



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218996
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 08 G 69/26
C 08 G 69/48

[22] Přihlášeno 05 03 81
[21] (PV 1591-81)

[40] Zveřejněno 30 07 82

[45] Vydáno 15 06 85

[75]

Autor vynálezu

HIREŠ JAROSLAV RNDr. CSc., PŘELOUČ, DVOŘÁK ADOLF ing., DITRYCH
ZDENĚK JUDr. ing., KREJCAR EMIL RNDr. CSc., RUCKÝ MILAN ing.,
PARDUBICE

[54] Způsob výroby modifikovaných aminoamidů

1

2

Vynález se týká způsobu výroby modifikovaných aminoamidů použitelných pro vytvrzování epoxidových pryskyřic. Podstata vynálezu spočívá v tom, že aminoamidy na bázi reakčních produktů polyaminů s alifatickými karboxylovými kyselinami a/nebo epoxidovými sloučeninami a popřípadě s fenolaminaldehydovými kondenzáty nebo jejich výchozí složky či meziprodukty se podrobí při teplotě 100 až 250 °C reakci s 5 až 60 % hmot. polymerů a/nebo kopolymerů konjugovaných dienů o mol. hmotnosti 500 až 30 000 obsahujících reaktivní funkční skupiny, zejména karboxylové, za současného oddestilování vedlejších těkavých zplodin.

Vynález se týká způsobu výroby aminoamidů modifikovaných nízkomolekulárními polymery a kopolymery konjugovaných dienu obsahujícími karboxylové skupiny. Produkty jsou vhodné zejména k vytvrzování epoxidových pryskyřic, s nimiž poskytují hmoty o zlepšených fyzikálně chemických vlastnostech.

Syntéza aminoamidů spočívá v reakci polyaminů s monomerními či polymerními mastnými kyselinami (patent USA číslo 2 397 413 a 2 450 940, austral. patent číslo 446 719, franc. patent č. 1 421 153) a/nebo epoxidovými sloučeninami (austral. patent č. 219 177, patent NSR č. 1 420 465, čs. patent č. 98 573, 101 588, 106 010, čs. AO č. 187 162 a 218 987). Získané produkty mají volné reaktivní aminoskupiny, které reagují již při teplotě místnosti s epoxidovými pryskyřicemi bezvodými nebo i s vodou ředitelnými. Zlepšení vodorozpustnosti aminoamidů a dobré stability jejich vodných roztoků se dosáhne modifikací, např. adicí α,β -nenasycených karboxylových kyselin a jejich esterů (patent USA č. 3 816 366) nebo reakcí s fenolformaldehydovými kondenzáty (čs. AO č. 193 190).

Dalšího zdokonalení fyzikálně chemických vlastností vytvrzených epoxidových pryskyřic se dosáhne použitím tvrdidel, připravených podle následujícího vynálezu, jehož předmětem je způsob výroby modifikovaných aminoamidů na bázi reakčních produktů alkylen- či polyalkylenpolyaminů a/nebo cyklických diaminů obsahujících 2 až 9 atomů dusíku a 2 až 19 atomů uhlíku s alifatickými monomerními a/nebo polymerními karboxylovými kyselinami se 2 až 36 atomy uhlíku a/nebo epoxidovými sloučeninami o molekulové hmotnosti 40 až 1000 a popřípadě s fenolaminoaldehydovými kondenzáty v molárním poměru aminových, karboxylových a epoxidových skupin 1:0,05 až 0,5:0,1 až 1. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se uvedené reakční produkty o aminovém čísle 200 až 600 a/nebo jejich výchozí složky či meziprodukty podrobí při teplotě 100 až 250 °C a případně v přítomnosti až 45 hmot. % organických rozpouštědel a/nebo až 5 hmot. % katalyzátorů reakci s 5 až 60 hmot. % polymerů a/nebo kopolymerů konjugovaných dienu o molekulové hmotnosti 500 až 30 000 obsahujících reaktivní funkční skupiny, zejména skupiny karboxylové, za současného oddestilování vedlejších tekavých zplodin. S výhodou se uvedené reakční produkty modifikují s oxidovanými kapalnými polymery butadienu nebo jeho kopolymery, obsahujícími 10 až 40 hmot. % styrenu, o molekulové hmotnosti 1000 až 5000 nebo s karboxylovými polymery butadienu nebo jeho kopolymery, obsahujícími 10 až 40 hmot. % akrylonitrilu, o molekulové hmotnosti 1000 až 5000 s dvojnými vazbami zcela nebo zčásti odstraněnými Friedel-Craftsovou adicí sloučenin s

aktivními vodíkovými atomy nebo jinými známými způsoby.

Aminoamidy modifikované podle vynálezu mají ve srovnání se známými aminoamidy některé přednosti. Tak především vhodnou volbou druhů a množství výchozích složek aminoamidů, modifikujících polymerů a kopolymerů konjugovaných dienu a výrobní technologie se získají produkty, které jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech a částečně i ve vodě. Představují výborná tvrdidla epoxidových pryskyřic bezvodých i vodou ředitelných. Přitom jsou velmi reaktivní, k vytvrzení dochází již při teplotě místnosti. Vytvrzené epoxidové pryskyřice mají dobré fyzikálně chemické vlastnosti a přilnavost k podkladům i ve vodném prostředí.

Při výrobě modifikovaných aminoamidů podle vynálezu se vychází z aminoamidů, jejichž syntéza je všeobecně známa. Výhodné technologie výroby jsou popsány v čs. AO č. 187 162, 193 190 a 218 987. Hlavní výchozí složkou jsou zde polyaminy se 2 až 9 dusíkovými atomy a 2 až 19 uhlíkovými atomy. Mezi ně patří zejména alifatické alkylen- a polyalkylenpolyaminy obsahující primární a sekundární aminoskupiny (etylendiamin, dietylentriamin, trietyltetramin, tetraetylpentamin, di-1,2- a -1,3-propantriamin, tri-1,3-propantetramin, hexametylendiamin aj.) a dále též primární cyklické diaminy (např. cyklohexandiaminy, diaminomenthany, diaminodicyklohexylalkany, diaminodifenylalkany, xylylendiaminy, fenylendiaminy a naftalendiaminy).

Další reaktivní komponenty tvoří alifatické karboxylové kyseliny obsahující 2 až 36 atomů uhlíku. Zahrnují především nasycené a nenasyčené kyseliny monokarboxylové (octovou, propionovou, máselnou, 2-ethylhexanovou, oktovou, pelargonovou, laurovou, myristovou, palmíťovou, stearovou, olejovou, linolenovou, linolovou, ricinolejovou, palmíťolejovou, eleostearovou a jiné) a případně též dikarboxylové (např. dimery nenasyčených mastných kyselin, dále kyselinu adipovou, azelainovou, maleinovou a fumarovou). Používají se jednotlivě nebo častěji ve směsích, jako např. mastné kyseliny izolované z olejů nevysychavých (ricinového, bavlníkového, kokosového), polovysychavých a vysychavých (sójového, tallového, lněného, dřevného, řepkového, světlicového, citrónového, perillového, bankulového, ricinenového, sezamového, olivového, mákového, slunečnicového a olejů rybích).

Epoxidové sloučeniny jsou zastoupeny především epoxidovanými estery nenasyčených mastných kyselin izolovaných z uvedených vysychavých a polovysychavých rostlinných a živočišných olejů. Rovněž jsou vhodné nízkomolekulární polyepoxidové sloučeniny a pryskyřice, hlavně polyglycidylétery připravené alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfe-

nyl)propanem (bisfenolem A, dianem) nebo s polyalkylenglykoly. V úvahu také přicházejí polyglycidylestery, polyglycidylaminy, alifatické a cykloalifatické polyepoxidy získané epoxidací příslušných nenasyčených sloučenin perkyseleinami i kopolymery glycidyl(met)-akrylátu s akrylovými nebo vinylovými monomery. Dále lze k nim přidávat nebo používat i samotné monoglycidyllové sloučeniny, především monoglycidylestery, jako butylglycidyleter, decylglycidyleter, fenylglycidyleter a krezylglycidyleter, dále monoglycidylestery, monoglycidylaminy a jiné monoepoxidové sloučeniny.

Při modifikaci aminoamidů postupem podle vynálezu není zapotřebí vždy vycházet z již připravených produktů, nýbrž tyto mohou vznikat „in situ“ až v průběhu modifikace samé. Jednotlivé výchozí složky se používají v takovém množství, aby molární poměr aminových, karboxylových a epoxidových skupin se pohyboval v rozmezí 1:0,05 až 0,5:0,1 až 1.

Modifikující komponenty tvoří nízkomolekulární polymery a kopolymery konjugovaných diénů o molekulové hmotnosti 500 až 30 000 obsahující funkční skupiny schopné reakce s aminoamidy nebo s jejich výchozími složkami či meziprodukty. Mezi ně patří především známé kapalně oligomery, kooligomery, polymery a kopolymery butadienu, které jsou chemicky upravené např. oxidací, hydroxylací, karboxylací a epoxidací. Další jejich modifikace spočívá v částečném nebo úplném odstranění dvojných vazeb těchto polymerů. Zahrnuje hlavně reakce se sloučeninami obsahujícími aktivní vodíkové atomy, jako karboxylovými kyselinami, jejich anhydridy, estery a nitrily (kysečnu salicylovou, thioglykolovou akrylovou, akrylonitrilem, butylakrylátem, 2-ethylhexylakrylátem, maleinanhydridem), jednocennými fenoly a vyššími alifatickými monoaminy (oktadecylaminem), dále hydrogenací, halogenací apod.. Kromě butadienu, nejdůležitějšího konjugovaného dienu, lze vycházet i z jeho derivátů (izoprenu, piperylenu, dimethylbutadienu, chloroprenu), z derivátů pentadienu, cyklopentadienu aj.

Kopolymerační složku tvoří především styren a jeho deriváty vinyltoluen, α -methylstyren), kyselina (met)akrylová, její estery (metylakrylát, etylakrylát, butylakrylát, metylmetakrylát), nitrily [(met)akrylonitril] a amidy [(met)akrylamid], dále anhydrid kyseliny maleinové a její estery, vinylidenchlorid, vinylpyridin a jiné nenasyčené polymerace schopné sloučeniny. Uvedené modifikující polymery se používají jako stoprocentní produkty nebo ve formě 40 až 70 % roztoků v organických rozpouštědlech. Přidávají se v množství 5 až 60 hmot. %, vztaženo na celkovou hmotnost modifikovaných aminoamidů, a to v závislosti na druhu použité modifikující komponenty a na požadovaných vlastnostech produktu.

Reakce uvedených aminoamidů a chemicky upravených polymerů a kopolymerů konjugovaných diénů probíhají buď v tavenině reakční směsi, nebo v přítomnosti až 45 hmot. % rozpouštědel. V závislosti na molekulové hmotnosti modifikujících komponent se používají organická rozpouštědla nereaktivní (alifatické a aromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky, étery, estery, ketony a alkoholy) a/nebo reaktivní (kapalně vinylové, akrylové a alylové monomery, monoepoxidové sloučeniny). Rozpouštědla jsou buď přítomna ve výchozích modifikujících polymerech, anebo se přidávají dodatečně. Ke zkrácení reakční doby je možno též přidávat až 5 hmot. % katalyzátorů.

Při modifikaci aminoamidů podle vynálezu je možno obecně postupovat následovně. Při obvyklém způsobu se podrobí reakci předem připravený aminoamid o aminovém čísle 200 až 600 s kapalných chemicky upraveným polymerem či kopolymerem konjugovaného dienu nebo s jeho roztokem v organickém rozpouštědle. Pracuje se při teplotě 100 až 250 °C, kdy probíhá především amidace za současného oddestilování reakční vody, po skončení přípravy případně také i nereaktivního rozpouštědla. Podle dalšího způsobu je možno postupovat také tak, že modifikující komponenta se podrobí reakci s výchozími surovinami či jejich meziprodukty a aminoamidy se tak vytvoří dodatečně „in situ“ v průběhu modifikace. Podle druhů a množství použitých složek probíhají postupně různé adiční, kondenzační a další reakce, a to při teplotě 100 až 250 °C za atmosférického či sníženého tlaku a oddestilování vedlejších reakčních zplodin. Tak dochází k podstatně hlubší chemické modifikaci aminoamidů a tím k účinnější úpravě jejich vlastností. Výroba modifikovaných aminoamidů probíhá v míchaném reaktoru opatřeném pláštěm pro ohřev či chlazení a destilačním nástavcem s chladičem.

Modifikované aminoamidy představují homogenní a čiré kapalně produkty o aminovém čísle 200 až 600 a viskozitě 400 až 15 000 mPa.s/50 °C. Jsou dobře rozpustné v organických nepolárních i polárních rozpouštědlech a částečně i ve vodě. Tvoří různě koncentrované, dlouhodobě skladovatelné a stabilní roztoky, které jsou výbornými tvrdidly nevodných i vodných systémů epoxidových pryskyřic. Vytvrzení pryskyřic nastává v krátké době již při teplotě místnosti za vzniku hmot s výbornými fyzikálně chemickými vlastnostmi.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, kterými se však jeho rozsah nijak neomezuje. Uvedené díly nebo procenta jsou uvažovány jako jednotky hmotnostní. Stanovení aminového čísla, viskozity, obsahu epoxidových skupin apod. bylo provedeno metodami, uvedenými v monografiích

Rybníkář, F., Ditrych Z., Klácel Z., Ordelt O.: Analýza a zkoušení plastických hmot. SNTL, Praha 1965.

Příklad 1

Do reaktoru se za účinného míchání předloží 88,8 dílu (0,298 molu) kyselin tallového oleje, 168,4 dílu (0,468 molu) butylesterů epoxidových kyselin sójového oleje (epoxidový ekvivalent 0,28/100 g) a směs 7,89 dílů (0,076 molu) dietylentriaminu a 146,80 dílů (0,0775 molu) tetraetylpentaminu. Pozvolna se zahřívá na 100 °C, kdy se vnese 800 dílů (0,08 molu) 50 % xylenového roztoku oxidovaného kopolymeru, obsahujícího 70 % butadienu a 30 % styrenu, o molekulové hmotnosti 5000 a číslu kyselosti 28,0 miligramu KOH/g. Reakční směs se dále vyhřívá na teplotu 220 °C, nechá se reagovat ještě 90 minut za současného oddestilování reakční vody, butanolu a přítomného rozpouštědla. Získaný modifikovaný aminoamid má aminové číslo 310 a viskozitu 12 000 mPa.s/50 °C. Je vhodný k vytvrzování epoxidových nátěrových hmot se sníženým obsahem rozpouštědel.

Příklad 2

Nejdříve se připraví aminoamid, a to reakcí 53 dílů (0,368 molu) kyseliny oktoové, 210,5 dílu (0,601 molu) butylesterů epoxidovaných kyselin sójového oleje (epoxidový ekvivalent 0,28/100 g) a 183,5 dílu (0,969 molu) tetraetylpentaminu. Směs výchozích komponent se za míchání postupně vyhřeje až na teplotu 230 °C, kdy se amidace dokončí. Získá se tak 384 dílů nízkoviskózního produktu o aminovém čísle 323, který se ochladí na teplotu 100 °C. Pak se přidá 37,3 dílu (0,012 molu) karboxylového kopolymeru, obsahujícího 80 % butadienu a 20 procent akrylonitrilu, o molekulové hmotnosti 3000 a číslu kyselosti 40 mg KOH/g, u něhož byly dvojnásobné vazby odstraněny Friedel-Craftsovou adicí fenolu. Teplota kompozice se zvýší až na 200 °C a současně se oddestiluje reakční voda. Vznikne tak modifikovaný aminoamid o aminovém čísle 290 a viskozitě 5000 mPa.s/50 °C. Je použitelný k vytvrzování různých epoxidových kompozic, zvláště lepidel, tmelů a ličích pryskyřic.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby modifikovaných aminoamidů na bázi reakčních produktů alkylen- či polyalkylenpolyamidů a/nebo cyklických diaminů obsahujících 2 až 9 atomů dusíku a 2 až 19 atomů uhlíku s alifatickými monomerními a/nebo polymerními karboxylovými kyselinami se 2 až 36 atomy uhlíku a/nebo epoxidovými sloučeninami o molekulové hmotnosti 40 až 1000 a popřípadě s fenolaminoaldehydovými kondenzáty v molárním poměru aminových, karboxylových a epoxidových skupin 1 : 0,05 až 0,5 : 0,1 až 1, vyznačující se tím, že se uvedené reakční produkty o aminovém čísle 200 až 600 a/nebo jejich výchozí složky či meziprodukty podrobí při teplotě 100 až 250 °C a případně v přítomnosti až 45 hmot. % organických rozpouštědel a/nebo až 5 hmot. % katalyzátorů reakci s 5 až 60 hmot. % polymerů a/nebo kopolymerů konjugovaných dienů o

molekulové hmotnosti 500 až 30 000 obsahujících reaktivní funkční skupiny, zejména skupiny karboxylové, za současného oddestilování vedlejších těkavých zplodin.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se uvedené reakční produkty modifikují reakcí s oxidovanými kapalnými polymery butadienu nebo jeho kopolymery, obsahujícími 10 až 40 hmot. % styrenu o molekulové hmotnosti 1000 až 5000.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se uvedené reakční produkty modifikují reakcí s karboxylovanými polymery butadienu nebo jeho kopolymery, obsahujícími 10 až 40 hmot. % akrylonitrilu, o molekulové hmotnosti 1000 až 5000 s dvojnásobnými vazbami zcela nebo z části odstraněnými Friedel-Craftsovou adicí sloučenin s aktivními vodíkovými atomy nebo jinými známými způsoby.