

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

008 g 20/20

Nr 32525

Kl. 39 c, 10

Kurmärkische Zellwolle und Zellulose Aktiengesellschaft, Wittenberge, Rheinische Kunstseide Aktiengesellschaft, Krefeld, Rheinische Zellwolle Aktiengesellschaft, Siegburg, Schlesische Zellwolle Aktiengesellschaft, Hirschberg, Zellwolle und Zellulose Aktiengesellschaft Küstrin, Küstrin, zusammengeschlossen in der Phrix—Arbeitsgemeinschaft, Hamburg

Sposób wytwarzania produktów kondensacji

Zgłoszono 3 marca 1942

Udzielono 12 stycznia 1944

Pierwszeństwo: 21 kwietnia 1941 (Niemcy)

Przez kondensację dwuamin pierwszorzędowych lub drugorzędowych z kwasami dwukarbonowymi lub ich pochodnymi np. z estrami, bezwodnikami i chlorobezwodnikami otrzymuje się związki o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Poddając reakcji z kwasami dwukarbonowymi aminy trzeciorzędowe nie otrzymuje się żadnych produktów kondensacji. Później w celu wytwarzania wartościowych produktów kondensacji proponowano stosować jedno- i dwuamidy jednozasadowych kwasów karbonowych.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu

wytwarzania produktów kondensacji soli aminowych ze związkami zawierającymi grupy karboksylowe. Kondensację można ewentualnie przeprowadzać dodając związków zawierających 2 grupy aminowe lub kwasów aminokarbonowych. Otrzymane związki posiadają cenne właściwości. Są one szczególnie plastyczne i trwałe pod względem lepkości przy dłuższym staniu w stanie stopionym i dają produkty kształtowania o dobrych właściwościach wytrzymałościowych.

Przez kondensowanie np. sześciometylenodwuaminooctanu z kwasem adypino-

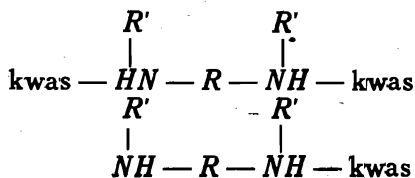
wym pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 240°C po 10-godzinnej kondensacji otrzymuje się produkt kondensacji, który posiada bardzo dobre właściwości pod względem plastyczności.

Powstawanie wartościowych produktów kondensacji z soli dwuamin było tym bardziej niespodziewane, iż wiadomo, że związków takich jak sześciometylenodwuaminooctan dodaje się jako utrwalaczy lepkości przy wytwarzaniu wieloamidów w celu uniknięcia dalszej kondensacji.

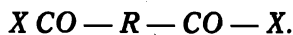
Korzyści stosowania soli dwuaminowych są bardzo wielkie, ponieważ związki te powstają przy wytwarzaniu dwuamin. Więc np. przy przemianie sposobem Hoffmanna dwuamidu kwasu adypinowego otrzymuje się chlorowodorek czterometyleno dwuaminowy. Przy uwodornianiu katalitycznym amidów lub nitryli w celu uniknięcia powstawania wieloimidów stosuje się kwasy, które wchłaniają utworzoną dwuaminę. Więc np. przy uwodornianiu katalitycznym dwunitrylu kwasu adypinowego w roztworze kwasu octowego otrzymuje się sześciometylenodwuaminooctan; przy zmydlaniu dwuuretanów, które otrzymuje się przy przemianie sposobem Curtiusa, otrzymuje się np. chlorowodorek dwuaminy.

Jako kwasy, których sole amonowe nadają się do wytwarzania produktów kondensacji należy między innymi wymienić: kwasy chlorowodorowy i bromowodorowy, kwas siarkawy, kwas cyjanowy, kwas rodanowy, kwas mrówkowy, kwas octowy i jego homologi, kwas pyrotraubenowy, kwas azotawy, kwas węglowy, kwas benzoesowy i podobne kwasy lotne w warunkach reakcji.

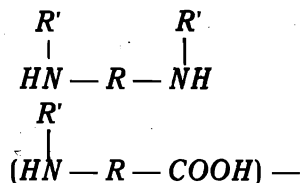
Jako materiał wyjściowy do wytwarzania produktów kondensacji nadają się sole aminowe o budowie:



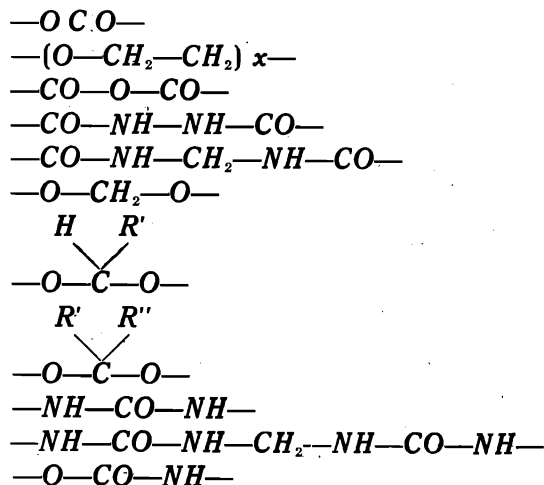
i związki zawierające grupy typu



Możliwe dodatki związków zawierających 2 grupy aminowe posiadają budowę następującą:



Podana we wzorze reszta R może być prostą resztą wielometylenową, której łańcuchy węglowe są przerwane jedno- lub kilkakrotnie heteroatomami, resztami hydroaromatycznymi lub wiązaniami mostkowymi. Wiazania mostkowe tworzą układy, za pomocą których możliwe jest zbudować z dwóch lub kilku prostych cząsteczek produkt kondensacji o małym ciężarze cząsteczkowym. Mogą to między innymi być następujące grupy wiązań



Reszty R' są przeważnie małymi resztami alifatycznymi. Przyjmuje się, że grupy zdolne do reagowania znajdują się przy węglu alifatycznym. Podlegające zastosowaniu materiały wyjściowe posiadają najlepiej budowę łańcuchów prostych (liniowych). Grupy zdolne do reakcji są po części umieszczone na końcach. Jednakże

można również stosować materiały wyjściowe, nie posiadające zdolnych do reagowania grup umieszczonych na końcach.

Można przeprowadzać kondensację kilku tych samych lub rozmaitych materiałów wyjściowych, ewentualnie z dodatkiem prostych dwuamin lub związków o wiązaniach mostkowych. Można również kondensować związki o jednej grupie karboksylowej i jednym ugrupowaniu soli aminowej. Zależnie od rodzaju materiałów wyjściowych i warunków reakcji można otrzymywać najrozmaitsze produkty kondensacji o właściwościach zupełnie odmiennych.

Reakcję najlepiej jest przeprowadzać w stanie stopionym pod ciśnieniem atmosferycznym; jednakże można też najpierw kondensować pod ciśnieniem i kończyć kondensację w próżni. Czasami korzystne jest łączenie poszczególnych sposobów. Można również stosować nieczynnne środki rozpuszczające lub zawieszające, np. fenol, krezol, ksylenol lub dekalinę, które oddestylowuje się powoli podczas reakcji lub pod koniec reakcji.

Kondensacja przebiega zwykle samorzutnie bez stosowania katalizatorów. W celu związania kwasu, można jednak dodawać związków zasadowych, np. tlenków potasowców lub wapniowców lub też węglanów.

Produkty kondensacji, wytworzone według sposobu niniejszego, są zupełnie nieczułe na działanie tlenu. Tlen powietrza, o ile jednak jest to konieczne, może być wyłączony przez stosowanie gazów ochronnych, np. azotu, wodoru, dwutlenku węgla lub pary wodnej. Dodatek utrwalaczy lepkości zasadniczo nie jest konieczny, ponieważ produkty kondensacji są pod względem lepkości nadzwyczaj trwałe i w warunkach dalszej obróbki wykazują małą skłonność do dalszego kondensowania się.

Związki, wytworzone sposobem według wynalazku, mogą być stosowane w przemyśle lakierów, żywic i środków wiąża-

cych. Można je np. dobrze kształtować w postaci nitki, błon, szczeciny itd. Produkty te przerabia się same albo zmieszane z innymi produktami kondensacji, żywicami sztucznymi lub pochodnymi celulozy, ewentualnie z dodatkiem materiałów wypełniających, środków matujących lub barwników.

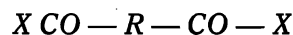
Przykład I. 50 g kwasu sebacynowego i 60 g dwuocetanu sześciometylenodwuaminy, którą otrzymano przez katalityczne uwodornianie dwumitrylu kwasu adypinowego w roztworze kwasu octowego, ogrzewa się do temperatury 240°C w okrągłej kolbie zaopatrzonej w mieszadło, termometr i rurę doprowadzającą gaz ochronny.

Kondensację przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym przepuszczając dwutlenek węgla. Po 10-godzinnej kondensacji otrzymuje się dalece spolimeryzowany produkt kondensacji, posiadający bardzo dobre właściwości pod względem plastyczności. Produkt topnienia wynosi 216°C. Produkt jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach zwykłych, to jest w alkoholu, eterze, acetonie i chloroformie.

Przykład II. 19 części wagowych chlorowodoru sześciometylenodwuaminy, którą otrzymano przez zmydlenie sześciometylenodwuuretanu, ogrzewa się do temperatury 220°C z 20 częściami wagowymi kwasu sebacynowego na kąpieli saletrowej przepuszczając dwutlenek węgla. Po jednogodzinnej kondensacji otrzymuje się produkt kondensacji, z którego można prząść nitki. Punkt topnienia wynosi 60°C.

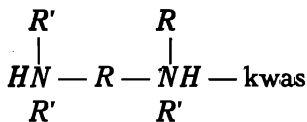
Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania produktów kondensacji, znamienny tym, że kwasy dwukarbonowe lub ich pochodne o wzorze ogólnym



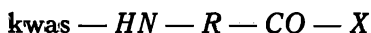
poddaje się kondensacji w temperaturze powyżej 150°C, ewentualnie przy zastoso-

waniu ciśnienia lub próżni, z solami jedno-
lub dwuamionowymi o budowie

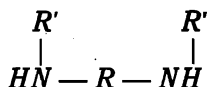


i kwas $HN - R - NH - \text{kwas}$

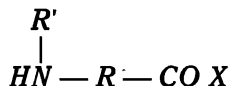
lub związkami o następującym wzorze
ogólnym



ewentualnie z dodatkiem dwuamin o bu-
dowie



lub kwasów aminokarbonowych o budowie



w których R może być resztą wielometyle-
nową, której łańcuchy węglowe są jedno-

lub kilkakrotnie przerwane heteroatomami,
resztami hydroaromatycznymi lub wiąza-
niami mostkowymi, a R' jest wodorem lub
resztą alkylową, przy czym X jest grupą
wodorotlenową, chlorowcą, estrową lub
bezwodnikową.

Kurmärkische Zellwolle
und Zellulose

Aktiengesellschaft,

Rheinische Kunstseide

Aktiengesellschaft,

Rheinische Zellwolle

Aktiengesellschaft,

Schlesische Zellwolle

Aktiengesellschaft,

Zellwolle und Zellulose

Aktiengesellschaft

Küstrin

zusammengeschlossen in der
Phrix - Arbeitsgemeinschaft

Zastępca: inż. F. Winnicki

rzecznik patentowy