



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242293
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 22 12 84
(21) [PV 10307-84]

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
C 09 D 3/70
C 08 G 18/60

(73)
Autor vynálezu

KINCL JAROMÍR ing., PARDUBICE; HIREŠ JAROSLAV RNDr. CSc.,
PŘELOUČ; HORÁK JAROSLAV, PARDUBICE; DRÁBEK JAN ing.,
PARDUBICE; OPLUŠTILOVÁ HERMÍNA ing., BRNO;
ELINGER KAREL ing., BRNO; STRÁNECKÝ JAN ing., BRNO;
MACKŮ VLADISLAV ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy nízkoviskózních ve vodě rozpustných polyaminoamidů

1

Reakcí aduktů na bázi nenasyčených
mastných kyselin a anhydridů α, β -nenasy-
cených dikarboxylových kyselin s konden-
začními produkty fenolů a aldehydů a ná-
slednou reakcí s polyaminy, přičemž aduk-
ty jsou esterifikovány při teplotě 100 až
250 °C jednomocnými alkoholy s počtem
uhlíkových atomů 2 až 8 tak, aby číslo ky-
selosti esterifikovaného aduktu kleslo pod
200 mgKOH/g, s výhodou 80 až 150 mgKOH/
g, načež se nezreagovaný jednomocný al-
kohol odstraní.

2

Vynález se týká způsobu přípravy ve vodě rozpustných polyaminoamidů reakcí aduktů, připravených z nenasyčených mastných kyselin a anhydridů α,β -nenasyčených dikarboxylových kyselin, s kondenzačními produkty fenolů a aldehydů, a reakcí vzniklého produktu s polyaminy, přičemž adukty jsou esterifikovány jednomocnými alkoholy. Tyto polyaminoamidy jsou vhodné v kombinaci s epoxidovými pryskyřicemi jako vodou ředitelné tmely, nátěrové hmoty nebo lepidla tvrditelné při teplotách větších než 5 °C.

Příprava polyaminoamidů je obecně známa. Přípravují se reakcí polykarboxylových kyselin s polyaminy při teplotách 100 až 250 °C. Nejstarší známý ve vodě rozpustný polyaminoamid je reakční produkt polymerovaných mastných kyselin a alifatických polyaminů (brit. pat. č. 909 494). Jeho vodné roztoky jsou však značně viskózní a ředitelnost vodou je omezena. Pro snížení viskozity bylo nutno přidávat organická rozpouštědla. Další nevýhodou je jejich citlivost ke vzdušnému oxidu uhličitému, což nepříznivě ovlivňuje kvalitu lakových filmů. Některé nedostatky, hlavně citlivost k oxidu uhličitému karboxylovými kopolymery konjugovaných byly odstraněny kombinací těchto polyaminoamidů s aromatickými vinylsloučeninami (amer. pat. č. 3 449 278), nebo s monoglycidylethery (brit. pat. číslo 1 242 783), fenolformaldehydovými kondenzáty (čs. autorské osvědčení č. 193 190) a dieny (čs. autorské osvědčení č. 218 996), nebo meth(akrylovými) sloučeninami (čs. autorské osvědčení č. 218 997). Společnou nevýhodou těchto polyaminoamidů je značná viskozita jejich vodných roztoků, což zhoršuje možnost pigmentace, plnění i aplikovatelnost.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje vynález a navíc zlepšuje odolnost vytvrzených kompozic s epoxidovými pryskyřicemi proti působení vody. Předmětem tohoto vynálezu je způsob přípravy nízkoviskózních ve vodě rozpustných polyaminoamidů reakcí aduktů, připravených při teplotě 150 až 250 °C z nenasyčených mastných kyselin a anhydridů α,β -nenasyčených dikarboxylových kyselin, s kondenzačními produkty fenolů a aldehydů při uvedené teplotě a další reakcí vzniklého produktu při teplotě 100 až 250 °C s polyaminy o počtu dusíkových atomů 2 až 10 a uhlíkových atomů 2 až 20 ve hmot. poměru 1 : 0,1 až 1 : 1. Podstata vynálezu spočívá v tom, že adukty nenasyčených mastných kyselin a anhydridů α,β -nenasyčených dikarboxylových kyselin se při teplotě 100 až 250 °C esterifikují jednomocnými alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 8 ve hmot. poměru 1 : 0,1 až 1,2 tak, aby číslo kyselosti esterifikovaného aduktu kleslo pod 200 mg KOH/g, s výhodou na 80 až 150 mg KOH/g, načež se nezreagovaný jednomocný alkohol odstraní.

Polyaminoamidy připravené podle uvede-

ného vynálezu tvoří s vodou čiré nebo mírně zakalené roztoky, jejichž viskozita je při stejné sušině a stejném aminovém čísle podstatně nižší ve srovnání s jinými ve vodě rozpustnými polyaminoamidy. Jejich další výhodou proti jiným polyaminoamidům je značná reaktivita s epoxidovými pryskyřicemi, která se projevuje i při relativně nízkých teplotách.

Aminovou složkou těchto polyaminoamidů jsou polyaminy obsahující 2 až 10 dusíkových atomů a 2 až 20 uhlíkových atomů. Jsou to acyklické polyalkylenpolyaminy a primárními a sekundárními aminoskupinami, např. ethylendiamin, diethylentriamin, dipropylentriamin, tetraethylenpentamin, hexametylendiamin apod. Rovněž lze použít cyklické diaminy, např. cyklohexandiamin, fenylen- nebo naftylen- diaminy, diaminodifenylalkany a jiné. Aminy se buď přidávají do reakční směsi v přebytku ke karboxylovým skupinám esteru, nebo se do předloženého aminu přidává příslušný ester.

Další složkou je kyselý polyester, jehož základními surovinami jsou mastné kyseliny, anhydridy α,β -nenasyčených dikarboxylových kyselin, jednomocné alkoholy a kondenzační produkty fenolů s aldehydy. Z mastných kyselin se používají mastné kyseliny izolované z různých polovysychavých nebo vysychavých olejů, jako jsou např. kyseliny z tallového, sójového, lněného, ricinového oleje apod. Tyto kyseliny reagují s anhydridy α,β -nenasyčených dikarboxylových kyselin se 2 až 8 uhlíkovými atomy v řetězci. Jedná se o anhydrid kyseliny maleinové, itakonové, ftalové. Vzniklý adukt je pro snížení čísla kyselosti pod 200 mg KOH/g esterifikován jednomocnými alkoholy majícími v řetězci 2 až 8 atomů uhlíku. Je možno použít ethanolu, propanolu, n-butanolu, isopropanolu, n-hexanolu, 2-ethylhexanolu i jiných alkoholů. K takto připravenému kyselému esteru se přidává 2 až 30 % hmot. novolakové pryskyřice na bázi fenolů a aldehydů. Nejvhodnější je fenol- nebo kresolformaldehydový novolak. Místo fenolu nebo kresolů je možno pro přípravu vhodného novolaku také použít xylenolů nebo dihydroxydifenylalkanů.

Syntéza polyaminoamidů podle tohoto vynálezu probíhá podle známých technologických postupů. Obvykle se vychází z nenasyčených mastných kyselin, které reagují při teplotách 150 až 250 °C s anhydridy α,β -nenasyčených dikarboxylových kyselin za vzniku aduktů. Tyto adukty se pak při teplotě 100 až 250 °C esterifikují jednomocnými alkoholy za odštěpení vody. Po dosažení čísla kyselosti obecně pod 200 mg KOH/g, nejlépe však 80 až 150 mg KOH/g, se do esteru přidá novolak. Tento zreaguje při teplotě 150 až 230 °C za vzniku čiré, při teplotě místnosti málo viskózní kapaliny. Polyaminy, které pak reagují s tímto aduktem

jsou obvykle reaktivní polyalkylenpolyami-
ny.

Při obvyklém postupu se příprava provádí v míchaném reaktoru, do kterého se postupně předloží požadované suroviny. V první řadě jsou to mastné kyseliny s α, β -nenasycenými anhydridy. Reaktor se vyhřeje na 150 až 250 °C, kdy proběhne adice, popřípadě další reakce. Po zreagování se přidává postupně jednomocný alkohol za současného oddestilování vody, eventuálně azeotropu vody s alkoholem, které v případě vzájemné nerozpustnosti se od sebe dělí v azeotropním nastavci a alkohol se vrací zpět do reaktoru. Esterifikace se ukončí po dosažení požadovaného čísla kyselosti, které se stanoví titrací 0,1 N alkoholickým hydroxidem draselným. Do esteru se pak přidá požadované množství fenolformaldehydového kondenzátu, který zreaguje s esterem při 100 až 200 °C.

Při přípravě polyaminoamidu je možné přidávat příslušné polyaminy do předem připraveného aduktu a nebo se může adukt přidávat v míchaném reaktoru do předem předloženého polyaminu. Druhý postup je výhodnější, neboť připravené polyaminoamidy mají nižší viskozitu. Reakční směs se pak vyhřeje na 100 až 250 °C a nechá reagovat tak dlouho, až se dosáhne požadovaného aminového čísla, viskozity, nebo teploty měknutí produktu. Během vyhřívání je možno upravovat aminové číslo buď dalším přidávkem esteru, nebo polyaminu.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklad 1

Do reaktoru se naváží 240 hmot. dílů mastných kyselin ze lněného oleje a 60 hmot. dílů anhydridu kyseliny maleinové. Obsah se vyhřeje na 200 °C a nechá 3 h reagovat. Číslo kyselosti aduktu je 285 mg KOH/g. Poté se postupně přidá 120 hmot. dílů n-butanolu. Po 6 h esterifikace se nezreagovaný butanol oddestiluje a přidá se 20 hmot. dílů fenolického novolaku a teplota reakční směsi se zvýší na 220 °C. Po 1 h reakce se produkt ochladí. Jeho číslo kyselosti je 88,5 mg KOH/g.

Příklad 2

Stejným postupem jako v příkladu 1 se nechá zreagovat 450 hmot. dílů mastných kyselin z tallového oleje, 50 hmot. dílů anhydridu kyseliny ftalové, 230 hmot. dílů 2-ethylhexanolu a 40 hmot. dílů novolaku vyrobeného z o-krezolu a formaldehydu. Číslo kyselosti esteru je 150 mg KOH/g.

Příklad 3

Do míchaného reaktoru se předloží 38 hmot. dílů esteru připraveného podle pří-

kladu 1 a za míchání se přikape 17 hmot. dílů diethylenetriaminu. Teplota reakční směsi se zvýší na 180 °C a při této teplotě se udržuje 5 h. Po této době je aminové číslo připraveného polyaminoamidu 345 mg KOH/g. Po ochlazení na 90 °C se naředí 50 hmot. díly demineralizované vody. Vzniklý roztok má aminové číslo 170,6 mg KOH/g a viskozitu 2 300 mPa . s/25 °C.

Příklad 4

Do reaktoru se naváží 22 hmot. dílů di-propylentriaminu a za míchání se přidá 40 hmot. dílů esteru připraveného podle příkladu 1. Reakční směs se vyhřeje na 160 °C a udržuje se po dobu 6 h. Po ochlazení na 90 °C se obsah reaktoru naředí 54 hmot. díly demineralizované vody. Vodný roztok polyaminoamidu má sušinu 50,5 % hmot., viskozitu 1 000 mPa . s/25 °C a aminové číslo 160 mg KOH/g.

Příklad 5

Do reaktoru se předloží 20 hmot. dílů tetraethylenpentaminu, 15 hmot. dílů toluenu a za míchání 42 hmot. dílů esteru připraveného podle příkladu 1. Teplota se zvýší na 140 °C. Oddestilovaný toluen se oddělí od vody a vrací zpět do reaktoru. Po 4 h reakce se za sníženého tlaku oddestiluje toluen, po zrušení vakua se reakční směs ochladí na 95 °C a zředí 50 hmot. díly demineralizované vody. Vodný roztok má aminové číslo 155 mg KOH/g, sušinu 51,6 % hmot. a viskozitu 1 250 mPa . s/25 °C.

Příklad 6

Do 50 hmot. dílů esteru připraveného podle příkladu 2 se přidá 24 hmot. dílů cyklohexandiaminu a reakční směs se udržuje 5 h při 200 °C. Po ochlazení na 90 °C se naředí 70 hmot. díly demineralizované vody. Vzniklý mírně zakalený roztok má aminové číslo 190 mg KOH/g a viskozitu 2 050 mPa . s/25 °C.

Příklad 7

Polyaminoamidy připravené ze stejných surovin a stejným postupem jako v příkladech 3 až 6, s tím rozdílem, že adukty nebyly esterifikovány jednomocnými alkoholy, mají viskozity při prakticky stejných aminových číslech:

Postup podle příkladu	Viskozita mPa . s/25 °C
3	7 500
4	3 850
5	4 260
6	5 300

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nízkoviskózních ve vodě rozpustných polyaminoamidů reakcí aduktů, připravených při teplotě 150 až 250 °C z nenasycených mastných kyselin a anhydridů α,β -nenasycených dikarboxylových kyselin, s kondenzačními produkty fenolů a aldehydů při uvedené teplotě, a další reakcí vzniklého produktu při teplotě 100 až 250 °C s polyaminy o počtu dusíkových atomů 2 až 10 a uhlíkových atomů 2 až 20 ve hmot. poměru 1:0,1 až 1:1, vyznačující

se tím, že adukty nenasycených mastných kyselin a anhydridů α,β -nenasycených dikarboxylových kyselin se při teplotě 100 až 250 °C esterifikují jednomocnými alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 8 ve hmot. poměru 1:0,1 až 1,2 až číslo kyselosti esterifikovaného aduktu klesne pod 200 mg KOH/g, s výhodou 80 až 150 mg KOH/g, načež se nezreagovaný jednomocný alkohol odstraní.