



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 226 369

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 10 82
(21) PV 7044-82

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 73/00,
C 08 G 59/54

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 01 11 85

(75)
Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Aminoamidové pryskyřice

Vynález se týká aminoamidové pryskyřice na bázi polyaminů a oxidovaného parafinu.

Aminoamidové pryskyřice nacházejí rozsáhlé použití v různých průmyslových odvětvích jako tvrdidla, lepidla, modifikátory, korozní inhibitory a podobně. Obvykle to jsou vysoce viskozní až tuhé hmoty a připravují se kondenzací polyaminů s mastnými kyselinami polovysýchavých nebo vysýchavých olejů, jako je talový, lněný, sojový, bavlníkový, světlicový a další oleje. Tyto mastné kyseliny jsou surovinou stále více úzkoprofilovou a hledají se proto cesty jak je nahradit jinými surovinami, které by měly podobné vlastnosti. Jinou nevýhodou mastných kyselin je jejich náchylnost k oxidaci na dvojně vazbě, zejména v přítomnosti slunečního záření, malá odolnost vůči ozonolýze a přítomnosti některých nežádoucích nečistot přecházejících z původních olejů.

Nyní jsme našli, že lze připravit kvalitní aminoamidové pryskyřice polykondenzací polyaminů s oxidovaným parafinem, který je dostupnou a lacinou surovinou. Aminoamidové pryskyřice podle vynálezu mají střední molekulovou hmotnost 350 až 3 000, aminové číslo 10 až 500 mg KOH/g a jsou připravitelné kondenzací oxidovaného parafinu o střední molekulové hmotnosti 250 až 800 a čísle kyselosti 70 až 220 mg KOH/g s polyaminy nebo jejich adukty o aminovém čísle 170 až 1 900 mg KOH/g a střední molekulové hmotnosti 60 až 600, v molárním poměru 1 : 0,2 až 1.

Aminoamidové pryskyřice podle vynálezu lze připravit řadou způsobů, přičemž nejběžnější je polykondenzace při teplotách 170 až 250 °C za současného oddělování kondenzační vody destilací nebo azeotropickou destilací v přítomnosti

aromátů a podobně. Příprava aminoamidových pryskyřic je však možná i cestou přeamidace metylesterů oxidovaného parafinu nebo kondenzací polyaminů s acylchloridy odvozenými od oxidovaného parafinu. Tyto postupy jsou však nejen pracnější, ale i dražší. Podle potřeby lze kondenzaci urychlit přidávkou katalyzátorů, jako jsou alkalie, alkalické soli kyselin, sloučeniny kovů a podobně.

Pro přípravu aminoamidových pryskyřic podle vynálezu se používají polyaminy o střední molekulové hmotnosti 60 až 600 a aminovém čísle 170 až 1 900 mg KOH/g, zejména etylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, tetraetylenpentamin, technické frakce polyetylenpolyaminů, propylendiamin, dipropylentriamin, tetrapropylpentamin, tripropylentetramin, technické frakce polypropylenpolyaminů, mastné aminy, produkty hydrogenace aduktů mastných aminů s akrylonitrilem, izofofondiamin, mentandiamin, cyklohexandiamin, technické frakce produktů hydrogenace aromatických polyaminů a podobně. Pro regulaci některých vlastností aminoamidové pryskyřice podle vynálezu, jako je rozpustnost ve vodě či rozpouštědlech, snášlivost s jinými hmotami (např. asfalty), dosažení adheze ke kovům aj., se používají vedle samotných polyaminů i jejich adukty s izokyanáty, epoxidy, akryláty, metakryláty a podobně.

Aminoamidové pryskyřice podle vynálezu jsou složitou směsí látek obsahujících aminové, amidové, event. i jiné skupiny, které nelze jednoznačně exaktně popsat. Zatím nebyly ani vyvinuty metody pro provedení rozboru polydisperzity a identifikace hlavních skupin látek. Aminoamidové pryskyřice podle vynálezu se proto charakterizují údajem střední molekulové hmotnosti a obsahem dusíku (aminové číslo).

Aminoamidové pryskyřice podle vynálezu jsou vysoce viskozní kapaliny nebo pevné látky, často voskovitého charakteru. Jsou dobře rozpustné v běžných typech rozpouštědel, zejména ve vyšších ketonech, etéralkoholech,

kombinací aromatů s alkoholy a podobně. Ve vodě jsou většinou nerozpustné. Rozpustnost ve vodě stoupá s počtem volných aminových skupin v molekule.

Příklad 1

Do kondenzační aparatury, vybavené míchadlem, teploměrem, přívodem inertního plynu a sestupným chladičem se předloží 562 g (1 mol) oxidovaného parafinu o číslu kyselosti 99,9 mg KOH/g,

189 g (1 mol) tetraetylenpentaminu o aminovém číslu 1 483 mg KOH/g.

V atmosféře dusíku se směs vyhřívá na 200 °C a současně se oddestilovává uvolněná kondenzační voda. Po 2 až 2,5 hodinách se reakční teplota zvýší na 225 °C a udržuje se asi 60 až 90 minut, než číslu kyselosti aminoamidové pryskyřice klesne pod 5 mg KOH/g. Produktem je tmavě hnědá polotuhá hmota o číslu kyselosti 3,8 mg KOH/g, střední molekulové hmotnosti 735 a aminovém číslu 305,5 mg KOH/g.

Příklad 2

Do popsané aparatury se předloží 90 g (1,5 molu) etylendiaminu technické čistoty (aminové číslu 1 867 mg KOH/g), 500 g (2 moly) oxidovaného parafinu o číslu kyselosti 224 mg KOH/g a 50 g etylbenzenu. Sestupný chladič se vymění za nástavec pro azeotropickou destilaci. Směs se vyhřívá k varu a po dobu 1 až 1,5 hodiny se udržuje na 160 °C, 1 hodinu na 180 °C a nechá se doreagovat až 2 hodiny při 195 °C. Teploty v reakční směsi se řídí množstvím oddestilovaného etylbenzenu. Jakmile klesne číslu kyselosti reakční směsi pod 5 mg KOH/g, sníží se teplota na 160 °C a za sníženého tlaku se oddestiluje etylbenzen a těžké podíly. Produktem je polotuhá aminoamidová pryskyřice jantarové barvy o číslu kyselosti 4,1 mg KOH/g, střední molekulové hmotnosti 526 a aminovém číslu 213,5 mg KOH/g.

Příklad 3

Reakcí 1 molu oktadecylaminu s 1 molem akrylonitrilu se připraví adukt, který po hydrogenaci poskytne směs

polyaminů o aminovém čísle 307,4 mg KOH/g a střední molekulové hmotnosti 365. 365 g této směsi polyaminů se mísí s 800 g (1 molem) oxidovaného polyaminu o čísle kyselosti 70,1 mg KOH/g. Směs se vyhřeje na 220 až 230 °C a na této teplotě se udržuje přibližně 4 hodiny k dosažení čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g. Produktem je voskovitá hmota o bodu měknutí 56 °C, čísla kyselosti 3,1 mg KOH/g, aminovém čísle 48,6 mg KOH/g a střední molekulové hmotnosti 1 155.

Příklad 4

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 146 g (1 mol) trietylentetraminu o aminovém čísle 1 534 mg KOH/g a 2 400 g oxidovaného parafinu o střední molekulové hmotnosti 800. Směs se vyhřívá na 190 °C, kde se udržuje 2 hodiny, načež se během 1 hodiny zvýší teplota na 230 °C a na této teplotě se udržuje k dosažení čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g. Produktem je tvrdá voskovitá hmota o bodu měknutí 76 °C, čísla kyselosti 4,9 mg KOH/g, střední molekulové hmotnosti 2 498 a aminovém čísle 22,5 mg KOH/g.

Příklad 5

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží adukt připravený reakcí 103 g dietylentriaminu se 128 g butylakrylátu. Dodá se 250 g (1 mol) oxidovaného parafinu o čísla kyselosti 220 mg KOH/g a 800 g (1 mol) oxidovaného parafinu o čísla kyselosti 70 mg KOH/g. Směs se nechá reagovat postupem popsaným v příkladu 1. Produktem je polotuhá hmota o bodu měknutí 38 °C, čísla kyselosti 3,8 mg KOH/g, aminovém čísle 44 mg KOH/g a střední molekulové hmotnosti 1 244.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

226 369

Aminoamidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 350 až 3 000 a aminovém čísle 10 až 500 mg KOH/g, připravené reakcí oxidovaného parafinu o střední molekulové hmotnosti 250 až 800 a čísle kyselosti 70 až 220 mg KOH/g, s polyaminy nebo jejich adukty o aminovém čísle 170 až 1900 a střední molekulové hmotnosti 60 až 600, v molárním poměru 1 : 0,2 až 1,0.