



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

220290
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 63/10

(22) Prihlásené 24 11 81

(21) {PV 8614-81}

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 15 02 86

[75]

Autor vynálezu

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

(54) Vysokomolekulárne kopolyaminohydroxyéterové živice

1

Vynález sa týka vysokomolekulárnych kopolyaminohydroxyéterových živíc a ich adičných solí s vo vode rozpustnými kyselinami.

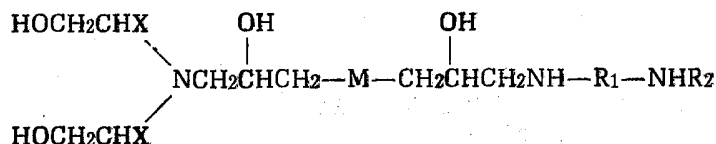
S neustálym rastom výroby stále nových, skleneným vláknom vystužených plastov a s vývojom technológií výroby laminátov je úzko spätý aj vývoj povrchových úprav sklenených vlákien a s ním spojený vývoj rôznych lubrikačných zložiek. Použitie priamych lubrikácií je známy spôsob úpravy sklenených vlákien, ktorý však prináša so sebou celý rad problémov s výberom a syntézou rôznych lubrikačných látok.

Významné uplatnenie v tomto obore ako filmotvorné látky s vysokou odolnosťou voči abrázií a dobrými klznými vlastnosťami našli kopolyaminohydroxyéterové živice, zvlášť na báze dialkanolamínov, alifatických

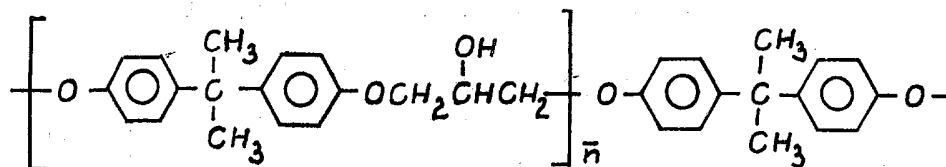
2

polyamínov a nízkomolekulárnych epoxidových živíc na báze diánu. Avšak aj tieto živice nemajú univerzálne použitie. Sú vhodné k úprave sklenených vlákien používaných k výrobe tkanín pre potreby elektropriemyslu, no nevhodné pre spracovanie vlákien k výrobe prepregov alebo technológiou striekania. Pri týchto postupoch sa vyžaduje zvýšená tuhosť a pružnosť prameňa sklenených vlákien, ktorá zlepšuje ich sekateľnosť pri rôznych technologických operáciách. Pri aplikačnom výskume sme zistili, že týmto náročným požiadavkám vyhovujú živice podľa vynálezu.

Vynález popisuje nové vysokomolekulárne kopolyaminohydroxyéterové živice obecného vzorca



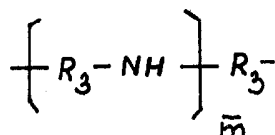
kde M je zbytok o štruktúre



X je atóm vodíku alebo metyl,

R₁ je alkylénový či izoalkylénový zbytok

s 2 až 6 atómami uhlíka alebo zbytok o štruktúre



R₂ je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre



R₃ je alkylénový zbytok s 2 alebo 3 atómami uhlíka,

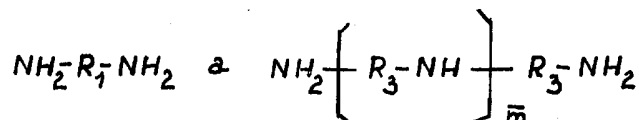
$\bar{n}$ je 3 až 13,

$\bar{m}$ je 1 až 3,

a ich adičné soli s vo vode rozpustnými kyselinami.

Základný štruktúrny skelet týchto živíc je vytvorený z epoxidových zbytkov na báze diánu a epichlórhýdrínu o priemernej molekulovej hmotnosti 1200 až 4100.

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



príkladom ktorých je etyldiamín až hexametyléndiamín, dietyléntriamín, dipropyléntriamín, trietyléntetramín, tetraetylén-pentamín v molárnom pomere monoepoxid : polyamín rovnajúcom sa 1 až 2 : 1. Polyamíny je možné používať nielen v čistej forme, ale aj vo forme technických produktov aminolýzy chlórovaných uhľovodíkov. Prípravu adičných solí vo vode rozpustných kyselín, či už minerálnych alebo organických je možno uskutočniť jednoduchým zmiešaním roztoku živice s kyselinou buď tesne po ukončení syntézy alebo pre ich aplikačným použitím.

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

t. j. za použitia dietanolamínu alebo diizopropanolamínu sa pripraví monoepoxid. Polymer reaktantov sa riadi stechiometriou reakcie a adíciu je výhodné viesť v prostredí vo vode rozpustného organického rozpúšťadla. Výhodné je použiť éteralkoholy s 3 až 5 atómami uhlíka ako etylénglykolmonoetyléter, etylénglykolmonometyléter, etylénglykolmono-n-propyléter, dioxán a pod. pri teplote 50 °C až pri bode varu rozpúšťadla. Takto pripravené monoepoxidy sa podrobujú reakciám s alifatickými polyamínami obecných vzorcov:

Príklad 1

Do sklenenej banky s miešadlom, spätným chladičom, kontaktným teplomerom a oddeľovacím lievikom sa predložilo 1500 g 50% roztoku epoxidovej živice na báze diánu a priemernej molekulovej hmotnosti 1500 v etylénglykolmonoetylétery (etylglykol). Z oddeľovacieho lievika pri teplote 50 °C sa pridalo 105 g 50% dietanolamínu v etylglykole a násada sa udržiavala pri miernom refluxe 1,5 hod. K 300 g roztoku monoepoxidu sa pridala polyamín a etylglykol v hmotnostnom pomere 1 : 1 a násada sa zahrievala pri teplote refluxu 2 hodiny. Navážky polyamínov a vlastností živíc sú uvedené v tabuľke I.

TABULKA I

Polyamín	Navážka (g)	Viskozita (mPa . s/20 °C)	Farba (mg J ₂)
etyléndiamín	5,7	3029	7
1,2-propyléndiamín	7,0	2980	7
1,6-hexametyléndiamín	11,0	2968	10

Stanovenie viskozity sa robilo podľa ČSN 67 3014 a určenia farby podľa ČSN 67 3011.

Príklad 2

Do banky sa pedložilo 300 g roztoku monoepoxidu pripraveného podľa príkladu 1 a 19 g 50 % roztoku technickej zmesi alifatic-etylglykole o zložení uvedenom v tabuľke II.

TABULKA II

Polyamín	(%)
etyléndiamín	14,2
dietyléntriámín	70,1
dipropyléntriámín	3,4
izoméne propyléndiamíny	6,6
izoméne butyléndiamíny	1,8
neidentifikovateľné polyamíny	3,9

Násada sa zahriala pri miernom refluxe 2 hodiny. Živica má viskozitu pri 20 °C 3099 bPa . s a farbu 10 mg J₂.

Príklad 3

Do banky sa predložilo 1000 g 50% roztoku epoxidovej živice na báze dianu o priemernej molekulovej hmotnosti 1200 v etylglykole. Z oddeľovacieho lievika sa pridalo 88 g 50 % dietanolamínu v etylglykole a násada sa udržiavala pri miernom refluxe 1,5 hod. K 300 g roztoku monoepoxidu sa pridal polyamín a etylglykol v hmotnostnom pomere 1:1 a násada sa zahrievala pri teplote refluxu 2 hodiny. Navážky polyamínov a vlastností živíc sú uvedené v tabuľke III.

TABULKA III.

Polyamín	Navážka (%)	Viskozita (mPa . s/20 °C)	Farba (mg J ₂)
etyléndiamín	3,5	2464	3
dietyléntriámín	5,9	2324	6
1,3-propyléndiamín	4,3	2360	5
1,6-hexametyléndiamín	6,7	2514	6
dipropyléntriámín	7,5	2305	6

Príklad 4

Násada:

200 g epoxidovej živice na báze dianu o priemernej molekulovej hmotnosti 3800,
7 g diizopropanolamínu,
7,7 g trietyléntetramínu,
215 g etylénglykolmono-n-butyléteru (butylglykol).

Do banky sa predložila živica a butylglykol. Po jej rozpustení sa pridal diizopropanolamín a násada sa zahrievala pri 120 °C 1,5 hodiny. Z oddeľovacieho lievika sa pridal trietyléntetramín a násada sa udržiavala na 130 °C 2 hodiny. Pripravená živica má viskozitu pri 20 °C 39 560 mPa . s a farbu 4 mg J₂.

Príklad 5

Násada:

200 g epoxidovej živice na báze dianu

o priemernej molekulovej hmotnosti 3800,
5,5 g dietanolamínu,
10 g tetraetylénpentamínu,
216 g butylglykolu.

Do banky sa predložila živica a butylglykol. Po jej rozpustení sa pridal dietanolamín a násada sa zahrievala pri 120 °C 1,5 hodiny. Z oddeľovacieho lievika sa pridal polyamín a násada sa udržiavala pri 130 °C 2 hodiny. Pripravená živica má viskozitu pri 20 °C 57 550 mPa . s a farbu 6 mg J₂.

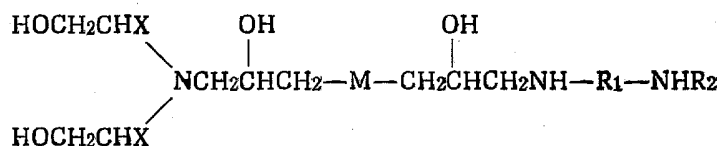
Príklad 6

Živica pripravená podľa príkladu 2, v množstve 30 g sa zmiešala s kyselinou a pridala do 500 ml vody. Navážky kyselín a vlastností roztokov sú uvedené v tabuľke IV.

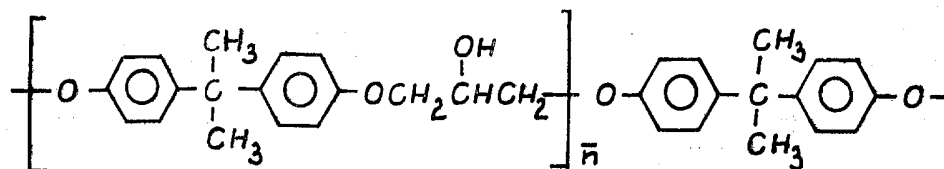
Navážka (g)

Kyselina	Navážka (g)	Vlastnosti roztoku
octová	1,7	opalescentný
mravčia (85 %)	1,5	opalescentný

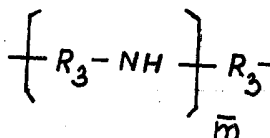
Vysokomolekulárne kopolyaminohydroxyéterové živice obecného vzorca



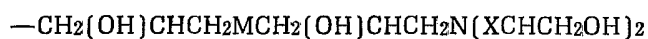
M je zbytok o štruktúre



s 2 až 6 atómy uhlíku alebo zbytok o
štruktúre



R_2 je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre



$\bar{m}$ je 1 až 3,
a ich adičné soli s vo vode rozpustnými ky-
selinami.