

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 140 256

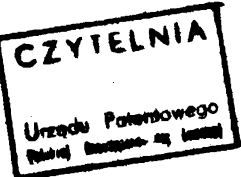
Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 83 10 21 (P. 244 242)

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 85 04 24

Opis patentowy opublikowano: 88 02 29



Int. Cl.⁴ C07C 102/00

Twórcy wynalazku: Henryk Staniak, Franciszek Wilk, Kazimierz Ratajczak,
Małgorzata Majewska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

SPOSÓB WYTWARZANIA MAŁOCZĄSTECZKOWYCH POLIAMINOAMIDÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania małowcząsteczkowych poliaminoamidów z dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych i polialkilenopoliamin. Małowcząsteczkowe poliaminoamidy wytwarza się z polialkilenopoliamin i dimeryzowanych kwasów tłuszczowych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego lub ich estrów metylowych.

Znane jest wytwarzanie poliaminoamidów z dimeryzowanych kwasów tłuszczowych i polialkilenopoliamin z opisu patentowego St.Zj.Am. nr 2 450 950 oraz z czasopisma Oil and Soap 21, 101, 1944. Poliaminoamidy otrzymywane z kwasów dwukarboksylowych o konsystencji stałej, jak na przykład kwasu adypinowego i kwasu sebacynowego opisane w publikacji, Lakokrosoczyste materiały i ich primienienie nr 5, 1971 są ciałami stałymi. W epoksydowych kompozycjach bezrozpuszczalnikowych konieczne jest stosowanie małowcząsteczkowych poliaminoamidów o małej lepkości. Małowcząsteczkowe poliaminoamidy otrzymywane według znanych sposobów z dimeryzowanych kwasów tłuszczowych lub ich estrów odznaczają się znaczną lepkością. Dla zmniejszenia lepkości poliaminoamidów stosuje się zwiększenie zawartości wolnej aminy w produkcie lub dodatek ciekłych kwasów jednokarboksylowych, na przykład kwasu olejowego do kwasów dimeryzowanych w procesie amidowania oraz przeprowadzanie procesu amidowania z dużym nadmiarem polialkilenopoliaminy, a także częściowe przeprowadzenie poliaminoamidu w poliamidoimidozolinę. Duża zawartość wolnej aminy w małowcząsteczkowym poliaminoamidzie jest szkodliwa, chłonie on wilgoć z powietrza i nie może być stosowany na wilgotne podłoże.

Przeprowadzenie poliaminoamidu w poliamidoimidazolinę powoduje znaczne zmniejszenie lepkości, ale równocześnie zmniejszenie reaktywności w stosunku do żywicy epoksydowej. Zmniejszenie lepkości małowcząsteczkowych poliaminoamidów przez prowadzenie procesu amidowania w dużym nadmiarze polialkilenopoliaminy pociąga za sobą konieczność długotrwałego oddestylowywania znacznej ilości aminy. Nieoczekiwanie okazało się, że w przypadku stosowania dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych do syntezy małowcząsteczkowych poliaminoamidów produkty o małej lepkości otrzymuje się przy zastosowaniu małego nadmiaru polialkilenopoliaminy, jeśli reakcję amidowania prowadzi się w środowisku metanolu.

Dimeryzowane estry metylowe o temperaturze 40 - 170°C wprowadza się do mieszaniny polialkilenopoliaminy i metanolu w temperaturze 20-90°C przy zawartości metanolu od 10 do 80 części wagowych na 100 części wagowych polialkilenopoliaminy.

Następnie reagenty ogrzewa się w temperaturze od 80°C do 170°C i oddestylowuje metanol wprowadzony i metanol powstający z reakcji, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nadmiar polialkilenopoliaminy. Wprowadzenie metanolu do środowiska reakcji polialkilenopoliaminy i dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych okazało się skutecznym sposobem zmniejszenia nadmiaru polialkilenopoliaminy i likwidacji negatywnych skutków tego nadmiaru. Korzystnym sposobem zmniejszenia lepkości poliaminoamidu jest zmieszanie przed wprowadzeniem do reakcji w temperaturze od 40 do 170°C dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych z 2-7 części wagowych alkanoloaminy na 100 części wagowych dimeryzowanych estrów. Zablockowane w reakcji z monofunkcyjną alkoholoaminą grupy metylowe dimeryzowanych estrów nie reagują z polialkilenopoliaminą obniżając masę cząsteczkową produktu i jego lepkość.

W procesie wytwarzania małowcząsteczkowych poliaminoamidów według wynalazku stosuje się dimeryzowane estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego lnianego oraz oleiny. Dimeryzowane estry metylowe stosowane w procesie według wynalazku zawierają 0,1 - 10 % wagowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Z polskiego opisu patentowego nr 107 189 znany jest zmodyfikowany sposób otrzymywania małowcząsteczkowych poliaminoamidów z dimeryzowanych kwasów tłuszczowych i trójetylenocztteroaminy. Według tego sposobu przy określonych stosunkach molowych reagentów uzyskuje się produkty o podanej niżej charakterystyce:

Stosunki molowe	lepkość poliaminoamidu	liczba aminowa	masa cząsteczkowa około
3,7 : 1	4200 w 75°C	232	1150
4,2 : 1	20000 w 25°C	307	1000
5,7 : 1	16020 w 25°C	380	850

Z porównania powyższych danych z podanymi niżej przykładami wynika, że dla wytwarzania produktów porównywalnych do poliaminoamidów otrzymanych sposobem według wynalazku w sposobie podanym w opisie patentowym nr 107 189 konieczny jest znacznie większy nadmiar polialkilenopoliaminy. Jeszcze większy nadmiar poliaminy jest konieczny według procesu opublikowanego w Przemyśle Chemicznym nr 37, 365, 1958 gdzie nie stosowano sposobu jak w polskim opisie patentowym nr 107 189. Przy stosunku 6 moli trójetylenocztteroaminy na 1 mol dimeryzowanych estrów kwasów tłuszczowych otrzymano produkt o lepkości 450000 mPa.s w temperaturze 25°C.

P r z y k ł a d I. Do reaktora wprowadza się 750 g trójetylenocztteroaminy i 400 g metanolu, ogrzewa się do 50°C i wkrapla się 1600 g dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego niskoerukowego zmieszanych z 60 g etanoloaminy w temperaturze 100°C. Po wkropleniu zawartość reaktora ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C i następnie oddestylowuje się 500 g metanolu, a następnie przy ciśnieniu 14 hPa oddestylowuje się w temperaturze 190°C 120 g trójetylenocztteroaminy to jest 16 % wagowych wprowadzonej trójetylenocztteroaminy. Liczba aminowa otrzymanego poliaminoamidu wynosi 320 przy zawartości wolnej aminy 4,9 % wagowych oraz lepkości produktu 29200 mPa.s w temperaturze 25°C.

P r z y k ł a d II. Do reaktora wprowadza się 600 g trójetylenocztteroaminy i 500 g metanolu ogrzewa się do temperatury 50°C i wkrapla się 1600 g dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego niskoerukowego ogrzanych do temperatury 100°C. Po wkropleniu zawartość reaktora ogrzewa się w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin i następnie oddestylowuje się 550 g metanolu zawierającego 10 % wagowych to jest 55 g trójetylenocztteroaminy. Produkt ma liczbę aminową 318, lepkość 36200 mPa.s w temperaturze 25°C i zawartość wolnej aminy 7 %. Ilość oddestylowanej z metanolem trójetylenocztteroaminy stanowi 9 % wagowych jej wsadu.

P r z y k ł a d III. Do reaktora wprowadza się 1170 g trójetylenoczteroaminy oraz 625 g metanolu i ogrzewa się zawartość reaktora do 50°C. Następnie wkrapla się 2500 g dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego niskoerukowego ogrzanych z dodatkiem 95° g etanoloaminy do 120°C. Stosunek molowy trójetylenoczteroaminy do dimeryzowanych estrów wynosi 2:1. Po wkropleniu ogrzewa się zawartość reaktora do 74°C i stopniowo w ciągu 1 godziny podnosząc temperaturę do 130°C oddestylowuje się 650 g metanolu. Następnie pod próżnią podnosząc stopniowo temperaturę do 180°C oddestylowuje się 240 g nieprzereagowanej trójetylenoczteroaminy, co stanowi 22 % wagowych jej wsadu. Produkt ma średnią masę cząsteczkową około 150, liczbę aminową 308, lepkość w 25°C 16000 mPa.s i zawiera 5,8 % wagowych wolnej trójetylenoczteroaminy.

P r z y k ł a d IV. Do reaktora wprowadza się 1170 g trójetylenoczteroaminy oraz 625 g metanolu i ogrzewa się do 74°C. Następnie wkrapla się 2500 g dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego niskoerukowego zawierających 5 % wagowych niezdimerizowanych estrów metylowych ogrzanych do temperatury 120°C. Podczas wkraplania stopniowo podnosi się temperaturę do 140°C i w tych warunkach oddestylowuje 650 g metanolu i 60 g trójetylenoczteroaminy. Następnie pod próżnią oddestylowuje się 180 g nieprzereagowanej trójetylenoczteroaminy. Łączna ilość nieprzereagowanej trójetylenoczteroaminy stanowi 22 % wagowych jej wsadu. Produkt ma liczbę aminową 312, lepkość 16900 mPa.s w 25°C i zawiera 7 % wagowych wolnej trójetylenoczteroaminy.

P r z y k ł a d V. Do reaktora wprowadza się 600 g dwuetylenotrójaminy oraz 400 g metanolu i ogrzewa się do temperatury 50°C. Następnie wkrapla się 2500 g dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego wysokoerukowego zawierających 5 % wagowych niezdimerizowanych estrów metylowych ogrzanych do temperatury 120°C. Po wkropleniu podnosi się stopniowo temperaturę w reaktorze do 170°C i oddestylowuje 50 g metanolu, a następnie pod próżnią 50 g nieprzereagowanej dwuetylenotrójaminy co stanowi 8 % wagowych jej wsadu. Produkt zawiera 1 % wagowych nieprzereagowanej dwuetylenotrójaminy ma liczbę aminową 200 i lepkość 10000 mPa.s w 75°C.

P r z y k ł a d VI. Do reaktora wprowadza się 600 g trójetylenoczteroaminy i 200 g metanolu, ogrzewa do temperatury 70°C i wkrapla w ciągu 1 godziny 300 g dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju lnianego ogrzanych do 80°C zawierających 10 % wagowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Stosunek molowy trójetylenoczteroaminy do dimeryzowanych estrów kwasów tłuszczowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych wynoszą około 2:1. Następnie oddestylowuje się 180 g metanolu w temperaturze 72-150°C oraz 30 g trójetylenoczteroaminy w temperaturze 150-200°C pod ciśnieniem 60 hPa. Produkt ma liczbę aminową 314, lepkość 20000 mPa. w 25°C i średnią masę cząsteczkową około 1100.

P r z y k ł a d VII. Do reaktora wprowadza się 600 g trójetylenoczteroaminy i 200 g metanolu, ogrzewa do temperatury 70°C i wkrapla w ciągu 1 godziny 1150 g dimeryzowanych estrów metylowych oleiny ogrzanych do 80°C. Stosunek molowy trójetylenoczteroaminy do dimeryzowanych estrów metylowych oleiny wynosi 2,2 : 1. Następnie oddestylowuje się 280 g metanolu w temperaturze 72-150°C oraz 100 g trójetylenoczteroaminy w temperaturze 150-200°C przy ciśnieniu 60 hPa. Produkt ma liczbę aminową 310, lepkość 22000 mPa.s w 25°C i masę cząsteczkową około 1200.

P r z y k ł a d VIII. Do reaktora wprowadza się 780 g czteroetylenopięcioaminy i 200 g metanolu, ogrzewa się do temperatury 70°C i wkrapla w ciągu 1 godziny 1150 g dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego wysokoerukowego. Stosunek molowy czteroetylenopięcioaminy do dimeryzowanych estrów wynosi 2,1 : 1. Następnie oddestylowuje się 280 g metanolu w temperaturze 72 - 150°C oraz 50 g czteroetylenopięcioaminy w temperaturze 150 - 200°C przy ciśnieniu 60 hPa. Produkt ma liczbę aminową 315, lepkość 19000 mPa.s w 25°C i masę cząsteczkową ok. 1300.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania małowcząsteczkowych poliaminoamidów w podwyższonej temperaturze z polialkilenopoliamin i dimeryzowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, lnianego lub oleiny, z n a m i e n n y t y m, że do mieszaniny polialkilenopoliaminy i metanolu zawierającej 10-80 części wagowych metanolu na 100 części wagowych polialkilenopoliaminy o temperaturze od 20 do 90°C wprowadza się dimeryzowane estry metylowe kwasów tłuszczowych ogrzane do temperatury od 40°C do 170°C, przy czym polialkilenopoliaminę stosuje się w nadmiarze nie przekraczającym 35 % wagowych w stosunku do polialkilenopoliaminy wchodzącej w reakcję, a mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze od 80 do 170°C z jednoczesnym oddestylowaniem metanolu tworzącego się w reakcji kondensacji i metanolu wprowadzanego do polialkilenopoliaminy, a następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar polialkilenopoliaminy.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do mieszaniny polialkilenopoliaminy i metanolu wprowadza się dimeryzowane estry metylowe kwasów tłuszczowych zmieszane uprzednio w temperaturze od 40° do 170°C z 2-7 % wagowych alkanoloaminy w stosunku do ilości dimeryzowanych estrów.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że dimeryzowane estry metylowe kwasów tłuszczowych zawierają od 0,1 do 10 % wagowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych.