



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

204 408

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 07 12 78

(21) PV 8087-78

(51) Int. Cl. ³ C 08 G 59/14

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)

Autor vynálezu FORRÓ JURAJ, TRNAVA
FLOROVÍČ STANISLAV ing., TRNAVA
MIŠKOLCI ANTON prom. chem., TRNAVA
MARTIŠOVIČ JOZEF ing., TRNAVA

(54)

Kopolyaminohydroxyéterové živice

1

Predmetom vynálezu sú kopolyaminohydroxyéterové živice a ich adičné soli s minerálnymi kyselinami alebo organickými vo vode rozpustnými kyselinami.

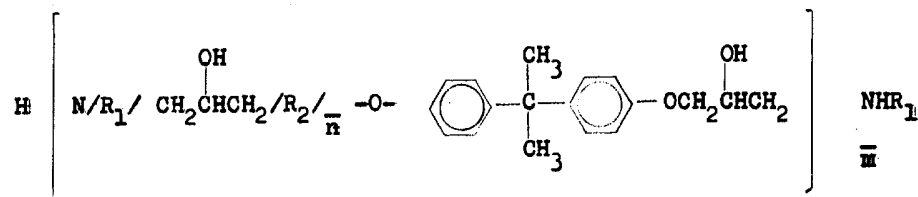
Živice sa používajú vo forme roztokov a emulzií na úpravu rôznych organických a anorganických vlákien. Široké a neustále sa rozširujúce aplikačné použitie týchto vláknitých materiálov, hlavne na báze sklenených vlákien si vynútilo upravovať a modifikovať vlastnosti živíc so zreteľom ich ďalšieho použitia.

CS patent č. 167 893 popisuje polymérne reakčné produkty pripravené reakciou alkylénpolyamíndihydrohalogenidu, dikyandiamidu, formaldehydu a epichlórhydrínu. CS patent č. 168 515 pripravuje polyadičné produkty z epoxidových živíc s najmenej dvomi epoxidovými skupinami reakciou s aminoamidmi. Na neutralizáciu používa minerálne a organické kyseliny. Použitie aminoamidy pripravuje napr. kondenzáciou kyseliny linolovej s dietyléntriamínom. SU patent č. 412 691 uvádza prípravu reakčných produktov epoxidových živíc s alifatickými amínmi a nasýtenými dikarboxylovými kyselinami. Prípravu vo vode rozpustnej živice reakciou epoxidovej s alifatickými monokarboxylovými kyselinami s 16 až 22 atómami uhlíka a neutralizáciou amoniakom, alebo alifatickými či cykloalifatickými amínmi popisuje SU patent č. 451 252. SU patent č. 460 632 uskutočňuje prípravu vo vode rozpustných polymérnych reakčných produktov polyamínov s epichlórhydrínmi. DE patent

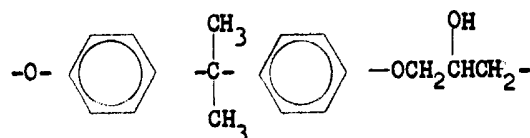
204 408

číslo 1 694 718 popisuje spôsob prípravy emulzií epoxidových živíc použitím reakčných produktov pripravených z epoxidových živíc a monoamínov. Spôsob prípravy polyaduktov z epoxidových živíc napr. s 1-amino-3-aminoetyl-3,5,5,-trimetyl-cyklohexanom popisuje prihláška DE č. 2 020 917. Všetky citované patenty riešia prípravu živíc za účelom ich použitia k úprave textilií, či už organických alebo anorganických, čo svedčí o dôležitosti, ktorá sa venuje tejto problematike.

Vynález popisuje nové kopolyaminohydroxyéterové živice obecného vzorca



kde R_1 je skupina $-\text{CHXCH}_2\text{OH}$ v ktorej X je H alebo $-\text{CH}_3$, R_2 je zbytok o štruktúre

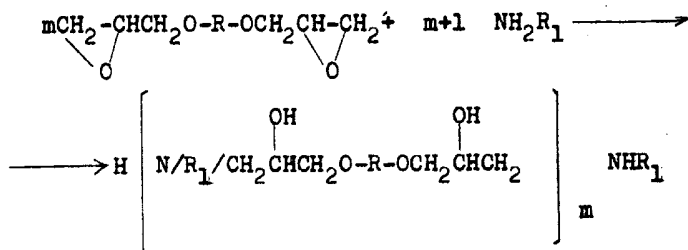


$\bar{n}$ je 0 až 2

$\bar{m}$ je 2 až 100

a ich adičné soli s minerálnymi kyselinami alebo organickými vo vode rozpustnými kyselinami.

Prípravu živíc možno previesť polyadíciou monoetanolamínu alebo monoizopropanolamínu s epoxidovými živicami na báze dianu a epichlórhydrínu podľa reačnej schémy:



kde R_1 má hore uvedený význam a R je zbytok bis-/4-oxyfenyl/-2,2 propanu. Aj keď teoreticky a prakticky je možné použiť monoalkanolamíny s väčším počtom atómov uhlíka, technický význam z pohľadu aplikácie živíc na úpravu sklenených vlákien majú uvedené dva alkanolamíny. V prípade použitia dialkanolamínov so sekundárnym amínom k adícii na epoxidové živice síce pripravíme vo vode rozpustné adukty po ich neutralizácii, ale tieto nedosahujú potrebné filmotvorné vlastnosti a slúžia skôr ako mazadlá. Podobne použitie aduktov monoalkanolamínov s epoxidovými živicami, ktoré obsahujú voľné epoxidové skupiny je nežiadúce, hlavne z dôvodu, že pri použití mazadiel a zmáčadiel kationického charak-

teru na báze mono a disubstituovaných amidov mastných kyselín alebo aminosilanov, dochádza k ich vytvrdeniu in situ pri tepelnom spracovaní sklenených vlákien. Živice podľa vynálezu majú potrebné filmotvorné vlastnosti, vyznačujú sa minimálnou migráciou a po prevedení na soli ich možno aplikovať vo forme vodných roztokov. Koloidné roztoky týchto živíc sa vyznačujú aj povrchovo aktívnymi vlastnosťami a i keď nie natolko výrazne ako klasické tenzidy, možno ich použiť ako emulgátory, hlavne pre epoxidové živice.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Príklad 1

Do 250 ml banky, opatrenej miešadlom, kontaktným teplomerom a spätných chladičov sa vložilo 73 g monoetanolamínu a 115 g epoxidovej živice na báze dianu a epichlórhydrínu o obsahu 0,51 epoxykv./100 g rozpustenej v 120 g chloroformu. Násada sa vyhriala na teplotu refluxu, na ktorej sa udržiavala 3 h. Po ochladení sa extrahovala vodou do neutrálnej reakcie a oddestilovalo sa rozpúšťadlo za atmosferického tlaku. Týmto spôsobom pripravená kopolyaminohydroxyéterová živica $\bar{n}=0,1$ a $\bar{m}=6$ má amínové číslo 148,5 mg KOH/g a teplotu topenia 50 až 53 °C. Živicu je výhodné rozpustiť vo vode rozpustnom rozpúšťadle napr. acetóne. Po pridaní takéhoto roztoku do vody s pH - 3 až 5 vznikne číry roztok. Sol' možno pripraviť aj priamym zmiešaním živice s kyselinou, ktorá sa neobmedzene rozpúšťa vo vode.

Príklad 2

Do aparatury, popísanej v príklade 1 sa vložilo 25 g monoetanolamínu a 180 g epoxidovej živice na báze dianu a epichlórhydrínu o obsahu 0,21 epoxykv./100 g rozpustenej v 180 g chloroformu. Reakčná zmes sa zahrieva pri miernom refluxe 4 hod. Po premytí vodou do neutrálnej reakcie a oddestilovaní rozpúšťadla sa získala živica s amínovým číslom 71,5 mg KOH/g $\bar{n} = 2$; $\bar{m} = 3,6$ s teplotou topenia 85 až 88 °C. Živica sa rozpustila na 50 % roztok v dioxáne, ktorý po pridaní do vody s pH = 3,5 za použitia kyseliny octovej dáva číre roztoky, slabo opaleskujúce.

Príklad 3

Do aparatury popísanej v príklade 1 sa vložilo 46 g monizopropanolamínu a 114 g epoxidovej živice na báze dianu a epichlórhydrínu o obsahu 0,51 epoxykv./100 g rozpustenej v 114 g chloroformu. Násada sa zahrieva pri miernom refluxe 3 hod. Po premytí vodou do neutrálnej reakcie a oddestilovaní rozpúšťadla sa získala živica s amínovým číslom 140 mg KOH/g $\bar{n} = 0,1$; $\bar{m} = 6,5$ o teplote topenia 83 až 86 °C. Živica sa rozpustila v acetóne na 50 % roztok, ktorej pH = 3,5 za použitia kyseliny mravčej dáva číre roztoky.

Príklad 4

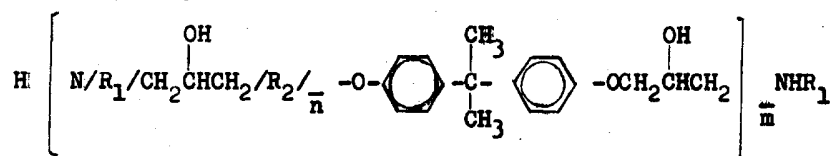
Do aparatury, popísanej v príklade 1, navyše opatrenej oddeľovacím lievokom sa vložil monoetanolamín 74 g a 74 g chloroform. Z oddeľovacieho lievika sa pomaly pri teplote 70 až 71 °C behom 1,5 h pridávalo 114 g epoxidovej živice na báze dianu a epichlórhydrínu o obsahu 0,51 epoxykv./100 g rozpustenej v 74 g chloroformu. Po pridaní živice sa ná sada ešte zohrievala 1,5 h, po ochladení premyla vodou do neutrálnej reakcie a za vákua oddesti-lovalo rozpúšťadlo. Pripravená kopolyaminohydroxyéterová živica má amínové číslo 179 mg KOH/g $\bar{n} = 0,1$; $\bar{m} = 2,1$ a teplotu topenia 47 až 49 °C. Živica sa rozpustila v dioxéne na 50 % roztok, ktorý pod miešadlom sa pridal do vody o pH = 4 za použitia kyseliny fosforečnej. Vzniknuté číre roztoky sú stabilné a ich zmena nebola pozorovaná ani po 2 mesiacoch stánia.

Príklad 5

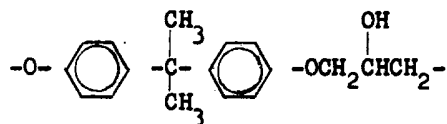
Príprava sa prevádzala v aparatúre popísanej v príklade 4 za použitia tej istej epoxidovej živice, s tým rozdielom, že v živici sa pomaly pridával monoetanolamín. V banke sa rozpusti-lo 190 g živice v 200 g chloroformu. Pomaly behom 1 hod. pri 70 °C sa pridalo 30 g mono-etanolamínu. Ná sada sa zriedila pridaním 100 g chloroformu a potom sa ešte pridalo 60 g monoetanolamínu behom 1 h. Po pridaní sa ná sada zohrievala 1 h /70 °C/. Po ochladení sa premyla vodou do neutrálnej reakcie a oddesti-lovalo sa rozpúšťadlo. Kopolyaminohydroxy-éterová živica má amínové číslo 130 mg KOH/g $\bar{n} = 0,1$; $\bar{m} = 100$ / a teplotu topenia 82 až 85 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Kopolyaminohydroxyéterové živice obecného vzorca



kde R_1 je skupina $-CHXCH_2OH$ v ktorej X je $-H$ alebo $-CH_3$, R_2 je zbytok o štruktúre



$\bar{n}$ je 0 až 2

$\bar{m}$ je 2 až 100

a ich adičné soli s minerálnymi kyselinami alebo organickými vo vode rozpustnými kyselinami.

2. Kopolyaminohydroxyéterové živice obecného vzorca uvedeného v bode 1, v ktorom R_1 znamená $-CH_2CH_2OH$ a $\bar{m}$ je 3 až 6.