



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227286

(11) (B1)

[22] Prihlásené 25 10 82
[21] {PV 7555-82}

[40] Zverejnené 26 08 83

[45] Vydané 15 06 86

{51} Int. Cl.³
C 07 C 93/193
C 07 C 93/20

[75]
Autor vynálezu

FLOROVICH STANISLAV ing., FORRÓ JURAJ, MIŠKOLCI ANTONÍN
prom. chem., SURAN PAVOL ing., TRNAVA

[54] Amfotérne esteramíny na báze mastných kyselín

1

Vynález sa týka nových amfotérnych esteramínov na báze mastných kyselín a ich solí.

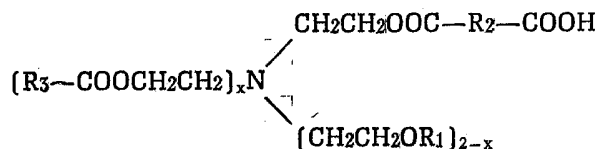
K úprave sklenených vlákien a minerálnych vlákien, či už určených pre výstuž plastov a kaučukov alebo pre rôzne technické účely sa používajú rôzne lubrikácie, ktoré vo svojom zložení, obsahujú rôzne mazadlá, zvyčajne zlúčeniny amfipatického charakteru. Priemyselne je najpoužívanejší spôsob aplikovať lubrikácie z vodných systémov hlavne z dôvodu, že použitie organických rozpúšťadiel je obmedzené, či už pre ich toxicitu, horľavosť a v neposlednom rade aj z ekonomických príčin. Z týchto dôvodov musia zlúčeniny použiteľné ako mazadlá do lubrikačných kompozícií spĺňať viaceré podmienky. Nutnou podmienkou je, aby boli rozpustné alebo emulgovateľné vo vode. Hlavne z týchto dôvodov sa ako mazadlá používajú rôzne nelónové zlúčeniny na báze alkylénoxidov ako alkylpolyglykolétery a pod. Aj keď použitie týchto

2

zlúčenín ako mazadiel je postačujúce pre celý rad aplikácií sklenených vlákien, ukázali sa málo účinné pri formulácii tzv. tvrdých priamych lubrikácií. V tomto prípade sa používajú zvýšené koncentrácie filmotvorných látok, hlavne polyvinylacetátových disperzií z dôvodu dosiahnutia lubrikačného nánosu nad 1 % hmotnosti. Toto opatrenie spôsobuje pri textilnom spracovaní nemalé problémy, hlavne z dôvodu zlého odvíjania a spracovania sklenených vlákien. Zvýšenie koncentrácie mazadiel pre zlepšenie textilného spracovania sa ukázalo málo účinné. Pri rozboře tohto problému sme zistili, že hlavný dôvod slabej účinnosti bežných mazadiel spočíva v tom, že polymérny film ich uzavrel do svojej štruktúry.

Aplikačným výskumom sme zistili, že problémy sa odstránia v podstatnej miere pri použití zlúčenín podľa vynálezu ako mazadiel do lubrikačných kompozícií.

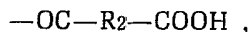
Vynález popisuje nové esteramíny na báze mastných kyselín obecného vzorca



kde

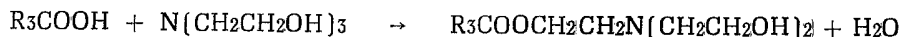
x je celé číslo alebo 2,

R₁ je atóm vodíka alebo zvyšok o štruktúre

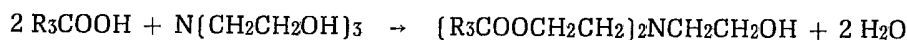


R₂ je dvojitá väzbová skupina, 1,2-fenylén alebo vinylén,

R₃ je alkylový alebo alkenylový zvyšok s 8 až 18 atómami uhlíka a ich soli so zásadami ako soli sodné, draselné, amónne a



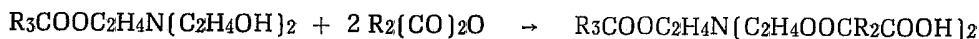
Rovnakým spôsobom je možné pripraviť aj príslušné diesteramíny, pričom použité masné kyseliny sa používajú buď jednotlivé



Takto pripravené esteramíny a diesteramíny sa podrobujú adícii s ftalanhydridom



V prípade esteramínov je možné adíciu uskutočňovať v molárnom pomere esteramín : anhydrid rovnajúcom sa 1 : 1 až 2.



Neutralizáciou s uhličitanom alebo hydroxidom sodným, draselným, hydroxidom amónnym, monoetanolamínom, dietanolamínom, trietanolamínom je ich možné previesť na príslušné anionické soli. V prípade, že sa použijú k neutralizácii kyseliny ako mravčia, octová a propiónová, je ich možné previesť na príslušné kationické soli.

Prítomnosť polárnych skupín v štruktúre mazadiel spôsobuje zlepšenie zmáčania nimi upravených vlákien polárnymi plastami pri výrobe sklolaminátov. Z technologického hľadiska výroba derivátov podľa vynálezu spočíva hlavne v tom, že sú pripraviteľné z bežne dostupných surovín, jednoduchým a nenáročným postupom na zariadenie.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov, v ktorých zloženie je uvádzané v hmotnostnej koncentrácii.

Príklad 1

Príprava esteramínu

kvartérne soli amóniové s mono-, di-, tri(2-hydroxyetyl)amínom alebo s kyselinami ako kyselina mravčia, octová, propiónová.

Prípravu týchto zlúčenín je možné uskutočniť nasledovne. Kondenzáciou trietanolamínu s masnými kyselinami pri teplote 150 až 200 °C sa pripravujú príslušné esteramíny. Esterifikácia prebieha ľahko aj bez použitia katalyzátorov a jej priebeh je možné sledovať na základe zmeny čísla kyslosti zásady.

vo, ale najčastejšie v zmesiach ako masné kyseliny izolované z rôznych olejov a tukov.

alebo maleinanhydridom v tavenine pri teplote 70 až 150 °C

Do sulfonáčnej banky opatrenej kontaktným teplomerom, miešadlom, prívodom dusíka a destilačným nástavcom sa predložilo 200 g trietanolamínu, ktorý sa vyhrial na 170 °C. Z oddeľovacieho lievika sa pomaly, podľa rýchlosti uvoľňovania kondenzačnej vody pridalo 379 g kyseliny olejovej. Po oddestilovaní cca 80 % stechiometrického množstva vody sa reakcia ukončila za vákuu pri 180 °C do ukončenia vývoja vody. Esteramín má pri 20 °C viskozitu 210 mPa . s.

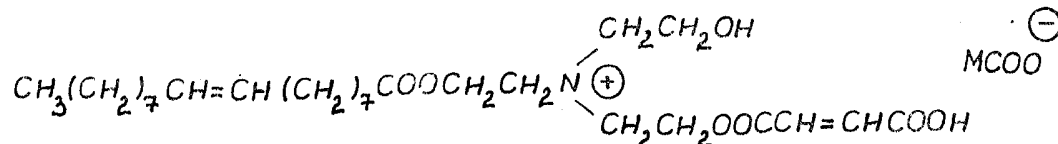
Príprava maleinátov esteramínov

Do banky sa predložilo 100 g esteramínu, maleinanhydrid a adícia sa uskutočňovala v tavenine pri 110 °C po dobu 2 hod. Množstvo maleinanhydridu a vlastností maleinátov sú uvedené v tabuľke 1.

TABUĽKA 1

Maleinanhydrid (g)	Číslo kyslosti (mg KOH/g)	Viskozita (mPa . s/20 °C)	Teplota topenia (°C)
23,7	107	5108	—
47,4	178	—	53 až 55

Príprava kationických solí



Soli sa pripravili zhomogenizovaním 10 g maleinátu esteramínu o číse kyslosti 103 mg KOH/g s príslušnou kyselinou pri 35 °C a 5 g príslušnej soli sa rozpustili vo vode

a doplnilo vodou na objem 500 ml. Množstvo kyseliny, index lomu solí a vplyv roztokov solí na zníženie povrchového napätia vody je uvedený v tabuľke 2.

TABUĽKA 2

M	Kyselina	Navážka (g)	n_D^{20}	Povrchové napätie (mN · m ⁻¹)
H	mravčia	0,9	1,4794	43
CH ₃	octová	1,2	1,4748	35
C ₂ H ₅	propiónová	1,4	1,4728	34

Príklad 2

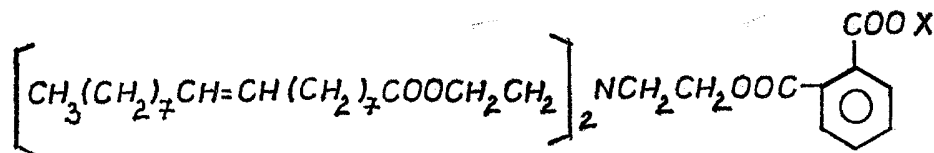
Príprava ftalátu diesteramínu

Príprava diesteramínu

Do banky sa predložilo 200 g trietanolamínu, ktorý sa vyhrial na 170 °C. Z oddeľovacieho lievika sa pridalo 757 g kyseliny olejovej. Kondenzácia sa uskutočňovala postupom podľa príkladu 1. Diesteramín má pri 20 °C viskozitu 107 mPa · s.

Do banky sa predložilo 200 g diesteramínu, 43,7 g ftalanhydridu a adícia sa uskutočňovala v tavenine pri teplote 125 °C po dobu 1,5 hod. Pripravený ftalát má č. kyslosti 69 mg KOH/g a viskozitu pri 20 °C 13 544 mPa · s.

Príprava anionických solí



Soli sa pripravili neutralizáciou 10 g ftalátu diesteramínu s príslušnou zásadou. V prípade tuhých hydroxidov sodného a draselného sa tieto použili vo forme 50 % vodných roztokov. Použitá zásada, jej množ-

stvo a vplyv solí na zníženie povrchového napätia vody sú uvedené v tabuľke 3. Vodné roztoky solí sa pripravili rozpustením 5 g soli vo vode, ktorá sa doplnila vodou na objem 500 ml.

TABUĽKA 3

Zásada	Navážka (g)	n_D^{20}	Povrchové napätie (mN · m ⁻¹)
hydroxid amónny (26 %)	1,80	1,4743	42
hydroxid sodný (50 %)	1,00	1,4828	35
hydroxid draselný (50 %)	1,50	1,4803	34
monoetanolamín	0,80	1,4931	35
diethanolamín	1,30	1,4930	35
triethanolamín	1,90	1,4933	35

Príklad 3

Do banky sa predložilo 275 g trietanolamínu a 500 g technickej zmesi mastných kyselín o zložení uvedenom v tabuľke 4.

TABUĽKA 4

Kyselina	(%)
stearová	52,4
palmitová	42,3
laurová	1,9
arachová	0,7
kaprylová	0,1
pentadekánová	0,3
heptadekánová	1,7
kaprénová	0,3
neidentifikované	0,3

Kondenzácia sa uskutočňovala postupom podľa príkladu 1. Po dosiahnutí čísla kyslosti 1,8 mg KOH/g sa k tavenine pri 110° Celsia pridalo 175 g maleinanhydridu a adícia sa uskutočnila dosiahnutím čísla kyslosti 125 mg KOH/g. Pripravená technická zmes maleinátov esteramínov má vzhľad voskovitej hmoty o teplote topenia 42 až 43° Celsia.

Príklad 4

Do banky sa predložilo 106 g trietanolamínu, ktorý sa vyhrial na 170 °C. Z odde-

lovacieho lievika sa pomaly, podľa rýchlosti uvoľňovania vody pridávalo 200 g technickej zmesi kvapalných mastných kyselín o zložení uvedenom v tabuľke 5.

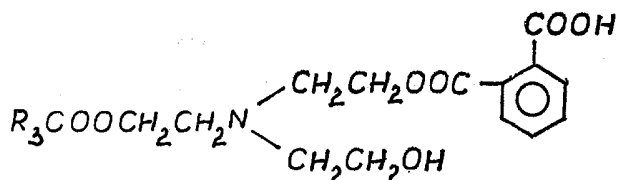
TABUĽKA 5

Kyselina	(%)
olejová	83,4
linolová	10,4
linolénová	3,6
stearová	1,2
neidentifikované	1,4

Kondenzácia sa uskutočňovala postupom podľa príkladu 1. Pri 100 °C sa k tavenine pridalo 210 g ftalanhydridu a po jeho rozpustení sa teplota zvýšila na 130 °C a na tejto sa udržiavala 2 hod. Pripravená technická zmes ftalátov esteramínov má teplotu topenia 80 až 82 °C a číslo kyslosti 161 mg KOH/g.

Príklad 5

Postupom podľa príkladu 1 sa pripravili reakciou trietanolamínu s mastnými kyselinami príslušné N-bis(2-hydroxyethyl)aminoestery mastných kyselín (HEMK). Do banky sa predložilo 100 g HEMK, ftalanhydrid a adícia sa uskutočňovala pri 125 °C 2 hod. Množstvá ftalanhydridu a vlastnosti jednotlivých ftalátov štruktúrneho vzorca



kde

R₃ je zvyšok použitej mastnej kyseliny sú uvedené v tabuľke 6.

TABUĽKA 6

HEMK	Ftalanhydrid (g)	Číslo kyslosti (mg KOH/g)	Teplota topenia (°C)
stearovej	35,6	100,1	51
palmitovej	38,2	106,0	43
myristovej	41,2	113,1	36
laurovej	44,7	118,2	27

Príklad 6

Z esteramínu podľa príkladu 3 sa odlial valec, ktorý sa použil na mazanie skleného hedvábu z E-skla o priemere $6\text{ }\mu\text{m}$. 34 tex pri tkaní na pneumatickom tkáčskom stave. Rovnakým spôsobom sa vyhodnotil aj parafín, ktorý sa bežne používa na mazanie pri tkaní. Pri použití esteramínu sa dosiahlo vyššieho užitočného výkonu oproti parafínu o 6 až 10 %.

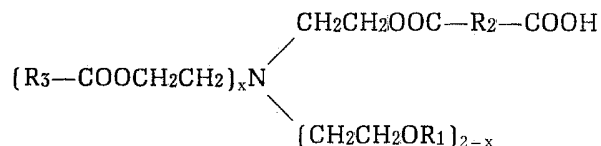
Príklad 7

Roztavením a zhomogenizovaním N-bis-[2-hydroxyetyl]aminoetylesteru kyseliny

stearovej s kyselinou octovou v hmotnostnom pomere 2 : 1 sa pripravila pasta, ktorá sa použila vo forme 1 % vodného roztoku na úpravu skleneného vlákna priamo po výstupe z Pt piecky. Rovnakým spôsobom sa vyhodnotila pasta, zložená z 50 % esteramínu a 50 % ftalátu esteramínu podľa príkladu 5 na báze kyseliny stearovej. Migračný koeficient, ktorý udáva pomer obsahu mazadla na vonkajšej strane cievky a vo vnútri cievky je v prípade samotného esteramínu 1,8 a za použitia prídavku ftalátu esteramínu sa znížil na minimum 1,2. Týmto spôsobom sa dosiahne rovnomerné pokrytie vlákien mazadlom, čo sa kladne prejavuje pri rôznych textilných operáciách.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Amfotérne esteramíny na báze mastných kyselín obecného vzorca



kde

x je celé číslo 1 alebo 2,

R₁ je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre $-\text{OC}-\text{R}_2-\text{COOH}$,

R₂ je dvojitá skupina 1,2-fenylén alebo vinylén,

R₃ je alkylový alebo alkenylový zbytok s 8 až 18 atómami uhlíka, a ich soli so zásadami ako soli sodné, draselné, amónne a kvartérne amóniové s mono-, di-, tri[2-hydroxyetyl]amínom alebo s kyselinami ako kyselina mravčia, octová, propiónová.