



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218997
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 03 81
(21) (PV 1592-81)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/48
C 08 G 69/26

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Způsob výroby modifikovaných aminoamidů

1

Vynález se týká způsobu výroby aminoamidů modifikovaných nízkomolekulárními akrylovými polymery. Jeho podstata spočívá v tom, že aminoamidy na bázi reakčních produktů polyaminů s alifatickými karboxylovými kyselinami a/nebo epoxidovými sloučeninami a popřípadě s fenolaminoaldehydovými kondenzáty nebo jejich výchozí složky či meziprodukty se podrobí při teplotě 50 až 250 °C reakci s 5 až 60 % hmot. akrylových polymerů a/nebo kopolymerů o mol. hmotnosti 500 až 30 000 za současného oddestilování vedlejších těkavých zplodin. Modifikované aminoamidy se používají k vytvrzování epoxidových pryskyřic.

2

Vynález se týká způsobu výroby aminoamidů modifikovaných nízkomolekulárními akrylovými polymery. Modifikované aminoamidy reagují za studena s epoxidovými pryskyřicemi, s nimiž poskytují trojrozměrné makromolekulární látky výborných mechanických vlastností.

Syntéza aminoamidů spočívá v reakci polyaminů s monomerními či polymerními mastnými kyselinami (patent USA číslo 2 379 413, 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. 92 573, 101 588, 106 010, čs. AO číslo 187 162, 218 987). Získané produkty mají volné reaktivní aminoskupiny, které reagují při teplotě místnosti s epoxidovými pryskyřicemi nebo i s vodou ředitelnými, tj. s epoxidovými vodnými disperzemi či s vodorozpuštěnými produkty. Zlepšení vodorozpuštěnosti aminoamidů, stability jejich vodných roztoků a zdokonalení vlastností vytvrzených epoxidových pryskyřic se dosahuje různou modifikací. Ta zahrnuje např. adici α,β -nenasycených karboxylových kyselin a jejich estery (patent USA číslo 3 816 366) nebo reakcí s fenolaminoaldehydovými kondenzáty (čs. AO č. 193 190).

Podstatného zlepšení fyzikálně mechanických vlastností vytvrzených epoxidových pryskyřic se dosáhne použitím tvrdidel, připravených podle následujícího vynálezu, jehož předmětem je způsob výroby modifikovaných aminoamidů na bázi reakčních produktů polyaminů obsahujících 2 až 9 atomů dusíku a 2 až 19 atomů uhlíku s alifatickými monomerními či 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 50 až 250 °C a případně v přítomnosti až 45 hmot. % organických rozpouštědel a/nebo až 5 hmot. % katalyzátorů reakci s 5 až 60 hmot. % akrylových polymerů a/nebo kopolymerů o molekulové hmotnosti 500 až 30 000 za současného oddestilování vedlejších těkavých zplodin. S výhodou se uvedené reakční produkty modifikují reakcí s termoplastickými nebo termoreaktivními polymery a/nebo kopolymerů akrylové a metakrylové kyseliny, jejich esterů, nitrilů nebo amidů.

Aminoamidy modifikované podle vynálezu mají ve srovnání se známými aminoamidy některé přednosti. Především vhodnou volbou druhů a množství výchozích složek aminoamidů, modifikujících akrylových polymerů a kopolymerů i výrobní technologie se získají produkty, které mají nízkou vis-

kozitu a jsou dobře rozpustné i ve vodě. Představují výborná tvrdidla epoxidových pryskyřic bezvodých a zvláště pak typů ve vodě rozpustných či vodou ředitelných (disperzí). Přitom jsou i v přítomnosti vody velmi reaktivní, takže k vytvrzení dochází již při teplotě místnosti. Vytvrzené epoxidové pryskyřice mají dobré fyzikálně mechanické vlastnosti a dobrou přilnavost k podkladům i ve vodném prostředí.

Při výrobě modifikovaných aminoamidů podle vynálezu se vychází z aminoamidů, jejichž syntéza je všeobecně známa. Výhodné výrobní technologie jsou popsány např. 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 náleží zejména alifatické alkylen- a polyalkylenpolyaminy obsahující primární a sekundární aminoskupiny (etyléndiamin, dietyléndiamin, trietyléndiamin, tetraetyléndiamin, di-1,2- a -1,3-propantriamin, tri-1,3-propantetramin, hexametyléndiamin, bis (/hexametylén/triamin aj.) a dále též primární cyklické diaminy (např. cyklohexandiaminy, diaminomenthany, diaminodicyklohexylalkany, diaminodifenylalkany, xylylendiaminy, fenylylendiaminy a naftylendiaminy).

Další reaktivní komponenty tvoří alifatické karboxylové kyseliny obsahující 2 až 36 atomů uhlíku. Zahrnují především nasycené a nenasyčené kyseliny monokarboxylové (octovou, propionovou, máselnou, 2-etylhexanovou, oktoovou, pelargonovou, laurovou, myristovou, palmitovou, stearovou, olejovou, linolenovou, linolovou, ricinolejovou, palmitolejovou, eleostearovou aj.) a případně též dikarboxylové (např. dimery nenasyčených mastných kyselin, kyselinu adipovou, azelačtinovou, maleinovou a fumarovou). 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, světlíkového, citrónového, perillového, bankulového, ricinového, sezamového, olivového, makového, slunečnicového a olejů rybích). Místo těchto přírodních mastných kyselin jsou také vhodné mastné kyseliny syntetické.

Epoxidové sloučeniny, používané při syntéze aminoamidů podle tohoto vynálezu, jsou zastoupeny především epoxidovanými estery nenasyčených mastných kyselin se 12 až 22 atomy uhlíku izolovaných z výše uvedených vysychavých a polovysychavých rostlinných a živočišných olejů. Rovněž jsou vhodné polyepoxidové sloučeniny a pryskyřice, hlavně polyglycidylétery připravené alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanem (bis-fenolem A), bis(4-hydroxyfenyl)sulfonem (bis-fenolem S) nebo s polyalkylenglykoly. Dále

přicházejí v úvahu polyglycidylestery, polyglycidylaminy, alifatické a cykloalifatické polyepoxydy získané epoxidací příslušných nenasyčených sloučenin perkyselinami, epoxidované nízkomolekulární homopolymery a kopolymery butadienu. Důležité jsou především nízkomolekulární epoxidové sloučeniny s delšími plastifikujícími alifatickými řetězci a s nižším obsahem epoxidových skupin, které poskytují aminoamidy o nižší viskozitě. Mezi ně patří také monoglycidylové sloučeniny, především monoglycidylestery, jako butylglycidylester, decylglycidylester, fenylglycidylester a krezylglycidylester, dále monoglycidylestery, monoglycidylaminy a jiné monoepoxidové sloučeniny.

Při modifikaci aminoamidů podle vynálezu není zapotřebí vždy vycházet z již předem připravených aminoamidů. Tyto mohou vznikat z výchozích složek nebo meziproduktů „in situ“ až v průběhu modifikace samé. Jednotlivé výchozí komponenty aminoamidů 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, tj. vždy v molárním přebytku aminoskupin.

Modifikující komponenty tvoří nízkomolekulární akrylové polymery a kopolymery, jejichž příprava je známa a není předmětem tohoto vynálezu. Při jejich syntéze se vychází především z (met)akrylových monomerů obsahujících jednu dvojnou vazbu, jako je např. kyselina akrylová, metylakrylát, etylakrylát, butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, 2-hydroxyethylakrylát, 2-hydroxypropylakrylát, glycidylakrylát, akrylonitril, akrylamid a jeho deriváty, dále kyselina metakrylová, metylmetakrylát, etylmetakrylát, butylmetakrylát, 2-ethylhexylmetakrylát, 2-hydroxyethylmetakrylát, 2-hydroxypropylmetakrylát, glycidylmetakrylát, metakrylamid a metakrylonitril. Kromě těchto (met)akrylových monomerů tvoří kopolymerní složku také i jiné monoolefiny, přednostně styren, vinylacetát a vinylchlorid, dále vinyltoluen, α -methylstyren, vinylversát, vinylidenchlorid, vinylétery, alylové a jiné nenasyčené polymerace schopné sloučeniny. Tvoří kapalně oligomery či kooligomery, nízkoviskózní až vysokoviskózní homopolymery a kopolymery o molekulové hmotnosti 500 až 30 000. Kapalně produkty se používají přímo, polymery a kopolymery o vyšší molekulové hmotnosti pak přednostně ve formě roztoků v nereaktivních rozpouštědlech nebo v reaktivních monomerech. Obsahují esterové, karboxylové, nitrilové, amidové a jiné skupiny, které jsou za zvolených reakčních podmínek schopny reakce s aminoamidy nebo s jejich výchozími složkami či meziprodukty. Přidávají se v množství 5 až 60 hmot. %, vztaheno na celkovou hmotnost modifikovaného aminoamidu, a to v závislosti na druhu použité modifikující komponenty, modifikovaného aminoamidu a na po-

žadovaných vlastnostech konečného produktu.

Modifikace uvedených aminoamidů a akrylových polymerů a kopolymerů probíhá přítomna ve výchozích akrylových oligopřítomnosti až 45 hmot. % rozpouštědel. V závislosti na molekulové hmotnosti modifikující nebo modifikované komponenty se používají organická rozpouštědla nereaktivní (alifatické a aromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky, estery, étery, ketony, alkoholy či jejich směsi) a/nebo reaktivní (kapalné akrylové a alylové monomery, monoepoxidové sloučeniny). Rozpouštědla jsou buď přítomna ve výchozích akrylových oligomerech a polymerech, nebo se přidávají dodatečně. Ke zkrácení reakční doby lze přidat až 5 hmot. % katalyzátorů.

Při modifikaci aminoamidů podle vynálezu je možno obecně postupovat následovně. Obvykle se aminoamidy o aminovém čísle 200 až 600 podrobí reakci s kapalnými akrylovými oligomery či polymery nebo s jejich roztoky v organických rozpouštědlech. Při teplotě 100 až 250 °C dochází k amidaci za současného oddestilování reakční vody, po skončení přípravy případně i nereaktivního organického rozpouštědla. Jinak se může postupovat také tak, že se modifikující komponenta nechá reagovat s výchozími surovinami či meziprodukty aminoamidů, které se pak 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 50 až 250 °C za atmosferického či sníženého tlaku a oddestilování vedlejších těkavých zplodin. Tak dochází k podstatně hlubší chemické modifikaci aminoamidů a tím k účinnější úpravě jejich vlastností. Modifikované aminoamidy se připravují v míchaném reaktoru opatřeném pláštěm pro ohřev či chlazení a destilačním nástavcem s chladičem.

Získané modifikované aminoamidy tvoří kapalně produkty o viskozitě 600 až 6000 mPa.s/25 °C a aminovém čísle 200 až 600. Jsou dobře rozpustné v organických polárních rozpouštědlech a částečně i ve vodě. Používají se 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 a jiných aditiv) poskytují velmi reaktivní epoxidové lepicí kompozice, tmely, lepidla, impregnační roztoky a především pak nátěrové hmoty vytvrzované i v přítomnosti vody. Vytvrzení nastává při teplotě místnosti nebo při teplotě mírně zvýšené (30 až 50 °C) za vzniku trojrozměrných makromolekulárních látek s výbornými fyzikálně mechanickými vlastnostmi.

Předmět vynálezu je dále doložen příkla-

dy provedení kterými se však jeho rozsah nijak neomezuje. Uvedené díly a procenta jsou uvažovány jako jednotky hmotnostní. Stanovení aminového čísla viskozity, obsahu epoxidových skupin apod. bylo provedeno metodami uvedenými v monografii Rybníkář F., Ditrych Z., Klácel Z., Ordelt O.: Analýza a zkoušení plastických hmot. SNTL, Praha 1965.

Příklad 1

Výchozí aminoamid o aminovém čísle 350 a viskozitě 320 mPa.s/25 °C se připraví reakcí 11,58 dílu (0,11 molu) dietylentriaminu, 16,42 dílu (0,11 molu) trietylentetraminu, 5 dílů (0,04 molu) kyseliny oktoové, 1976 dílů (0,07 molu) kyselin lněného oleje a 52,10 dílu (0,15 molu) butylesterů epoxidovaných kyselin lněného oleje. 80 dílů tohoto aminoamidu se v reaktoru smísí se 40 díly 50% roztoku kopolymeru 40 % metylmetakrylátu, 50 % butylakrylátu a 10 % kyseliny akrylové (molekulová hmotnost 5000) ve směsi xylenu a butanolu (hmot. poměr 4 : 1). Reakční směs se za míchání postupně vyhřívá nejvýše na teplotu 200 °C. Současně se oddestilovávají vedlejší těkavé reakční zplodiny, tj. voda, částečně metanol a butanol, nakonec pak použita organická rozpouštědla. Získaný modifikovaný aminoamid má aminové číslo 270 a viskozitu 750 mPa.s/250 °C. Je vhodný k vytvrzování epoxidových nátěrových hmot nanášených na vlhký povrch stavebních materiálů.

Příklad 2

Do vyhřátého reaktoru se postupně naváží 40 dílů kopolymeru o mol. hmotnosti 3000 složeného ze 70 % styrenu, 25 % butylakrylátu a 5 % akrylonitrilu, 30 dílů (0,19 molu) dietylentriaminu, 16 dílů (0,11 molu) tri-

etylentetraminu a 12 dílů etylenglykolmonobutyléru. Reakční směs se vyhřeje na 110 °C a nechá reagovat. Nastává aminolyza akrylového kopolymeru za současného oddestilování butanolu. Po ochlazení na 40 °C se za míchání dále vnáší 52 dílů (0,15 molu) butylesterů epoxidovaných kyselin sójového oleje (epoxidový ekvivalent 0,28/100 g), 5 dílů (0,04 molu) kyseliny oktoové a 20 dílů (0,07 molu) kyselin lněného oleje. Směs se pomalu vyhřívá na 80 °C, při této teplotě se drží 1 h a pak se teplota zvyšuje až na 230 °C. Současně se oddestilovává reakční voda, butanol, a zbytky rozpouštědla. Připraví se modifikovaný aminoamid o aminovém čísle 410 a viskozitě 2100 mPa.s/25 °C. Lze jej aplikovat zejména při vytvrzování epoxidových pryskyřic pod vodou, např. při přípravě plastbetonů pro opravu vodních nádrží.

Příklad 3

Do reaktoru se vnese 40 dílů (0,21 molu) tetraetylenpentaminu a 49 dílů (0,14 molu) epoxybutylstearátu. Směs se během 1 h vyhřeje nejvýše na 100 °C a při této teplotě se drží až do zreagování veškerých epoxidových skupin. Ke vzniklému polyaduktu se naváží 12 dílů (0,08 molu) kyseliny oktoové a při teplotě 50 až 60 °C 18 dílů 50% vodné disperze kopolymeru o molekulové hmotnosti 25 000 obsahujícího 35 % metylmetakrylátu, 60 % etylakrylátu a 5 % akrylamidu. Reakční směs se zvolna zahřívá na teplotu 160 až 200 °C, kdy se nechá reagovat 2 h. Současně se oddestilovává voda z akrylové disperze, voda reakční a příslušné alkoholy. Modifikovaný aminoamid má aminové číslo 390 a viskozitu 3500 mPa.s/25 °C. Je použitelný při vytvrzování licích a impregnačních epoxidových pryskyřic, dále laků, lepidel a tmelů bez přítomnosti vody.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby modifikovaných aminoamidů na bázi reakčních produktů polyaminů obsahujících 2 až 9 atomů dusíku a 2 až 19 atomů uhlíku s alifatickými monomerními či 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 50 až 250 °C a případně v přítomnosti až 45 hmot. % organických rozpouštědel a/nebo až 5 hmot. % katalyzátorů reakci s 5 až 60 hmot. % akrylových polymerů a/nebo kopolymerů o molekulové hmotnosti 500 až 30 000 za současného oddestilování vedlejších těkavých zplodin.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se uvedené reakční produkty modifikují reakcí s termoplastickými nebo termoreaktivními polymery a/nebo kopolymerů akrylové a metakrylové kyseliny, jejich esterů, nitrilů nebo amidů.