



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

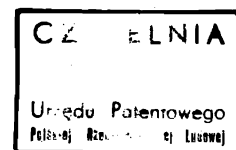
Int. Cl.³ C08G 69/28

Zgłoszono: 27.03.79 (P. 214449)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 25.02.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Edward Witek, Józef Szmich

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania nowych aromatycznych poliaminoamidów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aromatycznych poliaminoamidów z aromatycznych poliamin i z aromatycznych kwasów dwukarboksylowych.

Znany z japońskiego opisu patentowego nr 7112747 sposób wytwarzania poliaminoamidów polega na kondensacji aromatycznych poliamin z chlorkiem tereftalilu prowadzonej w acetonie lub czterowodorofuranie wobec węgla sodowego jako akceptora chlorowodoru.

Według innego, znanego sposobu, opisanego w opisie patentowym japońskim nr 7022554, poliaminoamidy aromatyczne otrzymywane są z aromatycznych trójamin lub ich chlorowodorków, szczególnie z dwuchlorowodorku 2,4'-dwuaminodwufenyloaminy lub jego mieszaniny z 3,3'-dwuaminodwufenylosulfonem, w kondensacji z chlorkami kwasów dwukarboksylowych w zawiesinie w 1-metylo-2-pirolidynie wobec trójetylenaminy jako akceptora chlorowodoru.

Korzystny sposób wytwarzania aromatycznych poliaminoamidów według wynalazku polega na równomolowej polikondensacji aromatycznych poliamin, opisanych wzorem 1, w którym $x = 2, 3$, a pierwszo- i drugorzędowe grupy aminowe pozostają w stosunku do siebie w położeniach orto, meta lub para, szczególnie 3,4'-dwuaminodwufenyloaminy i 4,4'-dwuaminodwufenyloaminy, z aromatycznymi kwasami dwukarboksylowymi, opisanymi wzorem 2, w którym $y = 1, 2$, a drugorzędowe grupy aminowe pozostają w stosunku do siebie i do grup karboksylowych w położeniach orto, meta lub para, szczególnie z N,N'-bis(o-karboksyfeno)-o-fenyleneodwuaminą, prowadzonej w stopie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 250–280°C w czasie 7–10 godzin w atmosferze gazu ochronnego, po czym w znany sposób ekstrahuje się acetonem nieprzereagowane substraty, produkt rozpuszcza w dwumetylosulfotlenku w temperaturze wrzenia, odsącza część nierozpuszczalną i wytrąca polimer.

Aromatyczne poliaminoamidy, otrzymane sposobem według wynalazku, są produktami o konsystencji stałej, odznaczają się dużą kruchością, częściowo rozpuszczają się w silnie polarnych i agresywnych rozpuszczalnikach, jak dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, m-krezol, stężony kwas siarkowy, wykazują również dużą odporność termiczną, przekraczającą 400°C.

Aromatyczne poliaminoamidy, otrzymane sposobem według wynalazku, mogą być wykorzystane jako substraty do syntezy termoodpornych polibenzimidazoli, stosowanych w przemyśle meblarskim oraz do produkcji błon i laminatów.

Niżej podane przykłady podają bliżej sposób otrzymywania aromatycznych poliaminoamidów według wynalazku.

Przykład I. 1,99 g (0,1 m) 4,4'-dwuaminodwufenyloaminy i 3,48 g (0,1 m) N,N'-bis/o-karboksyfenylo/-o-fenylenodwuaminy stapia się w kolbie przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze azotu, a następnie ogrzewa w temperaturze 260–280°C w czasie 7 godzin. Otrzymany polimer kruszy się w moździerzu, po czym produkt ekstrahuje się acetonem w celu wymycia nieprzereagowanych substratów. Następnie rozpuszcza się produkt w dwumetylosulfotlenku w temperaturze wrzenia, odsącza część nierozpuszczalną i po oziębieniu przesącza wytrąca.

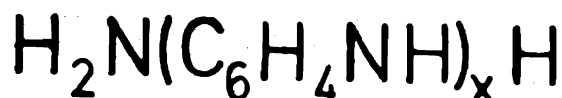
Otrzymuje się polimer drobnokrystaliczny, barwy ciemnognatowej, z wydajnością 78%. Proces termicznego rozkładu przy szybkości ogrzewania 7,9°C/min w atmosferze powietrza rozpoczyna się w temperaturze 420°C, temperatura intensywnego rozkładu wynosi 580°C.

Przykład II. 1,99 g (0,1 m) 3,4'-dwuaminodwufenyloaminy i 3,48 g (0,1 m) N,N'-bis/o-karboksyfenylo/-o-fenylenodwuaminy stapia się przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie ogrzewa w temperaturze 250–260°C w czasie 9 godzin. Polimer przenosi się do moździerza i kruszy. Nieprzereagowane substraty ekstrahuje się acetonem, a produkt rozpuszcza się w dwumetylosulfotlenku w temperaturze wrzenia, odsącza część nierozpuszczalną i wytrąca po oziębieniu przesącza.

Otrzymuje się ciemnognatowy polimer drobnokrystaliczny z wydajnością 70%. Proces termicznego rozkładu przy szybkości ogrzewania 7,9°C/min w atmosferze powietrza rozpoczyna się w temperaturze 410°C, temperatura intensywnego rozkładu wynosi 530°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych aromatycznych poliaminoamidów w reakcji polikondensacji z aromatycznych poliamin i aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, **znamienny tym**, że jako substraty stosuje się aromatyczne poliaminy o wzorze 1, w którym $x = 2, 3$, a pierwszo- i drugorzędowe grupy aminowe mogą pozostawać w stosunku do siebie w położeniach orto, meta lub para, szczególnie 4,4'-dwuaminodwufenyloaminę i 3,4'-dwuaminodwufenyloaminę, oraz aromatyczne kwasy dwukarboksylowe o wzorze 2, w którym $y = 1, 2$, a drugorzędowe grupy aminowe mogą pozostawać w stosunku do siebie i do grup karboksylowych w położeniach orto, meta lub para, szczególnie N,N'-bis/-o-karboksyfenylo/-o-fenylenodwuaminę, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 250–280°C w czasie 7–10 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu ochronnego.



wzór 1



wzór 2