



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257563

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 103/87

(22) Přihlášeno 04 11 85

(21) PV 7904-85

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

URBÁNEK JOSEF ing., DĚČÍN

(54) Způsob přípravy reakčních produktů vyšších karboxylových kyselin s polytopickými aminy

Účelem řešení je výhodnější způsob přípravy reakčních produktů vyšších karboxylových kyselin s polytopickými aminy spočívající v tom, že vyšší nasycené a/nebo nenasyčené karboxylové kyseliny C_6 až C_{35} se přidávají za stálého míchání k polytopickým aminům s $n=1$ až 6 akylenovými skupinami v molárním poměru 0,5 až 5:1, podle řešení při teplotě 0 až 60 °C, s výhodou 20 až 30 °C. Polytopické aminy je rovněž možno přidávat k vyšším karboxylovým kyselinám. Při větších objemech výroby může reakce probíhat kontinuálně. Reakční produkty připravené podle řešení lze použít pro zlepšení adhezivních vlastností živičných směsí ke kamenivu, zvláště mokrému a kyselému. Lze je rovněž použít k přípravě asfaltových disperzí a penetračních asfaltových laků s bodem měknutí nad 105 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy reakčních produktů vyšších karboxylových kyselin s polytopickými aminy.

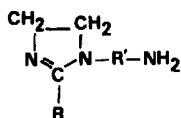
Reakční produkty vyšších karboxylových kyselin s polytopickými aminy nalézají významné místo při výrobě aditivovaných živičných hmot, asfaltových disperzí, dehtových papírů, živičných hmot a podobně. Dále jsou reakční produkty vyšších karboxylových kyselin s polytopickými aminy využívány jako inhibitory koroze a antikorozivní přísady, jak je uvedeno např. ve fr. pat. č. 1 151 170 z roku 1958, který popisuje přípravu imidazolinů při teplotách 250 až 300° Celsia, resp. US pat. č. 2 900 262 z roku 1959 popisujícím způsob přípravu inhibitorů koroze kondenzací kyseliny stearové s triethyltetraaminem při teplotě 210 °C a US pat. 3 269 999 z roku 1966 popisujícím způsob přípravu inhibitorů koroze z aminů a mastných kyselin C₈ až C₂₂ při teplotě kolem 200 °C.

V belg. pat. 639 105 z roku 1964 je popsán způsob přípravu antistatických látek z dipropylentriaminu a kyseliny stearové při teplotě 120 °C. Rovněž je využíváno povrchově aktivních vlastností těchto látek, jak popisuje US pat. č. 3 166 548 z roku 1958, chránící způsob přípravy povrchově aktivních látek připravených kondenzací polyaminů s více jak třemi primárními aminoskupinami s karboxylovými kyselinami při teplotách 165 až 300 °C. Významné místo zaujímají tyto produkty při použití jako přísady do emulzních olejů v množství 0,01 až 10 % hmot., jak popisuje US pat. č. 2 622 067 z roku 1952.

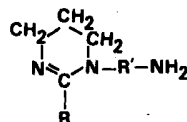
Způsob přípravy stávajících pomocných průmyslových přípravků používaných k výše uvedeným účelům a vyráběných na bázi vyšších karboxylových kyselin a polytopických aminů spočívá převážně v kondenzování ekvimolárních množství vyšších karboxylových kyselin s polytopickými aminy na produkty imidazolového a tetrahydropyrimidinového typu.

Způsob přípravy těchto typů látek je energeticky značně náročný, neboť vlastní kondenzace meziproduktů amidického charakteru probíhá při dlouhodobém zahřívání na teplotu nad 200 °C. Tato reakce je provázena silným, nepříjemným a zdraví škodlivým zápachem směsi látek převážně aminového charakteru a isonitrilového typu.

V produktech připravených způsobem podle výše uvedených patentů lze nalézt pomocí infračervené spektroskopie absorpční páry charakteristické pro heterocyklické pěti- až šestičlenné kruhy s dusíkem strukturního vzorce



imidazolový kruh



tetrahydropyrimidinový kruh

$\bar{\nu}$ (IČ absorpční páry)	cm ⁻¹
$\bar{\nu}$ (C=C)	1 620 až 1 640
$\bar{\nu}$ (C=N)	1 560 až 1 580
$\bar{\nu}$ (N-H)	3 400 až 3 440
$\bar{\nu}$ (C-H)	3 020 až 3 170

Nyní bylo zjištěno, že lze připravit ze stejných surovin kvalitativně odlišné reakční produkty tak, že se přidávají vyšší nasycené a/nebo nenasycené karboxylové kyseliny C₆ až C₃₅ za stálého míchání k polytopickým aminům s n=1 až 6 alkylenovými skupinami v molárním poměru 0,5 až 5:1 podle vynálezu při teplotě 0 až 60 °C, s výhodou 20 až 30 °C.

Reakci je možno vést také tak, že se polytopické aminy přidávají k vyšším karboxylovým kyselinám. Reakce může probíhat diskontinuálně, při větších objemech produkce lze použít kon-

tinuální výrobu s využitím stacionárního mísiče, nebo jiného vhodného typu kontinuálního reaktoru.

Reakční produkty vyšších nasycených a/nebo nenasycených karboxylových kyselin s polytopickými aminy připravené postupem podle vynálezu lze s výhodou použít ke zlepšení vlastností živíc a přípravě aditivovaných asfaltových disperzí. V porovnání se stávajícími produkty imidazolového a tetrahydropyrimidinového typu jsou produkty podle vynálezu srovnatelné z pohledu fyzikálně mechanických vlastností živicových povrchů.

Při přípravě aditivovaných živicových hmot a penetračních asfaltových laků s bodem měknutí nad 105 °C se produkty připravené způsobem podle vynálezu vyznačují výrazně lepšími vlastnostmi, jelikož ve srovnání se stávajícími heterocyklickými produkty si zachovávají svou aktivitu a penetrační schopnost i při dlouhodobém zahřívání na teploty kolem 150 °C.

Dále vyšší účinek produktů připravených postupem podle vynálezu spočívá ve zlepšení adhezivních schopností živíc ke kamenivu, zvláště kyselému a mokrému až o 20 % ve srovnání s produkty heterocyklického typu - hodnoceno metodikou ČSN 65 7089 - "Stanovenie prílnavosti asfaltových výrobkov ke kamenivu" z roku 1982. Vliv přísad byl posuzován a je v příkladech uveden jako procento neobnaženého povrchu kameniva.

Reakční produkty vyšších nasycených nebo nenasycených karboxylových kyselin s polytopickými aminy připravené způsobem podle vynálezu se vyznačují tím, že vzhledem k nižším reakčním teplotám nedochází ke kondenzaci výchozích surovin a vzniku heterocyklických sloučenin, což bylo potvrzeno infračervenými spektry, ve kterých nebyly nalezeny absorpční páry odpovídající imidazolové či tetrahydropyrimidinové struktuře.

Postupem podle vynálezu byly připraveny produkty složené z látek kvarterního amoniového typu a amidického charakteru, což bylo potvrzeno látkovými bilancemi uvolněné reakční vody, ale i pomocí identifikace infračervenou spektroskopii:

produkty získané způsobem podle vynálezu	$\bar{\nu}$ (IČ absorpční páry) cm^{-1}	
	skupina	
$\text{R}-\text{COOH}_2\text{N}^+-\text{R}'-\text{NH}_2$ a $\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'-\text{NH}_2$	-CONH-R	$\bar{\nu}$ (C=O) 1 630 až 1 680
		δ (N-H) 1 515 až 1 570
		$\bar{\nu}$ (C-N) 1 200 až 1 310
		δ (N-H)
	-NH ₂	$\bar{\nu}_{\text{as}}$ (-NH ₂) 3 390
		$\bar{\nu}_{\text{s}}$ (NH ₂) 3 320
		δ (NH ₂) 1 630
	-NH ₃ ⁺	3 000
		overtony 2 500 2 000
	kombinační páry	1 600 až 1 575

Způsob výroby reakčních produktů podle vynálezu umožňuje použít různých molárních poměrů vyšších nasycených a/nebo nenasycených karboxylových kyselin s polytopickými aminy při teplotách 0 až 60 °C s výhodou 20 až 30 °C. Podle použitého molárního poměru vyšších karboxylových kyselin s polytopickými aminy lze získat produkty různé konzistence, kterou lze rovněž upravovat přidávkou alkoholů.

V provozním měřítku přinese postup podle vynálezu úsporu a lepší využití nedostatkových dovozových surovin, zkrácení výrobních časů, významnou úsporu energie, zlepšení životního a

pracovního prostředí odstraněním nepříjemných zdraví škodlivých zápachů a dojde též ke zvýšení bezpečnosti práce a požární bezpečnosti, jelikož odpadne nutnost kondenzace při vysokých teplotách s použitím reaktorů s plynovými topeništi.

Reakční produkty připravené podle vynálezu lze použít pro zlepšení adhezivních vlastností živičných směsí ke kamenivu, zvláště mokrému a kyselému. Lze je rovněž použít k přípravě asfaltových disperzí a penetračních asfaltových laků s bodem měknutí nad 105 °C.

P ř í k l a d 1

Ke 12 dílům hmot. lněné mastné kyseliny bylo přidáno při 20 °C za stálého míchání 22,5 dílů hmot. diethylentriaminu. Při exotermní reakci dosáhla teplota reakčního produktu během 10 minut 55 °C. V průběhu reakce nedocházelo k úniku nepříjemných organoleptických látek. Získaný produkt je sádlovité konzistence a obsahuje 5,4 % dusíku, číslo kyselosti 105,4 mg KOH/g a jodové číslo 92,4.

Procento neobnaženého povrchu kameniva zjištěné zkouškou podle metodiky ČSN 65 7089 činí pro dolomitický vápenec Tunežice (SSR) a asfalt A-80 s přísadou 0,1 % hmot. reakčního produktu podle vynálezu 100 %, s přísadou 0,3 % přípravku Serfax AL (Holandsko) 100 % a bez přísady 80 %.

P ř í k l a d 2

Ke 20 dílům hmot. předloženého etylendiaminu bylo za stálého míchání přidáno 115 dílů hmot. řepkové mastné kyseliny při teplotě 30 °C. Teplota reakčního produktu dosáhla během 15 minut 50 °C. Nevznikaly žádné nepříjemné organoleptické zapáchající produkty.

Konzistence tohoto produktu byla upravena přidávkou 3 % hmot. etylalkoholu. Získaný produkt byl středně viskózní kapalina číslo kyselosti 91 mg KOH/g.

Procento neobnaženého povrchu kameniva zjištěné zkouškou podle metodiky ČSN činí pro natrolitický alkalický trachyl Mariánská skála a asfalt A-80 s přísadou 1 % hmot. reakčního produktu podle vynálezu 100 %, s přísadou 1 % hmot. přípravku Redicote E 11 (V. Británie) 95 % a bez přísady 40 %.

P ř í k l a d 3

Ke 205 dílům hmot. kyseliny kaprylové bylo při 25 °C přidáno za stálého míchání 15 dílů hmot. tetraetylenpentaaminu. V průběhu 20 minut vystoupila teplota reakční směsi na 50 °C a byl získán produkt o čísle kyselosti 96,8 mg KOH/g a obsahu dusíku 3,8 %. Nedocházelo ke vzniku nepříjemných organoleptických produktů.

Procento neobnaženého povrchu kameniva zjištěné zkouškou podle metodiky ČSN 65 7089 činí pro biolitický granodiorit Litice nad Orlicí a asfalt A-80 s přísadou 0,2 % hmot. reakčního produktu podle vynálezu 100 %, s přísadou 0,2 % hmot. přípravku Serfax AK (Holandsko) 90 % a bez přísady 40 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy reakčních produktů vyšších karboxylových kyselin s polytopickými aminy tak, že vyšší nasycené a/nebo nenasycené karboxylové kyseliny C_6 až C_{35} se přidávají za stálého míchání k polytopickým aminům s $n = 1$ až 6 alkylenovými skupinami v molárním poměru 0,5 až 5 : 1 vyznačený tím, že reakce probíhá při teplotě 0 až 60 °C, s výhodou 20 až 30 °C.

2. Způsob přípravy podle bodu 1 vyznačený tím, že polytopické aminy se přidávají k vyšším karboxylovým kyselinám.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že reakce probíhá nepřetržitě v kontinuálních míšicích.