FI0001073388

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 107338 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 13.07.2001

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
C08G 73/00, B65B 31/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 914619

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 02.10.1991

(24) Alkupäivä - Löpdag 02.10.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 04.04.1992

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

03.10.1990 US 592097 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Silvis,H. Graig, 1908 Candlestick, Midland, MI 48640, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •White,Jerry E., 404 Heathermoor, Midland, MI 48640, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

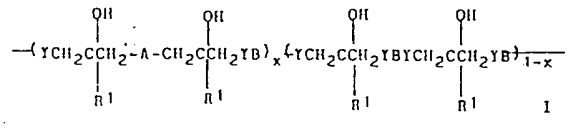
Hydroksyylifunktionalisoitu muovattava termoplastinen polyeetteriamiini, menetelmä sen valmistamiseksi ja pakkausmenetelmä
Hydroxylfunktionaliserad formbar termoplastisk polyeteramin förfarande för dess framställning och förpackningsmetod

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

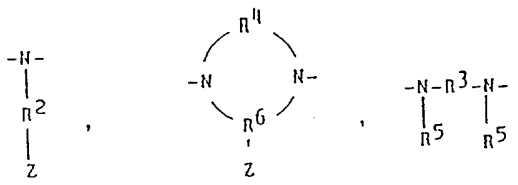
EP A 327038 (C 08G 59/50), EP A 249263 (C 08G 59/00), US A 3554956 (C 08g 51/44), US A 4308085 (C 08G 59/50)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee normaalisti kiinteää, muovattavaa termoplastista polyeetteriamiinia, jossa on toistuvia yksiköitä, joilla on kaava

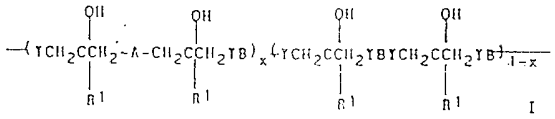


jossa A on amidoamiiniosa, jolla on kaava



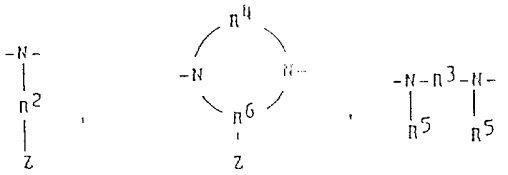
joissa R^2 on C_2-C_{10}-hydrokarbyleeni tai substituoitu hydrokarbyleeni; R^3 on C_1-C_{10}-hydrokarbyyli tai substituoitu hydrokarbyyli; R^4 on C_2-C_{10}-alkyleeni tai substituoitu C_2-C_{10}-alkyleeni; R^5 on C_1-C_{10}-hydrokarbyyli tai substituoitu C_1-C_{10}-hydrokarbyyli edellyttäen, että ainakin yksi R^5 sisältää amido-osan; R^6 on C_2-C_{10}-trivalenttinen alifaattinen hiilivety; ja Z on C_1-C_{10}-hydrokarbyyliamido; B on divalenttinen aromaattinen osa; Y on divalenttinen happi tai rikki; R^1 on vety tai mahdollisesti substituoitu monovalenttinen hiilivety. Keksintö koskee myös menetelmää tällaisten polyeetteriamiinien valmistamiseksi.

Uppfinningen avser en i normala fall fast, formbar termoplastisk polyeteramin, vilken har återkommande enheter med formeln



I

vari A är en amidoamindel med formeln



i vilka R^2 är C_2-C_{10}-hydrokarbylen eller substituerad hydrokarbylen; R^3 är C_1-C_{10}-hydrokarbyl eller substituerad hydrokarbyl; R^4 är C_2-C_{10}-alkylen eller substituerad C_2-C_{10}-alkylen; R^5 är C_1-C_{10}-hydrokarbyl eller substituerad C_1-C_{10}-hydrokarbyl under förutsättning, att åtminstone ett R^5 innehåller en amidodel; R^6 är C_2-C_{10}-trivalent alifatiskt kolväte; och Z är C_1-C_{10}-hydrokarbylamido; B är en divalent aromatisk del; Y är diavalent syre eller svavel; R^1 är väte eller eventuellt substituerat monovalent kolväte. Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av sådana polyeteraminer.

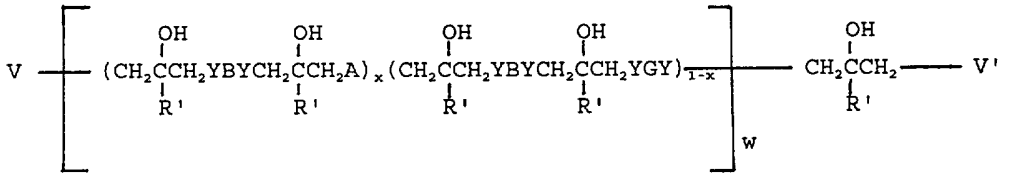
Hydroksyylifunktionalisoitu muovattava termoplastinen polyeetteriamiini, menetelmä sen valmistamiseksi ja pakkausmenetelmä

Tämä keksintö kohdistuu termoplastisiin polyeetteireihin, joissa on vapaita hydroksyyliosia ja menetelmiin niiden käyttämiseksi läpäisynestoartikkeleina happiherkkien materiaalien suojaamiseksi.

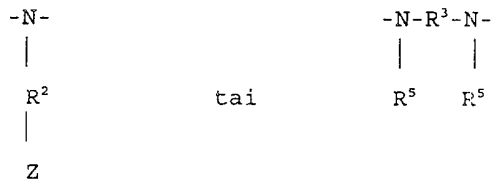
Hydroksifenoksieetteripolymeerit ovat tunnetusti käyttökelpoisia valmistettaessa artikkeleita, joilla on läpäisynesto-ominaisuuksia. Ks. esimerkiksi Reinking et al, J.Poly.Sci., Vol. 7, s. 2135 - 2144, s. 2145 - 2152 ja s. 2153 - 2160 (1963) ja Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, s. 111 - 122. Tällaisilla polymeereilla on yleensä vain kohtuullinen hapen läpäisynestävyys, so. niillä on yleensä hapenläpäisynopeudet 2 - 75 cm^3-mil/100 in^2-atm-day .

Koska aiemmin tunnetuilla polymeereilla, joissa on vapaita hydroksyyli- ja fenoksieetteriosia, on rajoitetut läpäisynesto-ominaisuudet, olisi erittäin toivottavaa tarjota polymeeri, jolla on hapelle korkea läpäisynesto (so. hapenläpäisynopeus pienempi kuin 5 cm^3-mil/100 in^2-atm-day). Polymeerit, jotka omaavat näin suuren läpäisynestävyyden sekä kuivissa että kosteissa ympäristöissä, olisivat erityisen toivottavia.

Keksinnön kohteena on muovattava termoplastinen polyeetteriamiini, jolle on tunnusomaista, että se sisältää toistuvia yksiköitä, joilla on kaava:



jossa kukin A on itsenäisesti piperatsiini, substituoitu piperatsiini tai ryhmä, jolla on kaava:



joissa

R^2 on C_7-C_{10}-hydrokarbyleeni tai substituoitu C_1-C_{10}-hydrokarbyleeni, jolloin substituentti/substituentit on valittu ryhmästä alkyyli, alkoksi, hydroksimetyyli, alkyyliamido, hydroksifenyyli ja alkoksifenyyli, ja Z on C_1-C_{10}-hydrokarbyyliamido,

R^3 on C_1-C_{10}-hydrokarbyleeni tai substituoitu hydrokarbyleeni;

kukin R^5 on itsenäisesti C_1-C_{10}-alkyyli, substituoitu C_1-C_{10}-alkyyli, fenyyli tai substituoitu fenyyli, joissa substituentit ovat hydroksi-, hydroksimetyyli- tai alkyyliamidoryhmiä;

kukin G ja B on itsenäisesti divalenttinen aromaattinen ryhmä;

kukin Y on itsenäisesti divalenttinen happi tai rikki;

R^1 on vety, monovalenttinen hiilivety tai substituoitu monovalenttinen hiilivety;

kukin V ja V' on itsenäisesti sekundäärinen tai tertiäärinen amiini;

w on kokonaisluku 10 - 400; ja

x on luku, joka on riittävän korkea, niin että polyeetteriamiinin hapen läpäisevyys on vähemmän kuin 5 c.c-mil/100 in^2-atm (O_2)/päivä [(2,25 x 10^7cc.mm/ (m^2.s.kPa)].

Esillä oleva keksintö kohdistuu myös menetelmään käyttää normaalisti kiinteää, muovattavaa, termoplastista, hydroksifunktionaalista polyeetteriamiinia happiherkkien materiaalien pakkaamiseen tarjoten siten hapen läpäisynestävyyttä mainitun materiaalin suojaamiseksi ympäristön hapelta.

"Normaalisti kiinteä" tarkoittaa, että polymeeri on kiinteä ympäristön lämpötiloissa, esim. 15 - 35 °C:ssa.

Yllättäen, A-komponentin läsnäolo polyeetteriamiinissa johtaa polymeeriin, jolla on termoplastista ominaisuutta ja kasvanut läpäisynesto hapelle sekä kuivissa että kosteissa ympäristöissä. Polyeetteriamiinia voidaan suulakepuristaa, muovata tai työstää muilla kuumamuovaustavoilla erilaisten läpäisynestoartikkelien muodostamiseksi.

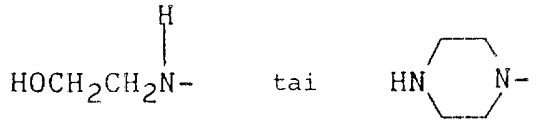
Tämän keksinnön tarkoituksia varten "hydrokarbyyli" on monovalenttinen hiilivety kuten alkyyli, sykloalkyyli, aralkyyli tai aryyli ja "hydrokarbyleeni" on divalenttinen hiilivety kuten alkyleeni, sykloalkyleeni, aralkyleeni ja aryleeni.

Lisäksi tämä keksintö kohdistuu artikkeleihin kuten kalvot, säkit ja putket sekä itsekantavat säiliöt, jotka sopivat happiherkkien materiaalien, kuten ruoka-aineiden ja lääkkeiden pakkaamiseen, ja jotka artikkelit on valmistettu polyeetteriamiinista. Nämä artikkelit voivat olla muovatun säiliön, läpäisemättömän kalvon tai päällysteen tai laminaatin tai koekstrudoidun säiliön sisä- tai ulkokerroksena.

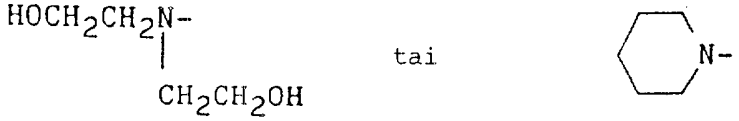
Vielä lisäksi tämä keksintö kohdistuu reaktiiviseen ekstruusioprosessiin hydroksifunktionaalisen polyeetteriamiinin valmistamiseksi, mikä käsittää dihydrisen fenolin diglysidyylieetterin saattamisen kosketuksiin amiinin kanssa, jolla amiinilla on vain kaksi vetyä, sopivissa olosuhteissa polyeetteriamiinin muodostamiseksi.

Keksinnön edullisissa suoritusmuodoissa R^1 on C_1-C_{10}-alkyyli tai substituoitu C_1-C_{10}-alkyyli, tai fenyyli tai substituoitu fenyyli, joissa substituentti tai substituentit ovat hydroksimetyyli, alkyyliamido, alkoksi, halogeeni, syaani, amino, sisältäen alkyyliaminon ja dialkyyliaminon, aryylioksi, alkyylikarbonyyli ja aryylikarbonyyli, hydroksimetyylin ja alkyyliamidon ollessa edullisimmat; ja R^2 on C_1-C_{10}-alkyleeni tai substituoitu C_1-C_{10}-

alkyleeni. Symbolin R^2 substituenteista edullisimpia ovat etyyli ja p-ksylyyli; symbolin R^5 substituenteista edullisimpia ovat hydroksimetyyli ja alkyyliamido. Jokainen B on itsenäisesti karbonyylidifenyleeni, m-fenyleeni, p-fenyleeni, sulfonyylidifenyleeni, p-fenyleeni, isopropylideeni-difenyleeni, bifenyleeni, bifenyleenioksidi, metyleenidifenyleeni, bifenyleenisulfidi, naftyleeni, bifenyleenisyaanimetaani, 3,3'-dialkyylidifenyleeni-isopropylideeni, 3,3',4,4'-tetra-alkyylidifenyleeni-isopropylideeni tai muiden mainittujen divalenttisten aromaattisten osien vastaava alkyylisubstituoitu johdannainen, joissa substituentti tai substituentit ovat monovalenttisia osia, jotka ovat inerttejä reaktioissa, joita käytetään polyeetteriamiinin valmistamiseksi; R^2 on edullisesti C_1-C_{10}-alkyleeni, kuten metyleeni, etyleeni, propyleeni, butyleeni ja pentyleeni; R^5 on hydroksialkyyli kuten hydroksietyyli ja alkyyyliamidoalkyleeni kuten N-metyyliamidoetyleeni; Z on C_1-C_5-alkyyliamido kuten metyyliamido; B on isopropylideenidifenyleeni tai bifenyleeni. Edullisimmissa polyeetteriamiineissa x on 0,5 - 1, w on luku välillä 10 - 400 ja jokainen V ja V' ovat itsenäisesti sekundaarinen amiini, kuten



tai tertiaarinen amiini, kuten



Tässä keksinnössä käytetyt polyeetteriamiinit on sopivasti valmistettu saattamalla kosketuksiin dihydrisen fenolin yksi tai useampia diglysidyylieettereitä amiinin kanssa, jolla amiinilla on kaksi amiinivetyä ja jolla on kaava AH_2, jossa A on edellä määritelty, olosuhteissa, jot-

ka ovat riittävät aikaansaamaan amiiniosien reaktion epoksiosien kanssa amiinisidoksia, eetterisidoksia ja vapaita hydroksyyliosia sisältävän polymeerirungon muodostamiseksi. Keksinnön toisen näkökohdan edullisemmissa suoritusmuodoissa polyeetteriamiinilla on myös vapaita amidoosia. Tavanomaisesti käytettyjä olosuhteita diglysidyylieetterien reaktiossa amiinien kanssa amiinisidosten ja vapaiden hydroksyyliryhmien muodostamiseksi käytetään sopivasti valmistettaessa tämän keksinnön mukaisia hartseja. Esimerkkejä sellaisista sopivista olosuhteista on nähtävissä US-patenttijulkaisussa 3 317 471. Kuitenkin yleensä polymeerien, sisältäen myös kopolymeerit, valmistusprosessi suoritetaan niin, että reagoimattomien epoksiryhmien määrä lopullisessa polyeetterissä on minimoitu. Minimoimalla epoksiryhmien määrä polyeetteriamiinissa voidaan säilyttää polyeetteriamiinin välttämätön termoplastinen luonne. Edullisia olosuhteita sellaisten hartsien valmistamiseksi on nähtävissä seuraavissa suoritusesimerkeissä.

Kopolymeerien (so. joissa x on edellä mainituissa kaavoissa pienempi kuin yksi) valmistuksessa dihydristä fenolia käytetään amiinin lisäksi. Sellaisissa kopolymeroinneissa, joissa on mahdollista viedä diglysidyylieetterin (eetterien), amiinin (amiinien) ja dihydrisen fenolin (fenolien) seos koplymerointiolosuhteisiin, on joskus toivottavaa käyttää vaiheittaista lisäysmenettelyä, jossa dihydrinen fenoli lisätään ennen kuin amiini on johdettu tai sen jälkeen kun oleellisesti kaikki amiini on reagoinut diglysidyylieetterin kanssa. Kopolymeerien valmistuksessa, jossa dihydrisen fenolin reaktio diglysidyylieetterin kanssa on toivottavaa, käytetään sellaisten reaktioiden edistämiseksi olosuhteita, joita on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 647 648.

Dihydristen fenolien diglysidyylieetterit ovat edullisesti bisfenoliketonin (kutsuttuna joskus bisfenoli K:ksi), bisfenolisulfonin, resorsinolin, hydrokinonin,

4,4'-isopropylideenibisfenolin (bisfenoli A), 4,4'-dihydroksidifenyylietyylimetaanin, 3,3'-dihydroksidifenyylidietyylimetaanin, 3,4'-dihydroksidifenyylimetyylipropyylimetaanin, bisfenolin, 4,4'-dihydroksidifenyylioksidin, 4,4'-dihydroksidifenyylisyaanimetaanin, 4,4'-dihydroksibifenyylin, 4,4'-dihydroksibentsofenonin, 4,4'-dihydroksidifenyylisulfidin, 4,4'-dihydroksidifenyylisulfonin, 2,6-dihydroksinaftaleenin, 1,4'-dihydroksinaftaleenin, katekolin, 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)asetamidin, 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)etanolin, 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)-N-metyyliasetamidin, 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)-N,N-dimetyyliasetamidin, 3,5-dihyroksifenyyliasetamidin, 2,4-dihydroksifenyyli-N-(hydroksietyyli)asetamidin ja muiden US-patenttijulkaisuissa 3 395 118; 4 438 254 ja 4 480 082 lueteltujen dihydristen fenolien diglysidyylieettereitä sekä myös yhden tai useampien sellaisten diglysidyylieetterien seoksia. Näistä edullisista diglysidyylieettereistä ovat edullisempia bisfenoli-A:n, hydrokinonin ja resorsinolin diglysidyylieetterit kaikkein edullisimman ollessa bisfenoli-A:n diglysidyylieetterin.

Esimerkkejä edullisista amiineista ovat piperatsiini ja substituoidut piperatsiinit, esimerkiksi 2-metyyliamidopiperatsiini ja dimetyylipiperatsiini; aniliini ja substituoidut aniliinit, esimerkiksi 4-metyyliamido-aniliini ja 4-metoksianiliini, 4-tert-butyylianiliini, 3,4-dimetoksianiliini ja 3,4-dimetyylianiliini, alkyyliamiinit ja substituoidut alkyyliamiinit, esimerkiksi butyyliamiini ja bentsyyliamiini; alkanoliamiinit, esimerkiksi 2-aminoetanoli ja 1-aminopropaani-2-oli; ja aromaattiset ja alifaattiset sekundaariset diamiinit, esimerkiksi 1,4-bis(metyyli-amino)bentseeni, 1,2-bis(metyyliamino)etaani ja N,N'-bis(2-hydroksietyyli)etyleenidiamiini. Näistä edullisista amiineista on edullisin 2-amino-etanoli.

Vaihtoehtoisesti, edullisempia polyeetteriamiineja, joilla on vapaita alkyyliamido-osia, voidaan sopivasti

valmistaa saattamalla kosketuksiin yksi tai useampia alkyyliamidosubstituentin omaavan dihydrisen fenolin diglysidyylieettereitä yhden tai useamman edellä mainitun amiinin kanssa.

Tämän keksinnön päämääriä varten tarkoitetaan termillä "läpäisynestopolymeeri" sitä, että polymeerillä on hapen läpäisynopeus pienempi kuin 5, edullisesti pienempi kuin 2, edullisimmin pienempi kuin 1 cm^3-mil/100 in^2-atm-day.

Tämän keksinnön mukaiset läpäisynestoartikkelit, esimerkiksi säiliöt, kalvot ja päällysteet valmistetaan polyeetteriamiineista käyttäen normaalisti kiinteille termoplastisille polymeereille tavanomaista valmistustekniikkaa kuten suulakepuristusta, puristusmuovausta, ruiskumuovausta, puhallusmuovausta ja vastaavia yleisesti käytettyjä valmistusmenetelmiä sellaisten artikkelien tuottamiseksi.

Erityisen edullisessa suoritusmuodossa polyeetteriamiini valmistetaan ja työstetään muotoilluksi artikkeliksi reaktiivisella suulakepuristusmenetelmällä, jossa reaktantit syötetään suulakepuristimeen ja annetaan reagoida siinä käyttäen olosuhteita, joita on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 612 156 ja edelleen esimerkissä 4. Tässä suoritusmuodossa on ymmärrettävää, että yksi tai molemmat reaktanteista saattavat olla esipolymeerin muodossa tai osittain kehittyneenä hartsina ennen niiden syöttämistä suulakepuristimeen.

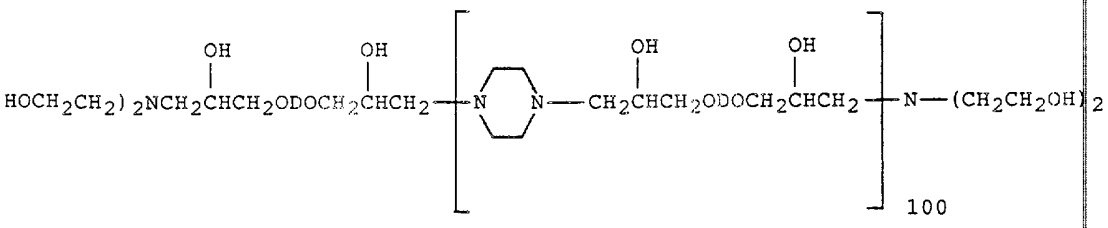
Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä eikä niitä pidä tulkita rajoittaviksi millään tavoin. Jollei muuten ole ilmoitettu ovat kaikki osat ja prosentit annettu paino-osuuksina ja -prosentteina.

Esimerkki 1

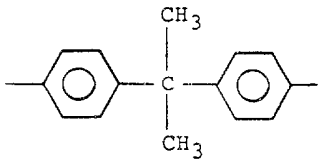
Piperatsiini/bisfenoli-A-polymeeri

100 ml hartsin keittopulloon, joka on varustettu sen yläpuolella olevalla sekoittajalla ja typpitipoitta-

jalla, lisättiin 7,37 g (21,6 mmol) bisfenoli-A:n (4,4) diglysidyylieetteriä, joka oli pesty metanolilla, 1,84 g (21,4 mmol) dietyylieetteristä uudelleen kiteytettyä p- peratsiinia ja 6 ml dipropyleeniglykolin (DPG) metyylieet- teriä sekoittaen puolen tunnin ajan. Saatu seos kuumennet- tiin noin 80 °C:seen sekoittaen seosta, jolloin saatiin aikaan eksoterminen lämpötilan nousu 140 - 150 °C:seen, mihin liittyi reaktioseoksen viskositeetin kasvu. Seosta pidettiin tässä lämpötilassa yhden tunnin ajan, minkä ai- kana seosta pidettiin sekoitettavana lisäämällä 1 ml tasa- erin DPG:tä. Tässä kohdin lisättiin 0,05 ml dietanoli- amiinia jäännösepoksidipääteryhmien peittoamiseksi. Reak- tioseos jäähdytettiin sitten noin 25 °C:seen ja laimennet- tiin noin 50 ml dimetyyliformamidia (DMF). Polymeerituote saostettiin johtamalla reaktioseos ylimäärään metanoli/ve- siseosta (1:1 tilavuussuhteessa), suodatettiin ja ilmakui- vattiin. Tuote liuotettiin uudelleen DMF:ään ja saostet- tiin uudelleen metanoli/vesiseoksessa, suodatettiin ja kuivattiin saaden 8,3 g (90 %) polymeeria, jolla on seu- raava rakennekaava:



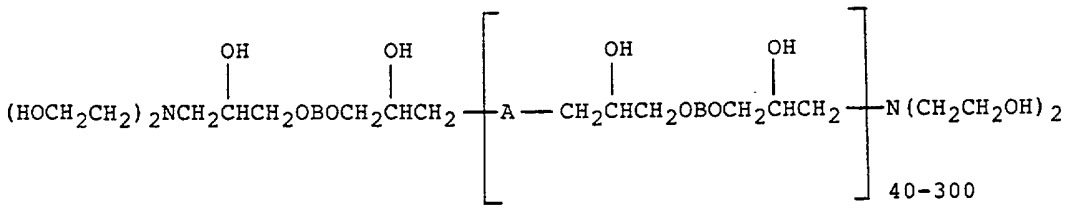
jossa D = bisfenoli-A, i.e.



Tällä polymeerilla oli lasiutumislämpötila (Tg) 100 °C ja sisäinen viskositeetti 0,85 dl/g DMF:ssä 25 °C:ssa. Poly- meeri testattiin läpäisynestävyydeltään hapen läpäisyn suhteen ja tulokset on esitetty taulukossa I.

Esimerkki 2

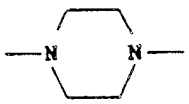
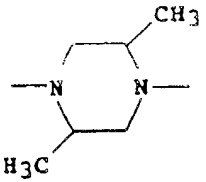
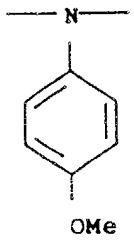
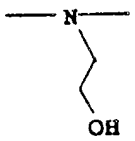
Seuraten yleisesti esimerkin 1 menetelmää valmistettiin lisäksi polyeetteriamiineja, joilla on kaava:



käyttäen erilaisia amiineja ja dihydrisiä fenoleja. Nämä polyeetteriamiinit teastattiin myös Tg:n, sisäisen viskositeetin ja läpäisynesto-ominaisuuksien suhteen ja tulokset on esitetty taulukossa I. Näytteissä numerot 1 - 6 vaihteli komponentti A kuten on osoitettu taulukossa ja komponentti B oli johdettu bisfenoli-A:sta. Näytteissä numerot 7 - 11 oli komponentti A johdettu piperatsiinista ja komponentti B vaihteli kuten taulukossa on osoitettu.

26-04-01 9:46:19

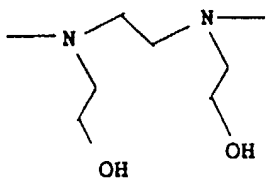
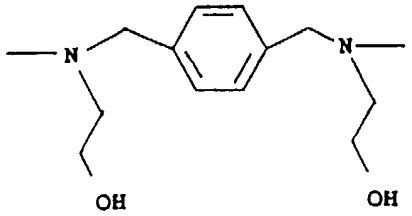
Taulukko I

Näyte nro	Komponentti A	η_{inh}[1], dL/g	Tg[2], °C	OTR[3], DU	RH[4], %
1		0,85	100°C	1,5	80-90
2		0,55	99	3,4	80-90
3		0,46	86	4,5	56-57
4		0,57	80	0,65	56-57

107338

26-04-01 9146 19

Taulukko I (jatkoa)

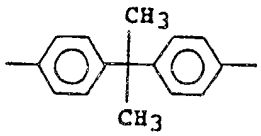
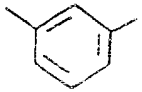
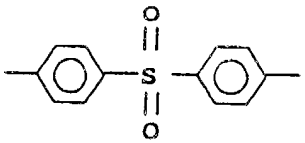
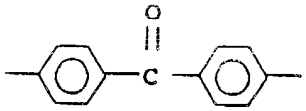
Näyte nro	Komponentti A	η_{inh}[1], dL/g	Tg[2], °C	OTR[3], Du	RH[4], %
5		0,71	55	0,90	72-77
6		0,73	62	0,59	78-82

[1] η_{inh} - sisäinen viskositeetti mitattuna desilitroina grammaa kohti dimetyyliformamidissa 25 °C:ssa.
[2] Tg - lasiutumislämpötila.
[3] OTR - hapen läpäisynopeus mitattuna Dow-yksikköinä, so. cm^3-mil/100 in^2-atm-vrk.
[4] RH - happivirran suhteellinen kosteus.

107338

26-04-01 9146 19

Taulukko I (jatkoa)

Näyte nro	Komponentti A	η_{inh}[1], dL/g	Tg[2], °C	OTR[3], DU	RH[4], %
7		0,85	98°C	1,5	80-90
8		0,64	77	0,38	75-90
9		0,60	135	--- c	---
10		2,6[d]	109 T_m=233	0,12[e]	45-55
11		2,9[d]	86 T_m=246	0,04[e]	69-77

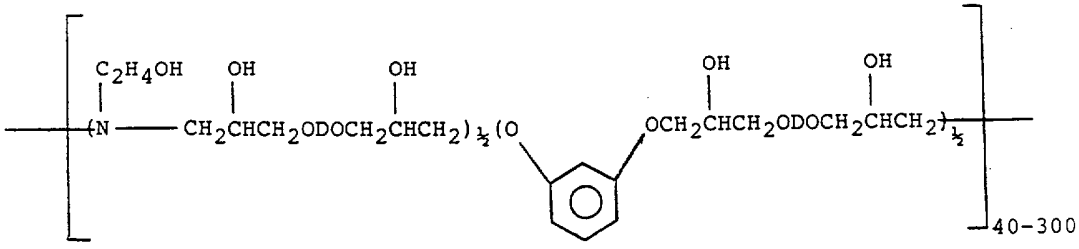
c) hajosi termisesti muovauksen aikana
d) mitattu heksafluori-isopropanolissa (HFIP) 25 °C:ssa
e) liuos valukalvo-HFIP:stä; lämpökäsitelty 130 °C:ssa kaksi tuntia kuivauksen jälkeen

107238

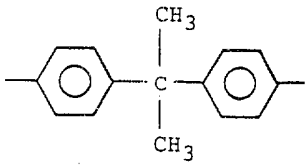
Kuten on osoitettu vertaamalla näytteiden nro 1 - 4 hapen läpäisynopeuksia (OTR) taulukon I näytteen C OTR:ään, aiheuttaa amiinikomponentin (A) sisällyttäminen yllättäen suuren vähenemisen polymeeerin hapen läpäisevyydessä.

Esimerkki 3

Käyttäen esimerkin 1 mukaista laitteistoa ja yleistä menettelytapaa kuumennettiin mekaanisesti sekoitettu etanoliamiinin (1,099 g, 18,0 mmol), resorsinolin (1,982 g, 18,0 mmol) ja bisfenoli-A:n diglysidyylieetterin (epoksiekvivalenttipaino 12,56 g, 36,7 mmol) seos 17 ml:ssa propyleeniglykolin fenyylieetteriä 110 °C:seen typpikehässä. Sen jälkeen kun reaktioseoksen lämpötila kohosi eksotermisesti 140 C:seen ja sitten jäähtynyt 130 °C:seen, lisättiin etyylitrifenyylifosfoniumasetaattia (70 % metanolissa, 5 ml), mistä aiheutui lämpötilan kohoaminen eksotermisesti 167 °C:seen. Liuoksen annettiin jäähtyä 160 °C:seen ja sitä sekoitettiin tässä lämpötilassa 45 minuuttia, minkä jälkeen se laimennettiin 75 ml:aan dimetyyliformamidilla. Saatu liuos johdettiin 1:1 metanoli/vesiseokseen valkoiseksi kiintoaineeksi saostumista varten, joka kiintoaine kerättiin ja sekoitettiin uudessa metanoli/vesiseoksessa 17 tuntia. Kiintoaines kerättiin suodattamalla, sen annettiin ilmakuivua ja otettiin talteen 100 ml tetrahydrofuraania. Saatu liuos lisättiin taas metanoli/vesiseokseen, jolloin saatiin 12,79 g kiintoainetta, joka kuivattiin tyhjössä 60 °C:ssa 24 tuntia. Kopolymeerilla on seuraava kaava:

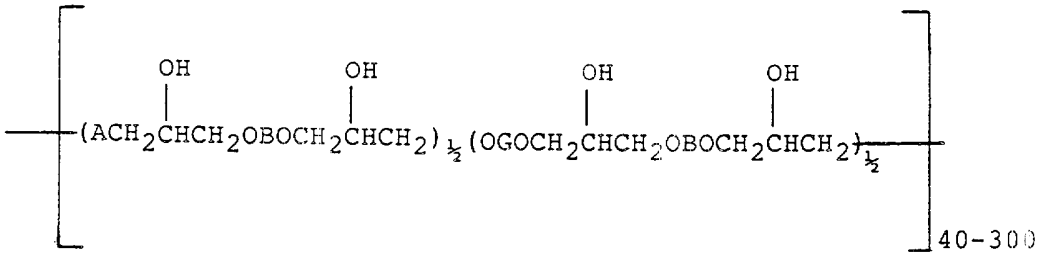


jossa D = bisfenoli-A, i.e.



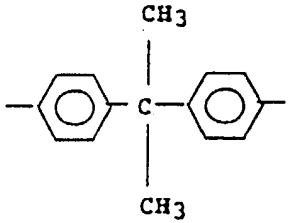
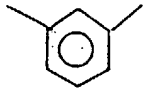
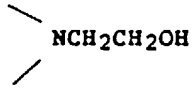
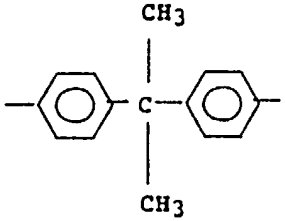
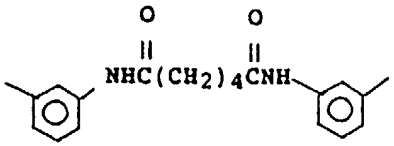
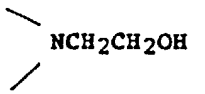
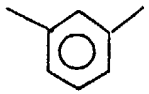
Kopolymeeri testattiin kuten esimerkissä 1 ja tulokset on esitetty näytteenä nro 4 taulukossa II.

Samalla tavoin kuin edellä esitetty kopolymerointimenetelmä, valmistettiin ja testattiin lukuisia muita kopolymeerejä ja näiden testien tulokset on esitetty näytteinä nro 1 - 3 taulukossa II. Nämä polymeerit ovat yleisesti esitetty edellä olevalla kaavalla, missä A, B a G on määritelty taulukossa II.



26-04-01 914619

Taulukko II

Näyte nro	Komponentti A	Komponentti B	Komponentti G	IV, dL/g[1]	Tg[2], °C	OTR[3], DU
1				0,51	82	1,3
2		"		0,52	80	2,4
3		"		0,49	100	0,78
4		"		0,48	75	1,41

[1] η_{inh} - sisäinen viskositeetti mitattuna desilitroina grammaa kohti dimetyyliformamidissa 25 °C:ssa
[2] Tg - lasiutumislämpötila
[3] OTR - hapen läpäisynopeus mitattuna Dow-yksikköinä, so. cm^3-mil/100 in^2/atm-day

1073328

Esimerkki 4

Nestemäinen bisfenoli-A:n diglysidyylieetteri (DER™-332) ja monoetanoliamiini pumpattiin erikseen 1,0/1,0-moolisuhteessa noin 100 rpm nopeudella käytettävän 30 mm Werner-Pfleiderer-kaksiruuviekstruuderin syöttöalueelle. Syöttöalueen lämpötilaa pidettiin 65 °C:ssa. Muut alueet kuumennettiin 180, 180, 185, 185 ja 180 °C:seen (suutin). Puolivälissä ekstruuderin sylinteriä pumpattiin dietanoliamiinia sulaan polymeeriin nopeudella 50 g/tunti molekyylipainon säätelemiseksi. Suurimolekyylipainoinen poly(aminoeetteri)säie, joka poistui suuttimesta, jäähdytettiin vesihauteessa ja sen jälkeen pilkottiin pelleteiksi. Tällä tavoin valmistettu polymeeri osoittautui väriltään vähemmän keltaiseksi ja käytännössä paremmaksi jäykkyydeltään kuin saman molekyylipainon omaava liuoksessa valmistettu materiaali, kuten on kuvattu taulukossa III:

Taulukko III

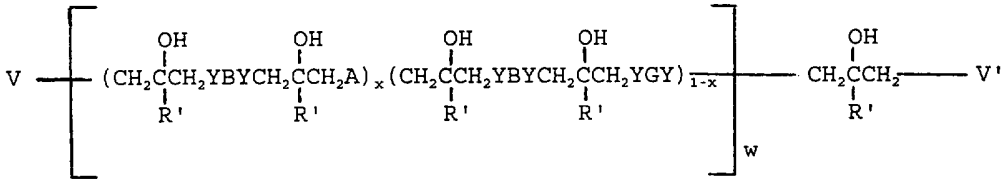
Polymeeri valmistustapa	Dynatup iskuenergia[1] (murtumiskohdassa ft-lbs)	Keltaisuus Index[2]
liuosmenetelmä	14 (hauras/muovattava)	18,79
reaktiivinen ekstruusioprosessi	84 (muovattava)	2,13

[1] ASTM D 3763-86 käyttäen 12 in pudotuskorkeutta, 138,5 lb pudotuspainoa, lämpötilaa 23 °C, + ylöshalkaisijaa 0,625 in ja halkaisijaltaan 1,25 in vapaata näytealuetta.
[2] ASTM D 1925-70

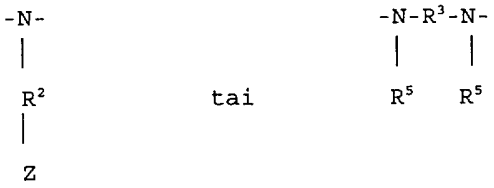
Kuten on osoitettu taulukon III tiedoilla, saadaan reaktiivisella ekstruusiomenetelmällä polymeeriä, jolla on odottamattomasti korkeampi iskulujuus ja joka on värittömämpi kuin liuosmenetelmällä valmistettu polymeeri.

Patenttivaatimukset

1. Muovattava termoplastinen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että se sisältää toistuvia yksiköitä, joilla on kaava:



jossa kukin A on itsenäisesti piperatsiini, substituoitu piperatsiini tai ryhmä, jolla on kaava:



joissa

R^2 on C_1-C_{10}-hydrokarbyleeni tai substituoitu C_1-C_{10}-hydrokarbyleeni, jolloin substituentti/substituentit on valittu ryhmästä alkyyli, alkoksi, hydroksimetyyli, alkyyliamido, hydroksifenyyli ja alkoksifenyyli, ja Z on C_1-C_{10}-hydrokarbyyliamido,

R^3 on C_1-C_{10}-hydrokarbyleeni tai substituoitu hydrokarbyleeni;

kukin R^5 on itsenäisesti C_1-C_{10}-alkyyli, substituoitu C_1-C_{10}-alkyyli, fenyyli tai substituoitu fenyyli, joissa substituentit ovat hydroksi-, hydroksimetyyli- tai alkyyliamidoryhmiä;

kukin G ja B on itsenäisesti divalenttinen aromaattinen ryhmä;

kukin Y on itsenäisesti divalenttinen happi tai rikki;

R^1 on vety, monovalenttinen hiilivety tai substituoitu monovalenttinen hiilivety;

kukin V ja V' on itsenäisesti sekundäärinen tai tertiäärinen amiini;

w on kokonaisluku 10 - 400; ja

x on luku, joka on riittävän korkea, niin että polyeetteriamiinin hapen läpäisevyys on vähemmän kuin 5 c.c-mil/100 in^2-atm (O_2)/päivä [(2,25 x 10^7cc.mm/(m^2.s.kPa)].

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että R^1 on vety tai metyyli, R^2 on alkyleeni, R^5 on alkyyli tai substituoitu alkyyli, B ja G merkitsevät itsenäisesti aryleenia, aryleenialkylideeniaryleenia tai näiden alkyylisubstituoituja johdannaisia, Y on divalenttinen happi ja x on 0,2 - 1.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että V ja V' ovat itsenäisesti hydroksialkyyliamino tai bis(hydroksialkyyli)amino, piperidinyyli tai piperatsinyyli ja x on 0,5 - 1.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että se on dihydrisen fenolin diglysidyylieetterin ja ainoastaan kaksi amiinivetyä molekyyliä kohti omaavan amiinin reaktiotuote.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että dihydrinen fenoli on bisfenoli-A, hydrokinoni tai resorsinoli ja amiini on substituoitu tai substituoimaton piperatsiini, substituoitu aniliini, substituoitu alkyyliamiini tai alkanoliamiini.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että dihydrinen fenoli on bisfenoli-A ja amiini on 2-aminoetanoli.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että se on dihydrisen fenolin

diglysidyylieetterin, ainostaan kaksi amiinivetyä molekyyliä kohti omaavan amiinin ja dihydrisen fenolin kopolymeerinen reaktiotuote.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että se on bisfenoli-A:n tai resorsinolin diglysidyylieetterin, 2-etanoliamiinin tai piperatsiinin ja resorsinolin tai bisfenoli-A:n reaktiotuote.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyeetteriamiini, t u n n e t t u siitä, että se on läpäisynestosäiliön, läpäisynestokalvon tai läpäisynestopäällysteen muodossa.

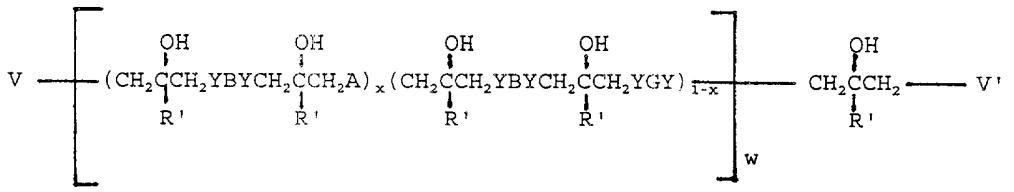
10. Menetelmä jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen polyeetteriamiinin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että dihydrisen fenolin diglysidyylieetteri saatetaan kosketuksiin ainoastaan kaksi amiinivetyä omaavan amiinin kanssa suulakepuristimessa olosuhteissa, jotka ovat riittävät saamaan aikaan amiinin amiiniosien reaktion diglysidyylieetterin epoksiosien kanssa polyeetteriamiinin muodostamiseksi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseokseen lisätään lisäksi dihydristä fenolia.

12. Pakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vaiheen, jossa happiherkkä materiaali suljetaan jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaiseen polyeetteriamiiniin tai patenttivaatimuksen 10 mukaisella menetelmällä valmistettuun polyeetteriamiiniin.

Patentkrav

Formbar termoplastisk polyeteramin, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller upprepande enheter med formeln:



där varje A är självständigt piperazin, ett substituerat piperazin eller en grupp med formeln:

där

R^2 är C_1-C_{10}-hydrokarbylen eller ett substituerat C_1-C_{10}-hydrokarbylen, varvid substituenten/substituenterna är valda från gruppen alkyl, alkoxi, hydroximetyl, alkylamido, hydroxifenyl och alkoxifenyl, och 7 är C_1-C_{10}-hydrokarbylamido,

R^3 är C_1-C_{10}-hydrokarbylen eller ett substituerat hydrokarbylen;

varje R^5 är självständigt C_1-C_{10}-alkyl, en substituerad C_1-C_{10}-alkyl, fenyl eller en substituerad fenyl, där substituenterna är hydroxi-, hydroximetyl- eller alkylamidogrupper;

varje G och B är självständigt en divalent aromatisk grupp;

varje Y är självständigt en divalent syre- eller svavelatom;

R^1 är väte, ett monovalent kolväte eller ett substituerat monovalent kolväte;

varje V och V' är självständigt en sekundär eller tertiär amin;

w är ett heltal 10 - 400; och

x är ett tal, som är tillräckligt högt, så att polyeteraminens genomsläpplighet för syre är mindre än 5 c.c-mil/ 100 in^2-atm (O_2) / dag [(2,25 x 10^7 cc.mm/(m^2.s.kPa)].

2. Polyeteramin enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^1 är väte eller metyl, R^2 är alkylen, R^5 är alkyl eller en substituerad alkyl, B och G betecknar arylen, arylenalkylidenarylen eller alkyl-substituerade derivat därav, Y är en divalent syreatom och x är 0,2 - 1.

3. Polyeteramin enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att V och V' är självständigt hydroxialkylamino eller bis(hydroxialkyl)amino, piperidinyl eller piperazinyl och x är 0,5 - 1.

4. Polyeteramin enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är en reaktionsprodukt av en diglycidyleter av en dihydrisk fenol och en amin som innehåller endast två aminväten per molekyl.

5. Polyeteramin enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den dihydriska fenolen är bisfenol-A, hydrokinon eller resorcinol och aminen är ett substituerat eller osubstituerat piperazin, ett substituerat anilin, en substituerad alkylamin eller en alkanolamin.

6. Polyeteramin enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den dihydriska fenolen är bisfenol-A och aminen är 2-aminoetanol.

7. Polyeteramin enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är en kopolymer reaktionsprodukt av en diglycidyleter av en dihydrisk fenol,

en amin som innehåller endast två aminväten per molekyl och en dihydrisk fenol.

8. Polyeteramin enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är en reaktionsprodukt av en diglycidyleter av bisfenol-A eller resorcinol, 2-etanolamin eller piperazin och resorcinol eller bisfenol-A.

9. Polyeteramin enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är i form av en barriärbehållare, en barriärfilm eller en barriärbeläggning.

10. Förfarande för framställning av en polyeteramin enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att en diglycidyleter av en dihydrisk fenol bringas i kontakt med en amin, som innehåller endast två aminväten, i en extruder under förhållanden, som är tillräckliga att åstadkomma en reaktion av aminens amindelar med diglycidyleterns epoxidelar för bildande av en polyeteramin.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att till reaktionsblandningen sätts ytterligare en dihydrisk fenol.

12. Förpackningsmetod, k ä n n e t e c k n a d därav, att det innehåller ett steg, där ett syrekänsligt material innesluts i en polyeteramin enligt något av patentkrav 1 - 9 eller i en polyeteramin som är framställd med ett förfarande enligt patentkrav 10.