



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

211163

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 06 05 80
(21) (PV 3133-80)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/10

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 02 84

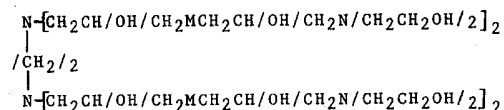
(75)

Autor vynálezu

FLOROVICH STANISLAV ing., FORRÓ JURAJ, MARTIŠOVIČ JOZEF ing., TRNAVA

(54) Telechelické rozvetvené kopolyaminohydroxyéterové živice

Vynález popisuje nové živice a ich adičné soli vo vode rozpustnými kyselinami, vhodné na povrchovú úpravu sklenených vlákien. Pripravu týchto živíc možno uskutočniť tak, že sa pôsobí dietanolamínom alebo diizopropanolamínom na epoxidové živice na báze dianu pri teplote 50 až 150 °C v prostredí riedidiel v molárnom pomere 1:1. Takto pripravené adukty sa podrobujú reakcii s alifatickými polyamínmi napr.: etyléndiamín, dietyléntriámín. Príkladom týchto živíc je zlúčenina štruktúrneho vzorca



Neutralizáciou s vo vode rozpustnými kyselinami, či už minerálnymi alebo organickými je možné živice previesť na príslušné adičné soli, čo umožňuje ich aplikovať vo forme vodných roztokov alebo emulzií pri príprave lubrikačných kompozícií.

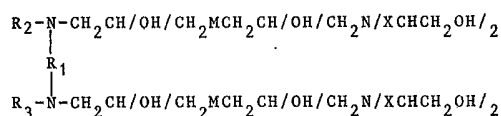
Vynález sa týka nových telechelických rozvetvených kopolyaminohydroxyéterových živíc a ich adičných solí.

S vývojom výroby vystužených plastov a kaučukov na báze sklenených vlákien je späť aj vývoj povrchovej úpravy vlákien. Neustále sa rozširujúce aplikačné použitie sklenených vlákien a nové technológie ich textilného spracovania sa odzrkadlilo aj v rozmanitých požiadavkách kladejších na filmtvorné látky, ktoré tvoria podstatnú časť lubrikačných kompozícií.

Z hľadiska zjednodušenia týchto kompozícií sú snahy pripravovať a používať polyméry, ktoré plnia viacej funkcií, napr. je výhodné, ak filmtvorná látka má vysokú afinitu k skleneným vláknam, antistatické vlastnosti, chráni vlákna voči abrázii a udeľuje im požadované technologické vlastnosti so zreteľom ich aplikačného použitia. Z dôvodu, že pri sušení cievk dochádza k tzv. migrácii lubrikácie, ktorá má za následok vytvorenie nerovnomerného povlaku v dôsledku čoho sa zhoršujú textilné vlastnosti sklenených vlákien, požaduje sa aby filmtvorné látky čo najmenej podliehali tomuto procesu.

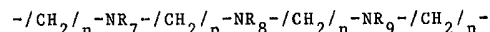
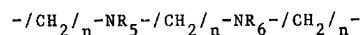
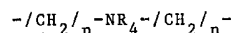
Z týchto príčin našli široké uplatnenie rôzne kationické adukty alebo polyadukty na báze epoxidových živíc s rôznymi amínmi a polyaminoamidmi v dôsledku ich zvýšenej afinity k anionickému povrchu sklenených vlákien. Pri aplikačnom výskume bolo zistené, že týmto požiadavkám, t. j. minimálnej migrácii vyhovujú telechelické rozvetvené polyméry schopné vytvárať vodíkové väzby s vodou, s povrchom skla a medzi sebou za vzniku gélovej štruktúry.

Vynález popisuje nové telechelické kopolyaminohydroxyéterové živice obecného vzorca



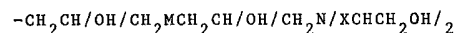
kde

R_1 je zbytok o štruktúre

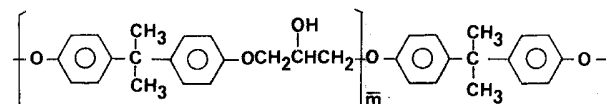


alebo alkylénový či izoalkylénový zbytok s 2 až 6 atómami uhlíka,

$R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ je atóm vodíka, pričom platí, že aspoň jeden zo substituentov znamená zbytok o štruktúre



M je zbytok o štruktúre



X je atóm vodíka alebo metyl

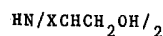
n je 2 alebo 3

$\bar{m}$ je 0 až 2

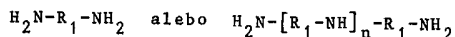
a ich adičné soli s vo vode rozpustnými kyselinami.

Základný štruktúrny skelet týchto nových živíc je vytvorený z epoxidových živíc pripravovaných alkalickou kondenzáciou 2,2-bis(4-hydroxifenyl)propanu/dianu/ s epichlórhydrínom.

Prípravu živíc podľa vynálezu možno previesť nasledovným postupom. Reakciou epoxidovej živice s alkanolamínom obecného vzorca



t. j. za použitia dietanolamínu alebo diizopropanolamínu sa pripraví monoepoxid. Pomer reaktantov sa riadi stechiometriou reakcie a adíciu je možné uskutočňovať v prítomnosti rozpúšťadla s výhodou vo vode rozpustného ako dioxan, diacetónalkohol, acetón, etylalkohol, izopropylalkohol, etylénglykolmonoetyléter a pod. pri teplote 50 až 150 °C. Takto pripravené monoepoxydy sa podrobia reakcii s alifatickými polyamínmi obecných vzorcov:



príkladom ktorých je etyléndiamín až hexametyléndiamín, dietyléntriámín, trietyléntetramín, tetraetylénpentamín, dipropyléntriámín a ich technické zmesi v molárnom pomere monoepoxid : polyamín rovnajúcom sa 3 až 7:1. Prípravu adičných solí vo vode rozpustných kyselín, či už minerálnych alebo organických možno uskutočniť jednoduchým zmiešaním roztoku živice s kyselinou buď tesne po ukončení syntézy alebo pred ich aplikačným použitím.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov, v ktorých zloženie je uvádzané v hmotnostných %. Stanovenie viskozity sa robilo pri teplote 20 °C podľa ČSN 67 3014. Stanovenie farby podľa ČSN 67 3011, metóda B. Stanovenie teploty topenia mikrometódou za použitia prístroja "Boëtius". Molárny pomer udáva pomer monoepoxidu : polyamínu.

P r í k l a d 1

Do sklenenej banky s miešadlom, spätným chladičom, kontaktným teplomerom a oddeľovacím lievikom sa predložilo 1 000 g epoxidovej živice na báze dianu a epichlórhydrínu s priemernou molekulovou hmotnosťou 380 a 1 276 g etylalkoholu. Z oddeľovacieho lievika sa pomaly pridalo 276 g dietanolamínu a násada sa zahrievala pri miernom refluxe 1,5 hodiny. K 200 g roztoku monoepoxidu sa pridal 50 % roztok polyamínu v etylalkohole a násada sa zahrievala pri teplote refluxu 2 hodiny. Navážky roztokov polyamínov a vlastností živíc sú uvedené v tabuľke I.

P r í k l a d 2

Do aparatury popísanej v príklade 1 sa predložilo 100 g epoxidovej živice na báze dianu a epichlórhydrínu s priemernou molekulovou hmotnosťou 480, 122 g etylalkoholu a 22 g dietanolamínu. Násada sa zahrievala pri teplote refluxu 1,5 hodiny. Po tejto dobe sa pridalo 26,3 g 50 % roztoku tetraetylénpentamínu v etylalkohole /mól. pomer 3:1/ a násada sa udržiavala pri teplote refluxu 2 hodiny. Po klesnutí teploty na 50 °C sa živica zneutralizovala pridaním 29,3 g kyseliny octovej. Roztok živice má viskozitu 741 mPa . s, farbu 40 mg J₂ a teplotu topenia 70-73 °C.

P r í k l a d 3

Do aparatury popísanej v príklade 1 sa predložilo 100 g epoxidovej živice na báze dianu a epichlórhydrínu s priemernou molekulovou hmotnosťou 650, 116 g etylalkoholu a 16 g dietanolamínu. Násada sa zahrievala pri miernom refluxe 2 hodiny. Po tejto dobe sa pridalo 19,4 g 50 % roztoku tetraetylénpentamínu v etylalkohole /mól. pomer 3:1/ a násada sa udržiavala pri teplote refluxu 2 hodiny. Po klesnutí teploty na 50 °C sa živica zneutralizovala pridaním

21,5 g kyseliny octovej. Roztok živice má viskozitu 1 192 mPa . s, farbu 30 mg J₂ a teplotu topenia 83-86 °C.

P r í k l a d 4

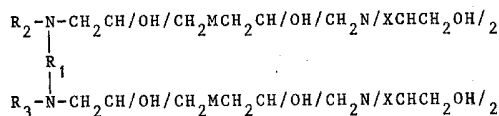
Do aparatury popísanej v príklade 1 sa predložilo 100 g epoxidovej živice na báze dianu a epichlórhydrínu s priemernou molekulovou hmotnosťou 380, 135 g etylalkoholu a 35 g diizopropanolamínu. Násada sa zahrievala pri teplote refluxu 1,5 hodiny. Po tejto dobe sa pridalo 17,2 g 50 % roztoku dipropyléntriamínu v etylalkohole /mól. pomer 4:1/ a násada sa udržiavala pri teplote refluxu 2 hodiny. Roztok živice má viskozitu 1 125 mPa . s, farbu 5 mg J₂ a teplotu topenia 80 až 83 °C.

T a b u l k a I

Polyamín	navážka /g/	mol. pomer	viskozita /mPa . s/	teplota topenia /°C/	farba /mg J ₂ /
dietyléntriamín	14,2	3:1	441	50-53	2
dietyléntriamín	10,6	4:1	764	65-68	2
dietyléntriamín	8,5	5:1	1 619	71-74	2
etyléndiamín	8,3	3:1	442	58-61	2
etyléndiamín	6,2	4:1	485	68-71	2
hexametyléndiamín	16,0	3:1	350	57-60	3
hexymetyléndiamín	12,0	4:1	442	67-70	3
tetraetylénpentamín	26,0	3:1	281	39-42	3
tetraetylénpentamín	19,6	4:1	480	56-59	3
tetraetylénpentamín	15,6	5:1	632	60-63	3
tetraetylénpentamín	13,0	6:1	677	65-68	3
tetraetylénpentamín	11,2	7:1	1 864	75-78	3
trietyléntetramín	20,0	3:1	308	48-51	3
trietyléntetramín	15,2	4:1	363	58-61	3
trietyléntetramín	12,0	5:1	421	63-66	3
trietyléntetramín	10,0	6:1	497	65-68	3

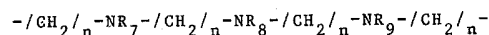
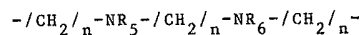
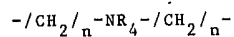
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Telechelické rozvetvené kopolyaminohydroxyéterové živice obecného vzorca



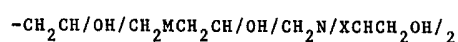
kde

R₁ je zbytok o štruktúre

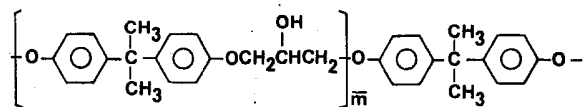


alebo alkylénový či izoalkylénový zbytok s 2 až 6 atómami uhlíka,

$R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ je atóm vodíka, pričom platí, že aspoň jeden zo substituentov znamená zbytok o štruktúre



M je zbytok o štruktúre



X je atóm vodíka alebo metyl

n je 2 alebo 3

$\bar{m}$ je 0 až 2

a ich adičné soli s vo vode rozpustnými kyselinami.