



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 697

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30. 06. 83
(21) PV 4945-83

(51) Int. Cl.¹
C 08 G 69/26

(40) Zveřejněno 15. 03. 84

(45) Vydáno 01. 05. 86

(75)
Autor vynálezu

KINCL JAROMÍR ing.,
HÁJEK KAREL ing., PARDUBICE,
VAŠÍČEK ZDENĚK ing.CSc., HRADEC KRÁLOVÉ,
DITRYCH ZDENĚK JUDr.ing.,
LUŇÁK STANISLAV ing.CSc., PARDUBICE

(54)

Polyaminoamidy

Polyaminoamidy na bázi reakčních produktů polyaminů s monomerními a/nebo polymerními acyklickými karboxylovými kyselinami nebo derivátu těchto výchozích látek obsahují z celkového množství amidově vázaných karboxylových kyselin 2 až 100 % hmot. polymerních karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti 400 až 5 000. Jsou to kopolymery a adukty α , β -nenasycených karboxylových kyselin s nenasyčenými uhlovodíkovými monomery nebo s jejich nenasyčenými kopolymery. Polyaminoamidy případně také obsahují až 98 % hmot monomerních nasycených a nenasyčených acyklických karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti nejvýše 1 000. Jsou vhodným tvrdidlem pro epoxidové pryskyřice a vodou ředitelné epoxidové systémy.

231 697

Vynález se týká polyaminoamidů, které obsahují amidově vázané polymerní karboxylové kyseliny a popřípadě i monomerní a/nebo oligomerní acyklické karboxylové kyseliny.

Syntéza polyaminoamidů je všeobecně známa a nejčastěji spočívá v reakci polyaminů s monomerními či oligomerními nasycenými a/nebo nenasyčenými acyklickými karboxylovými kyselinami (USA patent č. 2 379 413, 2 450 940, australský pat. č. 446 719, francouzský pat. č. 1 421 153) nebo s epoxidovanými nenasyčenými mastnými kyselinami a jejich estery (australský pat. č. 219 177, NSR pat. č. 1 420 465). Ke zdokonalení vlastností se polyaminoamidy ještě dále modifikují, např. reakcí s fenolformaldehydovými kondenzáty (čs. AO č. 193 190) a karboxylovými homopolymery či kopolymery konjugovaných dienů (čs. AO č. 218 996) nebo (meth)akrylových sloučenin (čs. AO č. 218 997). Společnou nevýhodou těchto produktů je jejich značná viskozita daná relativně vysokou hmotností modifikujících komponent.

Uvedený nedostatek odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou polyaminoamidy na bázi reakčních produktů polyaminů obsahujících 2 až 9 dusíkových atomů a 2 až 19 uhlíkových atomů s monomerními a/nebo polymerními acyklickými karboxylovými kyselinami se 6 až 54 uhlíkovými atomy nebo derivátů těchto výchozích látek. Podstata vynálezu spočívá v tom, že polyaminoamidy obsahují z celkového množství amidově vázaných karboxylových kyselin 2 až 100 % hmot. polymerních karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti 400 až 5 000. Jsou to kopolymery a adukty α , β -nenasycených karbo-

xylových kyselin obsahujících 3 až 6 uhlíkových atomů s nenasycenými uhlovodíkovými monomery se 4 až 12 uhlíkovými atomy nebo s jejich nenasycenými kopolymerem. Polyaminoamidy popřípadě též obsahují až 98 % hmot. monomerních nasycených a nenasycených acyklických karboxylových kyselin se 6 až 24 uhlíkovými atomy a/nebo jejich oligomerů o průměrné molekulové hmotnosti nejvýše 1 000.

Polyaminoamidy podle tohoto vynálezu mají ve srovnání se známými typy některé přednosti. Především vhodnou volbou druhů a množství modifikujících polymerních karboxylových kyselin a popřípadě i dalších výchozích komponent se získají nízkoviskozní a velmi reaktivní produkty. Tyto jsou dobře mísitelné s jinými nízkomolekulárními a zvláště výšemolekulárními látkami a snadno se zpracovávají.

Polyaminoamidy podle tohoto vynálezu jsou reakční produkty polyaminů s polymerními karboxylovými kyselinami a případně i s monomerními a/nebo oligomerními nasycenými a nenasycenými acyklickými karboxylovými kyselinami nebo deriváty těchto výchozích látek.

Aminovou výchozí složku tvoří polyaminy se 2 až 9 dusíkovými atomy a 2 až 19 uhlíkovými atomy. Mezi ně především náleží acyklické alkylenpolyaminy a polyalkylenpolyaminy obsahující primární a sekundární aminoskupiny (ethyldiamin, diethylenetriamin, triethylenetetramin, tetraethylenpentamin, di-1,2-propantriemin, di-1,3-propantriemin, tri-1,3-propan-tetramin, pentamethylendiamin, hexamethylendiamin, bis(hexamethylen)triemin, dekamethylendiamin, ethanolamin a jiné). Dále přicházejí též primární cyklické diaminy (cyklohexandiamin, diaminomenthany, diaminodicyklohexylalkany, fenylendiaminy, naftylendiaminy, xylylendiaminy, diaminodifenylalkany). Polyaminy se přidávají vždy v molárním přebytku aminoskupin vzhledem ke karboxylovým skupinám kyselin. Acyklické polyaminy ve srovnání s cyklickými polyaminy poskytují polyaminoamidy reaktivnější.

Kyselinovou komponentu zahrnují především polymerní karboxylové kyseliny o průměrné molekulové hmotnosti 400 až 5 000. Podle tohoto vynálezu se výhradně použijí kopolymery a/nebo adukty α , β -nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy (akrylové, methakrylové, maleinové, fumarové, citrakonové, pyrocinchonové, mesakonové, itakonové nebo jejich příslušné anhydridy, zejména maleinanhydrid) s nenasycenými uhlovodíky s 1 nebo 2 dvojnými vazbami (buteny, penteny, hexeny, hepteny, cyklopenten, cyklohexeny, inden, methyl-indeny, butadien, isopren, piperylen, dimethylbutadien, chloropren, pentadieny, hexadieny, cyklopentadien, dicyklopentadien, cyklohexadien) nebo s jejich nenasycenými polymery. Mezi ně patří kapalně oligomery, kooligomery nebo nízkomolekulární kopolymery různých směsí uvedených nenasycených uhlovodíků. Podíl v polyaminoamidech amidově vázaných těchto polymerních karboxylových kyselin činí 2 až 100 % hmotových. To znamená, že kromě polymerních karboxylových kyselin mohou polyaminoamidy obsahovat i další amidově vázané karboxylové kyseliny. Touto skupinu tvoří nasycené a nenasycené monomerní a/nebo oligomerní acyklické karboxylové kyseliny. Monomerní kyseliny jsou odvozeny zejména od přírodních olejů vysychavých (lněného, dřevného, světlicového, řepkového, oiticikového, perillového, ricinenového, rybího), polovysychavých (sojového, tallového, slunečnicového, bavlníkového) i nevysychavých (kokosového, ricinového, olivového, podzemnicového). Tvoří směs kyselin nasycených (kapronové, kaprylové, kaprinové, laurové, myristové, palmitové, stearové, arašídové, behenové a lignocerové) a nenasycených (olejové, linolové, linolenové, α - a β -eleostearové, erukové, ricinolejové a 9,11-ricinenové). V úvahu přicházejí i syntetické nasycené kyseliny (neokyseliny, Kochovy kyseliny), dále kyselina 2-ethylhexanová, oktoová, pelargonová a jiné. Tyto monomerní kyseliny, obsahující 6 až 24 uhlíkových atomů, se mohou použít i ve formě jejich derivátů, jako esterů, epoxidovaných esterů či glycidylesterů.

Značný význam mají uvedené nenasycené kyseliny polymerované, které přichází nejčastěji jako dimerní kyseliny. Technické produkty obvykle obsahují i vyšší oligomery (trimery) a jejich nejvyšší průměrná molekulové hmotnost činí 1 000. Část monomerních či oligomerních kyselin lze nahradit acyklickými a/nebo cyklickými dikarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy, např. kyselinou adipovou, azelainovou, fumarovou a maleinanhydridem.

Syntéza polyaminoamidů podle tohoto vynálezu zahrnuje obecně známé technologické postupy. Jednotlivé způsoby se řídí podle použitých výchozích látek. Tak lze předně vycházet ze samotných polymerních karboxylových kyselin. Ty se připraví buď předem nebo i na počátku syntézy polyaminoamidů v jediném reaktoru, např. adicí α, β -nenasycené karboxylové kyseliny na nenasycený uhlovodíkový polymer. Také je možno použít směsi těchto polymerních karboxylových kyselin s monomerními či oligomerními acyklickými nenasycenými karboxylovými kyselinami. Polyaminy, které pak reagují s těmito kyselinovými komponentami, jsou převážně zastoupeny reaktivními polyalkylenpolyaminy. Při obvyklém postupu se pracuje v míchaném reaktoru opatřeném pláštěm pro ohřev či chlazení a destilačním nástavcem s chladičem. Do reaktoru se předloží výchozí složky, to jest příslušné polyaminy, polymerní karboxylové kyseliny a popřípadě i monomerní a/nebo oligomerní karboxylové kyseliny či jejich deriváty. Za účinného míchání se reakční směs vyhřeje na teplotu 100 až 250 °C, kdy proběhne amidace a případně i další reakce. Současně se za atmosférického a ke konci reakce za sníženého tlaku oddestilovávají vedlejší těkavé zplodiny, např. voda, alkohol a přítomná organická rozpouštědla. Obdobně dochází též k amidaci polymerních karboxylových kyselin jejich reakcí s předem připravenými běžnými typy polyaminoamidů. Reakce se ukončí při dosažení požadovaného aminového čísla, viskozity nebo teploty měknutí, které se stanoví podle čs. monografie (F. Rybníkář, Z. Ditrych, Z. Klácel, O. Ordelt: Analýza a zkoušení plastických hmot, SNTL, Praha 1965).

Polyaminoamidy podle tohoto vynálezu představují homogenní a čiré kapalné nebo i pevné produkty o aminovém čísle 100 až 400 a teplotě měknutí až 130 °C. Jsou vhodné ke zpracování v oboru plastických a nátěrových hmot.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, kde uváděné díly a procenta jsou uvažovány jako jednotky hmotnostní. V příkladech 1 až 4 je použito těchto reakčních komponent:

Polymerní karboxylová kyselina PKK-1

Byla získána Friedel-Craftsovou reakcí ze směsi styrenu, butadienu, pentenu, hexenu, indenu, piperylenu a maleinanhydridu a měla tyto parametry:

číslo kyselosti	120 mg KOH/g
teplota měknutí	100 °C
průměrná mol. hmotnost	2 800

Polymerní karboxylová kyselina PKK-2

Adukt 15 dílů maleinanhydridu na 85 dílů nenasycené uhlovodíkové pryskyřice na bázi směsi pentenu, hexenu, cyklopentadienu, dicyklopentadienu, isoprenu a styrenu s parametry:

číslo kyselosti	150 mg KOH/g
teplota měknutí	130 °C
průměrná mol. hmotnost	600

Nenasycený polymer NP-1

Byl připraven Friedel-Craftsovou reakcí ze směsi styrenu, butadienu, pentenu, hexenu, indenu, piperylenu s parametry:

průměrná mol. hmotnost 500

stupeň nenasycenosti odpovídající čtyřem dvojným vazbám na 1 000 g pryskyřice

Nenasycený polymer NP-2

Byl připraven Friedel-Craftsovou reakcí směsi pentenu, hexenu, cyklopentadienu, dicyklopentadienu, izoprenu a styrenu s parametry:

průměrná mol. hmotnost 4 500

stupeň nenasycenosti odpovídající 2,5 dvojným vazbám na 1 000 g pryskyřice.

Příklad 1

231 897

Polyaminoamid na bázi diethylentriaminu a aduktu nenasyceného polymeru NP-1 s maleinanhydridem, obsahující z celkového množství amidově vázaných karboxylových kyselin 100 % polymerních karboxylových kyselin.

Při přípravě polyaminoamidu se postupuje tak, že do reaktoru se zanes 450 dílů nenasyceného polymeru NP-1. Ten se vyhřeje do roztavení a pak se k němu při teplotě 165 °C za dobrého míchání přidá 50 dílů anhydridu kyseliny maleinové a 25 dílů toluenu. Reakční směs se vyhřeje během 2 hodin na 200 °C a při této teplotě se udržuje 3 hodiny. Konverze adice maleinanhydridu je po této době více jak 98,5 % a vzniklá polymerní karboxylová kyselina má číslo kyselosti 140 mg KOH/g. Po ochlazení na 120 °C se za míchání přidá 140 dílů diethylentriaminu a obsah reaktoru se vyhřeje na 200 °C a udržuje se po dobu 3 hodin při této teplotě. Po ochlazení na 170 °C se rozpustí ve směsi xylenu a butanolu (3 : 1 dílu) na 50% roztok. Aminové číslo roztoku polyaminoamidu je 112 mg KOH/g. Produkt je vhodným tvrdidlem roztokových epoxidových systémů.

Příklad 2

Polyaminoamid na bázi dipropylentriaminu, acyklických monokarboxylových kyselin získaných štěpením lněného oleje a aduktu nenasyceného polymeru NP-2 s anhydridem kyseliny citrkonové, obsahující z celkového množství amidově vázaných karboxylových kyselin 60,8 % polymerních karboxylových kyselin a 39,2 % acyklických monokarboxylových kyselin připravených štěpením lněného oleje.

Při přípravě polyaminoamidu se postupuje tak, že do reaktoru se zanes 400 dílů acyklických monokarboxylových kyselin získaných štěpením lněného oleje a 400 dílů nenasyceného polymeru NP-2. Směs se za uvádění N_2 za míchání vyhřeje na 150 °C a přidá se 160 dílů anhydridu kyseliny maleinové

a 60 dílů anhydridu kyseliny citrakové. Pokračuje se ve vyhřívání až na teplotu 205 °C a při této teplotě se udržuje po dobu 4 hodin. Po této době je konverze adiční reakce, posuzována podle přítomnosti volných anhydridů, vyšší než 90 % a číslo kyselosti připraveného meziprojektu je 305 mg KOH/g. Po ochlazení na 100 °C se přidá 783 dílů dipropylentriaminu a reakční směs se udržuje 3 hodiny při 210 °C, načež se ochladí na 100 °C a naředí destilovanou vodou na 50% roztok. Aminové číslo tohoto roztoku je 175 mg KOH/g a získaný roztok polyaminoamidu je vhodným tvrdidlem pro vodou ředitelné epoxidové systémy.

Příklad 3

Polyaminoamid na bázi diethylentriaminu a směsi polymer-ní karboxylové kyseliny PKK-1 s dimerizovanými karboxylovými kyselinami získanými štěpením lněného oleje, obsahující z celkového množství amidově vázaných karboxylových kyselin 20 % polymerních karboxylových kyselin a 80 % oligomerů s průměrnou molekulární hmotností 560, připravených z acyklických karboxylových kyselin získaných štěpením lněného oleje.

Při přípravě polyaminoamidu se postupuje tak, že do reaktoru se předloží 400 dílů dimerních acyklických karboxylových kyselin lněného oleje a přidá se 100 dílů polymerní karboxylové PKK-1. Směs se vyhřeje za přívodu N₂ na 130 °C a za míchání se přidá 180 dílů diethylentriaminu, teplota reakční směsi se postupně zvýší na 205 °C a udržuje se 4 hodiny při této teplotě. Získá se polyaminoamid o aminovém čísle 270 mg KOH/g, který může sloužit jako tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice.

Příklad 4

Polyaminoamid na bázi dipropylentriaminu a směsi sestávající z aduktů kyseliny akrylové s nenasyceným polymerem

NP-2 a acyklickými karboxylovými kyselinami získanými štěpením sojového oleje a polymerní karboxylové kyseliny PKK-2, obsahující z celkového podílu amidově vázaných karboxylových kyselin 5,3 % polymerních karboxylových kyselin a 94,7 % acyklických monokarboxylových kyselin.

Při přípravě polyaminoamidu se postupuje tak, že do reaktoru se předloží 475 dílů acyklických monokarboxylových kyselin získaných štěpením sojového oleje. Přidá se 12,5 dílu nenasyceného polymeru NP-2 a za uvádění N_2 se vyhřeje na $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při této teplotě se připustí během 3 hodin 90 dílů kyseliny methakrylové a reakční směs se udržuje po dalších 5 hodin při této teplotě. Pak se přidá 16 dílů PKK-2, ochladí se na $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ a přidá se 432 dílů dipropylentriaminu. Vyhřeje se na $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nechá se reagovat 4 hodiny. Vznikne polyaminoamid o aminovém čísle 332 mg KOH/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 697

Polyaminoamidy na bázi reakčních produktů polyaminů obsahujících 2 až 9 dusíkových atomů a 2 až 19 uhlíkových atomů s monomerními a/nebo polymerními acyklickými karboxylovými kyselinami se 6 až 54 uhlíkovými atomy nebo derivátů těchto výchozích látek, vyznačující se tím, že z celkového množství amidově vázaných karboxylových kyselin obsahují 2 až 100 % hmot. polymerních karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti 400 až 5 000 ze skupiny kopolymerů a aduktů α , β -nenasycených karboxylových kyselin obsahujících 3 až 6 uhlíkových atomů s nenasycenými uhlovodíkovými monomery se 4 až 12 uhlíkovými atomy nebo s jejich nenasycenými kopolymeru a případně až 98 % hmot. monomerních nasycených a nenasycených acyklických karboxylových kyselin se 6 až 24 uhlíkovými atomy a/nebo jejich oligomerů o průměrné molekulové hmotnosti nejvýše 1 000.