ktoré okrem základnej zložky obsahujú určité množstvo polymérhomológov, nakoľko izolácia čistých produktov, ktorú možno uskutočniť molekulárnou destiláciou a kryštalizáciou, je značne nákladná. Pri príprave živíc je výhodné postupovať tak, že k tavenine amínoamidu vyhriatého na 60 až 180 °C sa pridáva epoxidová živica na báze dianu a reakcia sa ukončí po zreagovaní epoxidových skupín. V prípade potreby je možné syntézu uskutočňovať aj v prostredí organických riedidiel, pričom najväčší význam majú vo vode rozpustné alkoholy a éteralkoholy. Prípravu solí vo vode rozpustných kyselín, či už minerálnych alebo organických je možné uskutočňovať jednoduchým zmiešaním živice s kyselinou buď tesne po ukončení syntézy, alebo pred ich aplikačným použitím, za vzniku emulzií až roztokov živíc vo vode. Výhodou tohto postupu je ľahká dostupnosť surovín, ktoré sú bežne komerčne dostupné a nenáročnosť na zariadenie, takže ich výroba je realizovateľná aj v podnikoch, ktoré sa bezprostredne chemickou výrobou nezaoberajú.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Príklad 1

Do banky opatrenej miešadlom a teplomerom sa predložilo 100 g amínoamidu na báze kyseliny olejovej a dietyléntriamínu o amínovom čísle 86 mg KKOH/g, ktorý sa vyhrial na 130 °C. Za miešania sa postupne pridala epoxidová živica o rôznom stupni polyadície a násada sa udržovala pri uvedenej teplote 2,5 h. Množstvá rôznych epoxidových živíc a vlastnosti pripravených aduktov sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

epoxidová živica (stupeň polyadície — $\bar{n}$)	navážka (g)	teplota topenia (°C)	amínové číslo (mg KOH/g)
0,1	30,0	—	67
0,5	38,0	—	62
1,9	71,2	35 — 38	50
4,0	118,6	60 — 62	39

Príklad 2

K príprave aduktu sa použila amínoamidová živica na báze technickej zmesi mastných kyselín o zložení uvedenom v tabuľke 2 a dietyléntriamínu o amínovom čísle 86 mg KOH/g.

Tabuľka 2

mastná kyselina	(%) hmotnosti
steárová	52,4
palmitová	42,3
laurová	1,9
arachová	0,7
kaprylová	0,1
pentadekánová	0,3
heptadekánová	1,7
kaprínová	0,3
neidentifikované	0,3

K 100 g amínoamidu sa pri teplote 120 °C pridalo 30 g epoxidovej živice s $\bar{n} = 0,1$, na ktorej sa udržovala 2 h. Pripravená živica má teplotu topenia 58 až 60 °C a amínové číslo 65 mg KOH/g. K tavenine aduktu sa pridalo 10 g kyseliny octovej a po homogenizácii sa živica zriedila vodou na sušinu 15 % hmot. za vzniku vodou riediteľnej tixotropnej kompozície.

Príklad 3

K príprave živice sa použil amínoamid na báze technickej zmesi mastných kyselín o zložení uvedenom v tabuľke 3 a dietyléntriamínu o amínovom čísle 110 mg KOH/g.

Tabuľka 3

mastná kyselina	(%) hmot.
laurová	50,8
myristová	13,8
palmitová	11,6
kaprínová	8,1
kaprylová	7,8
olejová	3,7
steárová	1,2
neidentifikované	3,0

K 100 g amínoamidu sa pri teplote 130 °C pridalo 96 g epoxidovej živice na báze dianu s $\bar{n} = 1,9$, na ktorej sa udržovala 3 h. Pripravená živica má teplotu topenia 48 až 50 °C a amínové číslo 56 mg KOH/g.

Príklad 4

K príprave živice sa použil amínoamid na báze mastných kyselín o zložení uvedenom v tabuľke 2 a dipropyléntriamínu o amínovom čísle 82 mg KOH/g. K 100 g amínoamidu sa pri teplote 140 °C pridalo 113 g epoxidovej živice s $\bar{n} = 4,0$, na ktorej sa udržovala 3 h. Pripravená živica má teplotu topenia 56 až 58 °C a amínové číslo 36 mg KOH/g.

Príklad 5

K 100 g aduktu pripraveného podľa príkladu 1 o amínovom čísle 67 mg KOH/g sa pridalo 8 g kyseliny octovej pri 50 °C a násada sa zriedila vodou na obsah sušiny 25 % hmotnosti. Prameň sklenených vlákien zložený z 200 elementárnych vlákien o priemernej hrúbke 15 mikrometrov sa upravil kompozíciou o zložení uvedenom v tabuľke 4.

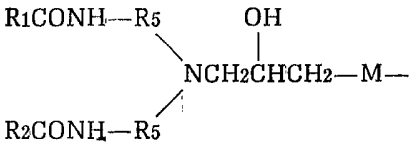
Tabuľka 4

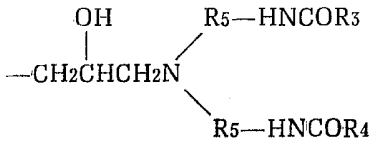
surovina	(%) hmot
amínoamidová živica (25 %)	5,0
3-metakryloxypropyltrimetoxysilan	0,2
kyselina octová	0,1
chlorid lítny	0,2
oxyetylovaný nonylfenol	0,1
voda	94,4

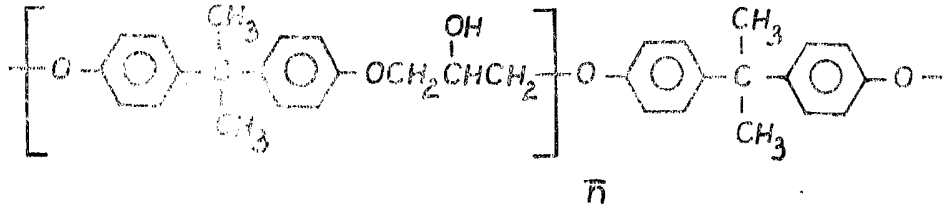
Rovnakým spôsobom sa upravilo sklenené vlákno, len namiesto amínoamidovej živice sa použila polyvinylacetátová disperzia. Upravené vlákna sa vysušili pri teplote 120 stupňov Celzia 6 hodín a použili k výrobe laminátov na báze nenasýtenej polyesterovej živice. Pri použití vlákien upravených kompozíciou na báze amínoamidu sa dosiahne transparencia laminátu 85 až 90 % v druhom prípade 70 až 75 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Rozvetvené amínoamidové živice obecného vzorca







kde predstavuje

R_1, R_2, R_3, R_4 alkylový zbytok s 6 až 22 atómami uhlíka alebo 8-heptadecenyl,

R_5 alkylénový zbytok s 2 alebo 3 atómami uhlíka,

M zbytok o štruktúre

$\overline{n}$ je 0 až 4

a ich soli s vo vode rozpustnými kyselinami.