

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 519

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 59/54

(21) PV 5334-87.L

(22) Přihlášeno 14 07 87

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 13 07 90

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., KRŠNÁK FRANTIŠEK dipl. tech.,
ÚSTÍ nad Labem, EXNEROVÁ KARLA ing., DĚČÍN,
JAROLÍMEK PŘEMYSL RNDr., ÚSTÍ nad Labem

(54)

Aminoamidové pryskyřice

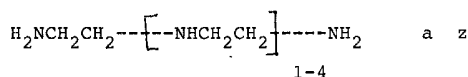
(57) Řešení se dotýká oblasti tvrdidel a modifikátorů na bázi aminoamidových pryskyřic. Je řešen problém přípravy aminoamidových pryskyřic s nízkou tenzí par, zlepšenou snášenlivostí a dobrými povrchovými parametry filmu. Podstata je založena na polykondenzaci karboxylových kyselin o střední molekulové hmotnosti 146 až 650 se směsí sestávající z 20 až 90 hmot. % alifatických polyaminů a 10 až 80 hmot. % heterocyklických polyaminů v molárním poměru polyamin : COOH = 0,9 až 3:1.

CS 266 519 B1

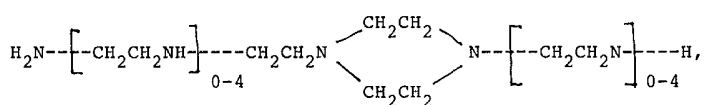
Vynález se týká aminoamidových pryskyřic, se sníženou tenzí par, nižší toxicitou a zlepšenými povrchově aktivními vlastnostmi. Používají se jako modifikační složky nátěrových hmot, tvrdidla epoxidových pryskyřic a polyfunkčních akrylátových nebo maleinátových pryskyřic.

Aminoamidové pryskyřice nalézají rozsáhlé použití při výrobě tavných lepidel, modifikátorů nátěrových hmot pro snížení stékavosti, retenčních látek při výrobě papíru, při tvrzení epoxidových a dalších reaktivních pryskyřic. Nízkomolekulární aminoamidové pryskyřice obsahují často jisté množství volných polyaminů pro snížení viskozity. Přítomnost i malého množství používaných volných polyaminů (zejména diethylentriaminu a dipropylentriaminu) způsobuje při aplikaci znečišťování pracovního ovzduší nepříjemnými a toxickými výpary. Osoby, které přicházejí s takovými výpary do styku po delší čas trpí tvrdošíjnými exémy, jejichž léčení je dlouhodobé a náročné. Je proto žádoucí připravovat takové aminoamidové pryskyřice, které i při obsahu volných polyaminů mají zanedbatelné nebo nulové tenze par a generují pouze neškodné množství výparů. Řada aminoamidových pryskyřic se obtížně mísí s některými typy epoxidových modifikovaných pryskyřic, což působí řadu obtíží při průmyslové aplikaci. Je proto žádoucí upravit strukturu aminoamidových pryskyřic tak, aby efekt lipofilní složky byl usměrněn nebo minimalizován. Pokud se aminoamidové pryskyřice používají jako tvrdidla epoxidových nebo polyfunkčních akrylátových pryskyřic je žádoucí, aby struktura vytvrzené hmoty byla upravená k co největší souměrnosti, což podmiňuje získání hmot vysoce houževnatých a odolných působení běžných exogenních faktorů. Tyto nedostatky a problémy aminoamidových pryskyřic se řeší více či méně úspěšně rozličnými cestami jako je modifikace aminoamidových pryskyřic, předkondenzace s vytvrzovanými pryskyřicemi, použitím egalizátorů a podobně. Výsledné účinky však nejsou dostatečně uspokojivé a proto v posledních letech dochází k odklonu aplikace aminoamidových pryskyřic v roli tvrdidel.

Rozsáhlými experimentálními pracemi jsme nyní zjistili, že uvedené nedostatky lze z větší části nebo zcela odstranit, pokud se aminoamidové pryskyřice připravují polykondenzací příslušných karboxylových kyselin se směsí alifatických a heterocyklických polyaminů. Aminoamidové pryskyřice podle vynálezu se připravují polykondenzací karboxylových kyselin o střední molekulové hmotnosti 146 až 650, nebo jejich C_1 až C_4 esterů, se směsí polyaminů sestávající z 20 až 90 hmot. % alifatických polyaminů struktury



10 až 80 hmot. % heterocyklických polyaminů struktury



v molárním poměru polyamin : COOH nebo COOR = 0,9 až 3:1, kde R je alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku v molekule.

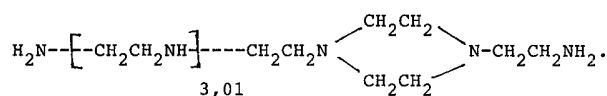
Připravené aminoamidové pryskyřice jsou viskozni kapaliny s vynikající mísitelností se známými typy epoxidových pryskyřic. Při manipulaci s aminoamidovými pryskyřicemi dle vynálezu nedochází k vývoji exhalací, nebo jen v nepatrném množství a to i při velkoplošných aplikacích jako je výroba litých podlah, plastbetonových dílců, při rozlivových penetracích a podobně. Oproti známým aminoamidovým pryskyřicím lze pozorovat zlepšení tokových vlastností, rozlivu a zmenšení množství vad filmu, nebo jejich vymizení (krátery, mastná oka aj.).

P ř í k l a d 1

146 g (1 mol) kyseliny adipové se mísí se 2 moly (368 g) směsných polyaminů o složení: 3,8 % dietyléntriamin, 11,9 % trietyléntetramin, 27,9 % tetraetylénpentamin, 46,3 % pentaetylénhexamin a 10,1 % N-aminoethylpiperazin. Ke směsi se přidá 1 g jemně rozetřeného siřičitanu sodného, načež se směs za míchání a oddestilování vyloučené vody vyhřívá 1 hodinu na 150 °C, 30 minut na 180 °C a 30 minut na 190 °C, kde se udržuje do poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g. Produktem je aminoamidová pryskyřice o aminovém čísle 357 mg KOH/g, viskozitě 8 450 mPa.s/25 °C, ekvivalentní hmotnosti 49,1 a čísla kyselosti 3,1 mg KOH/g. Tenze par je nižší jak 13 Pa při 30 °C.

P ř í k l a d 2

613 g (1 mol) technických polymerních mastných kyselin (MK) obsahujících 5 % monomerních MK, 22 % trimerních MK a 73 % dimerních MK, se mísí se 3 moly (713 g) směsi polaminů o složení: 41,3 % tetraetylénpentaminu, 20,3 % pentaetylénhexaminu, 12,1 % hexaetylénheptaminu a 26,3 % heterocyklických polyaminů struktury



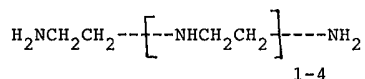
Za míchání a současně destilací uvolněné vody se směs vyhřeje během 30 minut na 180 až 185 °C a na této teplotě se udržuje do poklesu čísla kyselosti pod 3 mg KOH/g. Získaná aminoamidová pryskyřice má viskozitu 15 980 mPa.s/25 °C, aminové číslo 422 mg KOH/g, ekvivalentní hmotnost 82 a tenzi par při 25 °C menší jak 0,1 Pa.

P ř í k l a d 3

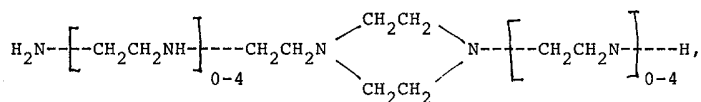
186 g (1 mol) metylesteru kyseliny isononanové se mísí s 0,9 molu (120 g) směsí polyaminů o složení: 35,0 % dietyléntriaminu, 34,4 % trietyléntetraminu, 14,2 % N-aminoethylpiperazinu a 16,4 % bis-(N,N'-aminoethyl)piperazinu. Ke směsi se přidá 0,5 g etylátu draselného a směs se za současně destilace uvolněného metanolu vyhřeje na 150 °C, kde se udržuje 60 minut, načež se vyhřeje na 180 až 185 °C, kde se udržuje do skončení vývoje metanolu. Produkt má viskozitu 1,845 mPa.s/25 °C, aminové číslo 520 mg KOH/g, ekvivalentní hmotnost 94 a tenzi par 1,5 Pa.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Aminoamidová pryskyřice připravitelná polykondenzací karboxylových kyselin o střední molekulové hmotnosti 146 až 650, nebo jejich C₁ až C₄ esterů, se směsí polyaminů sestávajících z 20 až 90 hmot. % alifatických polyaminů struktury:



a z 10 až 80 % heterocyklických polyaminů struktury



v molárním poměru polyamin : COOH nebo COOR = 0,9 až 3:1, kde R je alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku v molekule.