



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

**218987**  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 69/26

(22) Přihlášeno 23 02 81  
(21) {PV 1255-81}

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

(75)  
Autor vynálezu

HIŘEŠ JAROSLAV RNDr. CSc., PŘELOUČ, DVOŘÁK ADOLF ing., DITRYCH  
ZDENĚK JUDr. ing., KREJCAR EMIL RNDr. CSc., PARDUBICE, RENGIER  
FRANTIŠEK ing. CSc., CHRUDIM

## (54) Způsob výroby nízkoviskózních aminoamidů

1

Vynález se týká způsobu výroby nízkoviskózních aminoamidů určených především jako tvrdidla pro vytvrzování polyepoxidových sloučenin. Podstatou vynálezu je postup spočívající ve vzájemné reakci specifických polyaminů, karboxylových kyselin a epoxidů s minimálním obsahem monomerních monoglycidylových sloučenin 10 % hmot. v molárním poměru aminových, karboxylových a epoxidových skupin 1:0,05 až 0,5:0,1 až 1 při teplotě 50 až 250 °C a za současného oddestilování vedlejších těkavých zplodin. Tento postup může být veden buď jako jednostupňový, nebo se syntéza rozdělí do více stupňů tak, že se reakci podrobí nejdříve dvě z uvedených složek a vzniklý reakční produkt se pak nechá reagovat se složkami zbývajících.

2

Předmětem vynálezu je způsob výroby aminoamidů o nízké viskozitě, a to vzájemnou reakcí polyaminů, alifatických karboxylových kyselin a monoglycidylových sloučenin. Jsou zvláště vhodné k vytvrzování vodných i nevodných systémů epoxidových pryskyřic.

Syntéza aminoamidů používaných k vytvrzování epoxidových pryskyřic je všeobecně známa. Nejčastěji spočívá v reakci alifatických polyaminů s monomerními a/nebo polymerními mastnými kyselinami (US patent č. 2 379 413 a 2 450 940, australský patent číslo 446 719, francouzský patent číslo 1 421 153), a/nebo s estery epoxidovaných nenasyčených mastných kyselin či s polyepoxidovými sloučeninami (australský patent č. 219 177, NSR patent č. 1 420 465, čs. patent č. 98 573, 101 588, 106 010 a čs. AO č. 187 162 a 193 190). Výchozí polyaminy se používají vždy v molárním přebytku aminoskupin vzhledem ke karboxylovým a epoxidovým skupinám. Získané produkty proto obsahují vedle amidových vazeb též volné aminoskupiny, které reagují s bezvodnými nebo i s vodou ředitelnými, tj. vodorozpustnými či ve vodě dispergovanými epoxidovými pryskyřicemi již při teplotě místnosti. Vytvrzené epoxidové pryskyřice jsou pak chemicky i tepelně odolné, houževnaté a mají dobrou přilnavost k podkladu i ve vodném prostředí. Společnou nevýhodou těchto aminoamidů je jejich značná viskozita, daná relativně vysokou molekulovou hmotností produktů, která tak snižuje rozpustnost ve vodě a omezuje možnosti zpracování i použití.

Uvedené nedostatky odstraňuje následující vynález, jehož předmětem je způsob výroby nízkomolekulárních aminoamidů reakcí polyamidů s karboxylovými a epoxidovými sloučeninami. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se podrobí vzájemné reakci v jediném nebo ve více stupních alkylen- a polyalkylenpolyamidy a/nebo cyklické diaminy obsahující 2 až 9 atomů dusíku a 2 až 19 atomů uhlíku, monomerní, a/nebo polymerní karboxylové kyseliny se 2 až 36 atomy uhlíku a epoxidy obsahující 10 až 100 hmot. % monomerních monoglycidylových sloučenin se 4 až 31 atomy uhlíku, a to v molárním poměru aminových, karboxylových a epoxidových skupin 1:0,05 až 0,5:0,1 až 1, při teplotě 50 až 250 °C a za současného oddestilování vedlejších těkavých zplodin. Při jednostupňovém postupu se podrobí reakci při teplotě 60 až 220 °C alespoň jeden polyalkylenpolyamin se směsí alifatických monokarboxylových kyselin a s monoglycidylovou sloučeninou, při dvoustupňovém postupu se v prvním stupni při teplotě 50 až 100 °C nejdříve naaduje na monoglycidylovou sloučeninu polyamin použitý v molárním přebytku a ve druhém stupni se vzniklý adukt potom podrobí při teplotě 150 až 200 °C amidací reakcí s karboxylovými kyselinami. Dvou-

stupňový postup syntézy lze vést i tak, že v prvním stupni se při teplotě 150 až 250 °C provede nejprve amidace karboxylových kyselin jejich reakcí s polyamidy použitými v molárním přebytku a ve druhém stupni se na vzniklý meziprodukt při teplotě 60 až 120 °C naaduje monoglycidylová sloučenina nebo se v prvním stupni při teplotě 80 až 130 °C naadují na monoglycidylovou sloučeninu použitou v molárním přebytku karboxylové kyseliny a ve druhém stupni se pak vzniklý adukt podrobí při teplotě 120 až 200 °C reakci s polyaminy.

Aminoamidy připravené podle vynálezu mají ve srovnání se známými produkty některé přednosti. Tak především tvoří produkty o relativně nízké molekulové hmotnosti, to znamená o nízké viskozitě a vysokém aminovém čísle. Volbou různých druhů a množství výchozích složek a příslušné výrobní technologie se získají aminoamidy, které kromě vhodné konzistence mají další cenné vlastnosti. Např. při reakci s monoglycidylovými sloučeninami, obsahujícími delší alifatický řetězec, se připraví produkty s vysokými plastifikačními účinky. Jsou dobře rozpustné ve vodě a při vytvrzování epoxidových pryskyřic při teplotě místnosti vykazují zvýšenou reaktivitu.

Hlavní výchozí složkou při výrobě aminoamidů podle tohoto vynálezu jsou polyaminy se 2 až 9 dusíkovými atomy a 2 až 19 uhlíkovými atomy. Mezi ně patří zejména alkylen- a polyalkylenpolyaminy obsahující primární a sekundární aminoskupiny [etyléndiamin, dietyléntriamin, trietyléntetramin, tetraetylénpentamin, di-1,2- a -1,3-propantriamin, tri-1,3-propantetramin, hexametyléndiamin, bis(hexametylén)triamin aj.] a dále též primární cyklické diaminy [např. cyklohexandiaminy, diaminomethany, diaminodicyklohexylalkany, diaminodifenylalkany, xylilendiaminy, fenylendiaminy a nafylendiaminy]. Alifatické polyaminy poskytují produkty reaktivnější a ve vodě lépe rozpustné. Optimálních vlastností se pak dosáhne vzájemnou kombinací jednotlivých polyaminů. Polyaminy se přidávají k dále popsaným karboxylovým kyselinám a epoxidovým sloučeninám vždy v molárním přebytku aminoskupin vzhledem ke karboxylovým a epoxidovým skupinám.

Další reaktivní komponenty tvoří monomerní a/nebo polymerní karboxylové kyseliny obsahující 2 až 36 atomů uhlíku. Zahrnují především nasycené a nenasyčené kyseliny monokarboxylové [octovou, propionovou, máselnou, 2-ethylhexanovou, oktoovou, pelargonovou, laurovou, myristovou, palmítoovou, stearovou, olejovou, linolenovou, linolovou, ricinolejovou, palmitolejovou, eleostearovou aj.]. Používají se jednotlivě nebo častěji ve směsích, jako jsou např. mastné kyseliny izolované z olejů nevysychavých (ricinového, bavlníkového, kokosového), polovysychavých a vysychavých

[sójového, tallového, lněného, dřevného, řepkového, světlicového, oiticikového, perillového, bankulového, ricinenového, sezamového, olivového, makového, slunečnicového a olejů rybích]. Místo těchto přírodních mastných kyselin jsou také vhodné mastné kyseliny syntetické.

Významnou výchozí komponentou aminoamidů jsou monoglycidyllové sloučeniny obsahující 4 až 31 atomů uhlíku, především pak monoglycidylestery, jako isopropylglycidylester, butylglycidylester, oktylglycidylester, decylglycidylester, laurylglycidylester, alylglycidylester, fenylglycidylester, kresylglycidylester, p-butylfenylglycidylester, xylenylglycidylester, furylglycidylester a tetrahydrofurylglycidylester.

Dále přicházejí v úvahu monoglycidylestery, např. glycidylstearát, glycidylpalmitát, glycidyllaurát, glycidyl(met)akrylát a nasycený monoglycidylester syntetických mastných kyselin, obsahujících karboxyl vázaný na terciární nebo kvartérní uhlíkový atom, a monoglycidylaminy odvozené od anilinu [N-(3,3-epoxypropyl)anilin], cyklohexylaminu a vyšších alifatických aminů. Používají se jednotlivě, ve vzájemných směsích nebo spolu až s 90 % hmot. jiných monoepoxidových nebo polyepoxidových sloučenin. Jde zejména o kompozici s epoxidovanými estery nenasyčených mastných kyselin vysychavých a polovysychavých rostlinných a živočišných olejů, nízkomolekulární polyglycidylestery odvozené od 2,2-bis(hydroxyfenyl)propanu, etylénglykolu, dále polyglycidylestery například diglycidyltetrahydroftalát, polyglycidylaminy, jako diglycidylanilin, diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin aj. Z epoxidových sloučenin získaných epoxidací nenasyčených alifatických a cykloalifatických sloučenin je vhodný butadienmonooxid a -dioxid, styrenoxid, cyklohexenoxid, vinylcyklohexenmonooxid a -dioxid, 3,4-epoxycyklopenten, 3,4-epoxycyklohexylmetyl-3,4-epoxy-6-metylcyklohexankarboxylát, dále epoxidované nízkomolekulární polymery a kopolymery konjugovaných dienů a kopolymery glycidyl(met)akrylátu s akrylovými nebo vinylovými monomery.

Při přípravě aminoamidů podle vynálezu se může postupovat buď jednostupňovým, nebo dvoustupňovým způsobem.

Jednostupňový způsob syntézy spočívá obvykle v postupné reakci směsi všech výchozích látek, tj. polyaminů, karboxylových kyselin a epoxidových sloučenin, které se předloží do míchaného reaktoru opatřeného ohřevem, chlazením a destilačním nastavcem. Již při teplotě místnosti dochází k neutralizaci karboxylových kyselin polyaminy za vzniku aminových mýdel. Reakční směs se postupně zahřívá na teplotu nejvýše 250 °C. Nejdříve při teplotě ca 50 až 130 °C se na monoglycidyllovou sloučeninu adují polyaminy a případně karboxylové kyseliny. Při teplotě 120 až 200 °C pak probíhá

amidace. Vytvořená amidová mýdla se rozpadají a dochází k reakci karboxylových kyselin s polyaminy za uvolnění reakční vody. Případně přítomné estery epoxidovaných nenasyčených mastných kyselin podléhají aminolýze, při které se odštěpuje těkavý alkohol a opět vznikají amidové vazby. Při teplotě nad 200 °C nastává částečná cyklizace aminoamidů za tvorby imidazolinových derivátů.

Při dvoustupňovém technologickém způsobu výroby aminoamidů se nejdříve na monoglycidyllovou sloučeninu naaduje při teplotě 50 až 100 °C molární přebytek polyaminů (vztaheno na obsah aminoskupin) nebo při teplotě 80 až 130 °C menší množství karboxylových kyselin. Posledně zmíněnou adici lze urychlit přidávkem katalyzátoru, například trec. aminů, kvartérních amoniových sloučenin a Friedel-Craftsových katalyzátorů. Ve druhém stupni se vzniklé adukty při teplotě 120 až 200 °C podrobí amidaci reakcí s karboxylovými kyselinami, resp. s polyaminy. Podle jiného postupu se nejprve provede amidace při teplotě 150 až 250 °C Celsia, a to reakcí molárního přebytku polyaminů (vztaheno na obsah aminoskupin) s karboxylovými kyselinami. Připravený meziprodukt se pak dále při teplotě 60 až 120 °C Celsia nechá reagovat s monoglycidyllovou sloučeninou nebo s její směsí s jinými epoxidy. Při obou postupech se pracuje tak, aby molární poměr aminových karboxylových a epoxidových skupin byl 1:0,05 až 0,5:0,1 až 1.

Aminoamidy takto připravené tvoří kapalné produkty o viskozitě 300 až 1000 mPa.s/25 °C a aminovém čísle 200 až 600. Jsou dobře rozpustné v organických polárních rozpouštědlech a zvláště ve vodě, s níž tvoří 40- až 50% roztoky. Aminoamidy jsou určeny především jako tvrdidla polyepoxidových sloučenin, zejména pak epoxidových pryskyřic na bázi produktů alkalické kondenzace epichlorhydrinu a bisfenolu A. V přítomnosti běžných přísad (pigmentů, plniv, barviv, katalyzátorů, rozpouštědel, povrchově aktivních látek aj. aditiv) poskytují velmi reaktivní epoxidové kompozice, tmely, lepidla, impregnační roztoky a především pak nátěrové hmoty, vytvrzované i v přítomnosti vody. Vytvrzení epoxidových pryskyřic pak nastává při teplotě místnosti nebo při teplotě mírně zvýšené (30 až 50 °C) za vzniku trojrozměrných makromolekulárních látek s dobrými chemickými a fyzikálně mechanickými vlastnostmi.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, kterými se však jeho rozsah nikterak neomezuje. Uvedená procenta a díly jsou uvažovány jako jednotky hmotnosti. Stanovení aminového čísla, viskozity, obsahu epoxidových skupin apod. bylo provedeno podle monografie F. Rybníkář, Z. Ditzrych, Z. Klácel, O. Ordelt: Analýza a zkoušení plastických hmot. SNTL, Praha 1965.

## Příklad 1

Do vyhřátého reaktoru se předloží všechny výchozí složky, tj. 212,0 dílu (0,76 molu) mastných kyselin tallového oleje, 378,9 dílu (1,08 molu) butylesterů epoxidovaných kyselin sójového oleje (epoxidový ekvivalent 0,28/100 g), 15,6 dílu (0,12 molu) butylglycidyléteru a 367,0 dílu (1,94 molu) tetraethylpantaminu. Reakční směs se za účinného míchání zhomogenizuje a během 3 hodin se postupně vyhřeje na teplotu 200° Celsia, při které se udržuje ještě 1 hodinu. Současně se oddestilovává reakční voda a butanol. Získaný aminoamid má aminové číslo 390 a viskozitu 310 mPa.s/25 °C. Používá se zejména k vytvrzování epoxidových pryskyřic pod vodou, například při přípravě plastbetonů pro opravu dna vodních nádrží.

## Příklad 2

Do reaktoru se nejdříve vnese 410,5 dílu (2,17 molu) tetraethylpentaminu a 366,3 dílu (1,08 molu) glycidylstearátu. Reakční směs se během 1 hodiny vyhřeje nejvýše na 100 °C a při této teplotě se udržuje až do zreagování veškerých epoxidových skupin. Ke vzniklému polyaduktu se pak přidá 118,6 dílu (0,82 molu) kyseliny oktoové. Následuje amidace při teplotě 150 až 180 °C po dobu 2 hodin za současného oddestilování vedlejších těkavých reakčních zplodin. Připravený aminoamid má aminové číslo 486 a viskozitu 398 mPa.s/25 °C. Je vhodný jako tvrdidlo vodných epoxidových disperzí používaných na interiéry škol, nemocnic, restaurací a potravinářských závodů.

## Příklad 3

Do reaktoru se vnese 113,1 dílu (0,19 mo-

lu) dimerizovaných kyselin tallového oleje, 113,4 dílu (0,38 molu) monomerních kyselin tallového oleje, 350,1 dílu (2,39 molu) triethyltetraminu a 12,8 dílu (0,20 molu) etyléndiaminu. Tyto komponenty se za míchání vyhřejí a při teplotě 150 až 220 °C podrobí amidaci po dobu 3 hodin za současného oddestilování reakční vody. Získaný meziprodukt se pak ochladí na 90 °C a přidá se směs 335 dílu (0,86 molu) butylesterů epoxidovaných kyselin sójového oleje (epoxidový ekvivalent 0,21/100 g) a 30 dílu (0,18 molu) krezylglycidyléteru. Teplota reakční směsi se udržuje v rozmezí 90 až 120 °C po dobu 30 min. Vzniklý aminoamid má aminové číslo 456 a viskozitu 820 mPa.s/25 °C. Je použitelný k vytvrzování licích a impregnačních epoxidových pryskyřic, dále laků, lepidel a tmelů, a to bez přítomnosti vody.

## Příklad 4

Do reaktoru se v první fázi přípravy předloží 296,5 dílu (1,22 molu) laurylglycidyléteru, 104,4 dílu (0,38 molu) kyselin tallového oleje, 112,1 dílu (0,38 molu) kyselin ricinového oleje a 0,9 dílu lauryldimethylbenzylamoniumbromidu jako katalyzátoru. Reakční směs se za míchání vyhřeje na 120° Celsia a při této teplotě se udržuje ca 1 hodinu až do poklesu čísla kyselosti směsi pod 10 mg KOH/g. K získanému produktu se pak ve druhé fázi při 120 °C přidá směs 252,2 dílu (1,36 molu) tetraethylpentaminu a 79,2 dílu (0,58 molu) p-xylylendiaminu. Reakční teplota se během 30 min. zvýší až na 200 °C a při ní se po dobu 2 hodin oddestilovávají vedlejší reakční zplodiny. Připravený aminoamid má aminové číslo 350 a viskozitu 860 mPa.s/25 °C. Úspěšně lze použít k vytvrzování podlahových nátěrů nanášených na vlhký beton.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nízkoviskózních aminoamidů reakcí polyaminů s karboxylovými a epoxidovými sloučeninami, vyznačující se tím, že se podrobí vzájemné reakci v jediném nebo ve více stupních alkylen- a polyalkylenpolyaminu a/nebo cyklické diaminy obsahující 2 až 9 atomů dusíku a 2 až 19 atomů uhlíku, monomerní a/nebo polymer-ní karboxylové kyseliny se 2 až 36 atomy uhlíku a epoxidy obsahující 10 až 100 hmot. procent monomerních monoglycidylových sloučenin se 4 až 31 atomy uhlíku, a to v molárním poměru aminových, karboxylových a epoxidových skupin 1 : 0,05 až 0,5 : 0,1 až 1, při teplotě 50 až 250 °C a za současného oddestilování vedlejších těkavých zplodin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že při dvoustupňovém postupu se podrobí reakci při teplotě 60 až 220 °C alespoň jeden polyalkylenpolyamin se směsí alifatických monokarboxylových kyselin a s monoglycidylovou sloučeninou.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se

tím, že při dvoustupňovém postupu se v prvním stupni při teplotě 50 až 100 °C naaduje na monoglycidylovou sloučeninu polyamin použitý v molárním přebytku a ve druhém stupni se vzniklý adukt podrobí při teplotě 150 až 200 °C amidaci reakcí s karboxylovými kyselinami.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že při dvoustupňovém postupu se v prvním stupni při teplotě 150 až 250 °C provede amidace karboxylových kyselin jejich reakcí s polyaminy použitými v molárním přebytku a ve druhém stupni se na vzniklý meziprodukt při teplotě 60 až 120 °C naaduje monoglycidylová sloučenina.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že při dvoustupňovém postupu se v prvním stupni při teplotě 80 až 130 °C naadují na monoglycidylovou sloučeninu použitou v molárním přebytku karboxylové kyseliny a ve druhém stupni se vzniklý adukt podrobí při teplotě 120 až 200 °C reakci s polyaminy.