

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 148 213

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	148 213	(44)	13.05.81	3(51)	C 07 C 103/64 C 07 C 102/00
(21)	AP C 07 C / 218 050	(22)	21.12.79		
(31)	P 28 56 383.9 P 29 11 642.5	(32)	27.12.78 24.03.79	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Küster, Erich, Dr. Dipl.-Chem.; Goossens, Bernhard, Dr.
Dipl.-Chem.; Dahmen, Kurt, Dr. Dipl.-Chem.; Barthell,
Eduard, Dr. Dipl.-Chem., DE

(73) Chemische Fabrik Stockhausen & Cie, Krefeld, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von α, β -ungesättigten
N-substituierten Carbonsäureamiden

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden, neuen α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden sowie die Verwendung dieser Polymerisate als Sedimentations-, Flockungs-, Entwässerungs-, Retentionshilfsmittel sowie als Additive in Mineralölen und als Ionenaustauscher. Die α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamide werden durch Umamidierung von β -Hydroxy- oder β -Alkoxy-carbonsäureamiden mit primären Aminen und Erhitzen der als Zwischenprodukte entstandenen N-substituierten β -Hydroxy- bzw. β -Alkoxy-carbonsäureamide in der Gasphase in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt. Bevorzugt werden zur Umsetzung primäre Amine verwendet, die in β -Stellung zur Aminogruppe keinen Wasserstoff aufweisen. Diese α, β -ungesättigten Carbonsäureamide lassen sich neutralisieren und/oder quarternieren und nach an sich bekannten Verfahren allein oder mit anderen Comonomeren, bevorzugt Acryl- oder Methacrylsäurederivaten, wie Acrylamid, zu kationischen Polymerisaten polymerisieren. Diese Polymerisate eignen sich als Flockungs- und Sedimentationshilfsmittel, als Hilfsmittel für die Entwässerung und Retention in der Papierherstellung sowie als Additive in Mineralölen und als Ionenaustauscher.

Verfahren zur Herstellung von α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden, neuen α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden, Polymerisaten von α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden und ihre Verwendung als Sedimentations-, Flockungs-, Entwässerungs- und Retentionshilfsmittel.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

N-substituierten Alkylacrylamide sind schon seit längerem bekannt. Sie können durch Umsetzung von Acrylnitril mit 1-Olefinen (JACS 73, 1951, 4076) sowie durch Reaktion von primären oder sekundären Aminen mit einer Additionsverbindung von Maleinsäureanhydrid und Triphenylphosphin (JP-PS 6 920 083) hergestellt werden. Nach GB-PS 7 467 747 lassen sich N-substituierte Acrylamide durch Dehydrohalogenierung von β -Chlorpropionsäureamiden, nach DE-OS 2 344 070 durch Pyrolyse von β -Methoxipropionsäureamiden gewinnen. Sie können ferner nach dem Verfahren der Schotten-Baumann-Reaktion durch Umsetzung von Acrylchlorid mit entsprechenden Diaminen (US-PS 2 951 907), durch katalytische Addierung von funktionalisierten Aminen an Acetylen unter CO-Atmosphäre (US-PS 2 773 063), durch reduktive Amierung von Diacetonacrylamid (J. Polym. Sci. 10 (1972), 595) sowie durch Pyrolyse von Norbornenderivaten (DE-OS 2 354 602) hergestellt werden. Schließlich erhält man diese Verbindungen auch nach den Ver-

218050

-2-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

fahren der DE-OS 2 502 247, DE-OS 2 656 682 und US-PS 3 878 247, indem man an Acryl- bzw. Methacrylsäureester unter gleichzeitiger Aminolyse Amine anlagert, wobei N-substituierte β -Aminopropionsäureamide entstehen, die pyrolytisch zu den entsprechenden α,β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden gespalten werden. In den älteren, nicht vorveröffentlichten DE-Patentanmeldungen P 28 19 735 und P 28 36 520 sind Verfahren zur Herstellung α,β -ungesättigter N-substituierter Säureamide durch Umsetzung von β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxisäureamiden mit Aminen unter Eliminierung von Ammoniak und Umwandlung der entstandenen N-substituierten Hydroxi- bzw. Alkoxisäureamide durch Dehydratisierung bzw. Alkoholabspaltung in die entsprechenden α,β -ungesättigten N-substituierten Säureamide durch Erhitzen in flüssiger Phase in Gegenwart von Katalysatoren beschrieben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens, mit dem α,β -ungesättigte N-substituierte Carbonsäureamide in hoher Ausbeute hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Ausgangskomponenten und geeignete Verfahrensbedingungen ausfindig zu machen.

Es wurde nun gefunden, daß man α,β -ungesättigte N-substituierte Säureamide in technisch einfacher Weise und mit hohen

218050

-3-

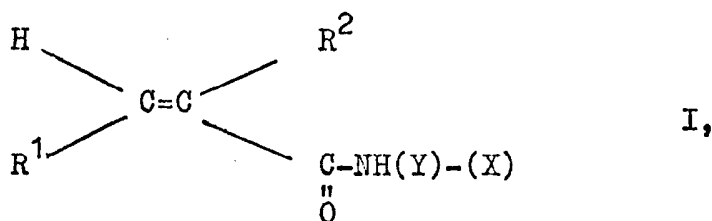
23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Ausbeuten auch dadurch herstellen kann, daß man die durch Umamidierung von β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxycarbonsäureamiden mit Aminen erhaltenen N-substituierten β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxycarbonsäureamide in der Gasphase zu den gewünschten N-substituierten α, β -ungesättigten Carbonsäureamiden dehydrieren bzw. dealkoholisieren kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von α, β -ungesättigten Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel



in der

R^1 bzw. R^2 Wasserstoff oder Methyl

Y einen zweiwertigen gerad- oder verzweigtkettigen organischen Rest mit 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Gruppe der Formel

$-(\text{Y}_1)_m-(\text{Y}_2)_n-(\text{Y}_3)_t-$, in welcher Y_1 , Y_2 und Y_3 für eine Alkylengruppe oder den Rest eines cyclischen Ringsystems mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen stehen, und die Summe von m, n und t 2 oder 3 beträgt und

X Wasserstoff oder den Rest eines Amins der Formel

$-\text{N}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$, wobei R^4 und R^5 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, bedeuten

218050

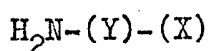
-4-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

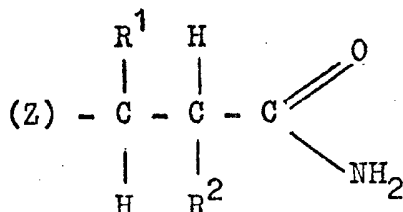
56 722 / 12

durch Umamidierung von β -substituierten Carbonsäureamiden mit primären Aminen der allgemeinen Formel



II,

in der Y und X die obige Bedeutung haben, unter Ammoniakeliminierung und Umwandlung der entstandenen N-substituierten Carbonsäureamide in der α, β -ungesättigten N-substituierten Säureamide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Ausgangsprodukte β -substituierte Carbonsäureamide der allgemeinen Formel



III,

in der

R^1 bzw. R^2 Wasserstoff oder Methyl und

Z eine Hydroxigruppe oder den Rest eines Alkohols der Formel $\text{R}^8\text{O}-$ bedeuten, worin R^8 für einen Alkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, verwendet werden und die Umwandlung der entstandenen N-substituierten β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxycarbonsäureamide in die N-substituierten α, β -ungesättigten Carbonsäureamide durch Erhitzen in der Gasphase in Gegenwart von Katalysatoren vorgenommen wird.

218050

-5-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Die Umwandlung der N-substituierten β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxy-carbonsäureamide in die α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamide durch Dehydratisierung bzw. Alkoholabspaltung wird also nicht mehr in flüssiger Phase durchgeführt, sondern β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxy-carbonsäureamid werden zwecks Wasser- bzw. Alkoholabspaltung - zweckmäßig auf schonende Weise - verdampft und die Dämpfe über einen festen Katalysator geleitet, der zweckmäßig in einem beheizbaren Reaktionsrohr angeordnet ist. Zur schonenden Verdampfung wird vorteilhaft ein Vakuumverdampfer verwendet. Zur weiteren Schonung wird die Verdampfung gegebenenfalls unter Vakuum vorgenommen. Im Gegensatz zur Pyrolyse in flüssiger Phase, bei der der Dampf längere Zeit thermisch beansprucht wird, ist die Verweilzeit im heißen Reaktionsrohr bei dieser Verfahrensweise sehr kurz, so daß die Gefahr von Nebenreaktionen wie Polymerisation oder Eigenreaktionen des N-substituierten β -Hydroxycarbonsäureamids zum Polyester unter Abspaltung von Amin, die in flüssiger Phase bei hohen Temperaturen nicht ausgeschlossen werden kann, minimiert ist.

Die Umamidierung wird zweckmäßig in einem Temperaturbereich von 100 bis 200 °C, gegebenenfalls unter Zusatz von katalytischen Mengen Säure vorgenommen. Es wurde gefunden, daß sich, insbesondere beim Einsatz von β -Alkoxy-carbonsäureamiden, Essigsäure in einer Menge von 0,5 bis 1,0 Mol-% als Katalysator besonders gut eignet. Säureamid und Amin können ohne Lösungsmittelzusatz durch bloßes Erhitzen zur Reaktion gebracht werden, wobei das Reaktionsgleichgewicht durch Abtreiben des entstehenden Ammoniaks in Richtung auf die gewünschten Produkte (=N-substituiertes β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxy-säureamid) verschoben wird.

218050

-6-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Die Umamidierung kann auch unter Normaldruck ohne Katalysatorzusatz durchgeführt werden, wobei zur Einhaltung von Reaktionszeiten, die in der Größenordnung um 6 Stunden liegen, Amine mit Siedepunkten oberhalb von 110 °C eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Amine, die zudem mit der Schmelze des Säureamids eine homogene Phase bilden oder z. T. in der Schmelze des Säureamids löslich sind bzw. selbst einen Teil des Säureamids lösen.

Geringeres gegenseitiges Lösungsvermögen kann zu einer anfänglichen Reaktionsverzögerung führen; mit fortschreitendem Umsatz steigt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit an, da das gebildete N-substituierte β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxisäureamid als Lösungsvermittler dient und sich eine homogene Phase ausbildet. Vorteilhaft ist ein Zusatz von 5 bis 10 % des jeweiligen N-substituierten β -Hydroxi- oder β -Alkoxycarbonsäureamids, um diese anfängliche Induktionsperiode zu überbrücken.

Das jeweilige Amin kann in einem Überschuß - bezogen auf Hydroxi- oder Alkoxiamid - eingesetzt werden.

Die Dehydratisierung bzw. Alkoholabspaltung wird bevorzugt in einem Bereich von 200 bis 400 °C durchgeführt; bei Aminogruppen enthaltenden β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxycarbonsäureamiden erwiesen sich Temperaturen bis 250 °C als ausreichend.

Als Dehydratisierungskatalysatoren eignen sich besonders z. B. Metalloxide, wie Aluminiumoxid. Daneben sind auch Mischungen von Oxiden, wie z. B. Aluminiumoxid/Siliziumdioxid oder auch

218050

-7-

23.5.1980

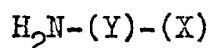
AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

imprägnierte Träger, wie z. B. saures Aluminiumoxid oder mit Phosphorsäure imprägnierter Bims, oder auch Salze, wie Aluminiumphosphat oder Borphosphat, geeignet. Als feste Katalysatoren für die Alkoholabspaltung eignen sich besonders anorganische Oxide mit saurem oder basischem Charakter, wie z. B. ebenfalls Aluminiumoxid, sowie Siliziumdioxid oder Bariumoxid, die gegebenenfalls noch mit Säuren, wie z. B. Phosphorsäure, oder Basen, wie z. B. Natriumhydroxid, imprägniert werden können.

Als β -Hydroxycarbonsäureamide werden für die Zwecke der Erfindung bevorzugt β -Hydroxipropionsäureamid oder β -Hydroxybuttersäureamid eingesetzt.

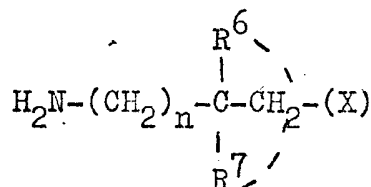
Beispiele für geeignete Amine der allgemeinen Formel



II

sind 2-Dimethylaminoethylamin, 2-Diethylaminoethylamin, 3-Dimethylaminopropylamin, Benzylamin, Cyclohexylamin, Dodecylamin und Stearylamin.

Als Amine werden bevorzugt solche der allgemeinen Formel



II'

218050

-8-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

eingesetzt, in der R^6 bzw. R^7 Alkylgruppen, vorzugsweise niedrigere Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Arylgruppen sein können, oder zusammen einen aliphatischen Ring, insbesondere den Cyclohexyl- oder den Cyclopentylrest bilden, n eine Zahl von 0 bis 10 ist und X den Rest eines Amins der Formel $-N(R^4)(R^5)$, wobei R^4 und R^5 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen oder Cycloalkylreste mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, bedeutet.

Der zweiwertige organische Rest Y kann ein gerad- oder verzweigt-kettiger Alkylrest sein, der gegebenenfalls substituiert ist. Wenn Y für eine Gruppe der Formel $-(Y_1)_m-(Y_2)_n-(Y_3)_t-$ steht, so kann jeder der Reste Y_1 , Y_2 und Y_3 eine geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylengruppe oder den Rest eines cyclischen organischen Ringsystems mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Der Cycloalkylrest kann dabei gegebenenfalls ebenfalls, beispielsweise durch Alkyl, substituiert sein.

Wenn X für den Rest eines Amins der Formel $-N(R^4)(R^5)$ steht, so können diese Reste R^4 und R^5 , die gleich oder verschieden sind, für gerad- oder verzweigt-kettige Alkylreste, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder n-Butyl, stehen oder auch Cycloalkylreste, wie z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, bedeuten.

In gleicher Weise steht Z in Formel (III) für den Rest eines Alkohols der Formel R^8O- , wobei R^8 ein gerad- oder verzweigt-kettiger Alkylrest, beispielsweise Methyl, Ethyl,

218050

-9-

23.5.1980

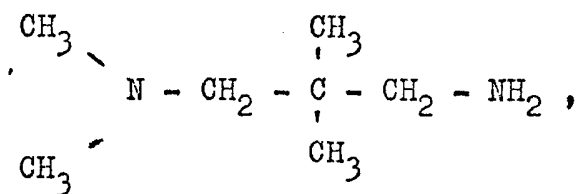
AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

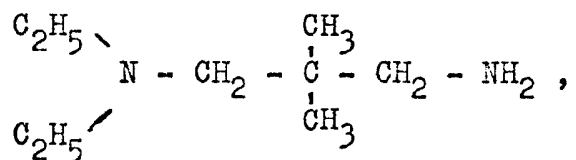
Propyl, Isopropyl oder n-Butyl, sein kann.

Beispiele für solche bevorzugten Amine sind Amine vom Typ des N',N',2,2-Tetramethylpropylendiamins-1,3 (Dimethylaminoneopentylamin (Formel II', n = 1, R⁶=R⁷=CH₃) insbesondere also:

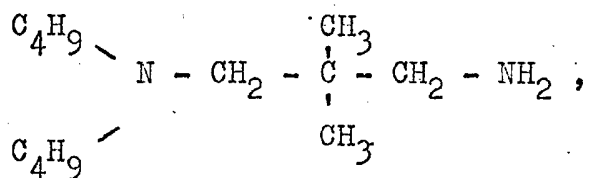
3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropylamin



3-Diethylamino-2,2-dimethylpropylamin



3-Dibutylamino-2,2-dimethylpropylamin



218050

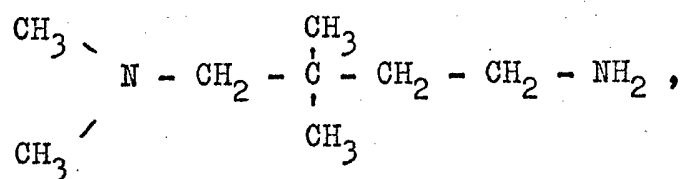
-10-

23.5.1980

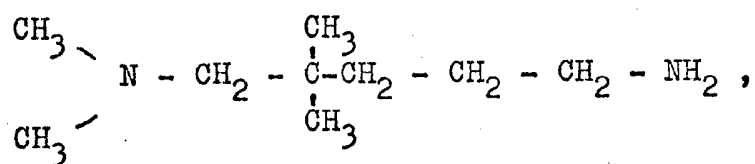
AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

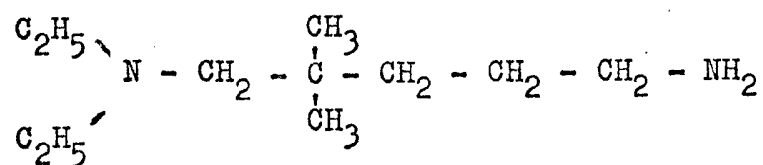
4-Dimethylamino-3,3-dimethylbutylamin-1



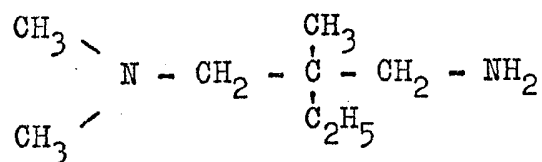
5-Dimethylamino-4,4-dimethylpentylamin-1



5-Diethylamino-4,4-dimethylpentylamin-1



3-Dimethylamino-2-ethyl-2-methylpropylamin



218050

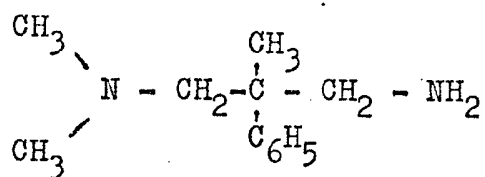
-11-

23.5.1980

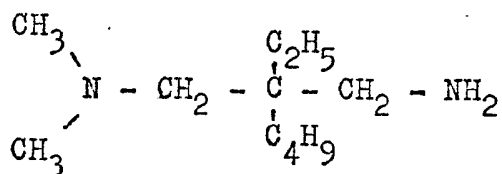
AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

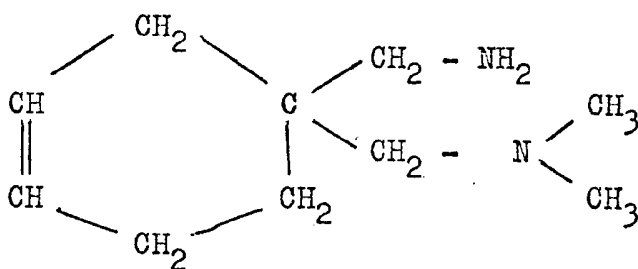
3-Dimethylamino-2-methyl-2-phenylpropylamin



und 3-Dimethylamino-2-ethyl-2-butyl-propylamin



sowie 1-(Aminomethylen)-1-(dimethylaminomethylen)-cyclohexen

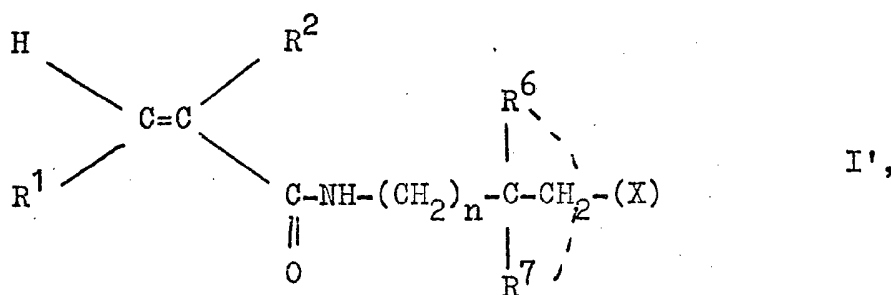


In diesen Aminen trägt das zur tertiären Aminogruppe β-ständige Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff mehr, sondern ist statt dessen alkylsubstituiert. Diese Alkyle der allgemeinen Formel II, die an zum tertiären Stickstoff β-ständigen Stickstoff keine Wasserstoffatome mehr tragen, werden

erfindungsgemäß bevorzugt, weil bei den unter Verwendung dieser Amine hergestellten Reaktionsprodukten keine temperaturbedingte β -Eliminierung von Amin erfolgen kann. Diese Aminabspaltung, die bei monomeren α, β -ungesättigten, N-substituierten Säureamiden neben der α, β -Doppelbindung zu einer weiteren end-ständigen Doppelbindung führen würde, ist im Hinblick auf die Verwendung der monomeren Säureamide zur Herstellung von wasserlöslichen Polymerisaten äußerst unerwünscht, da diese Doppelbindung für unerwünschte Vernetzungen zur Verfügung stünde.

Durch geeignete Wahl der β -Substituenten lassen sich überdies die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Monomeren und der aus diesen erzeugten Polymeren je nach Anwendungszweck modifizieren.

Gegenstand der Erfindung sind ferner neue α, β -ungesättigte N-substituierte Carbonsäureamide der allgemeinen Formel



in der R_1 bzw. R_2 Wasserstoff oder Methyl, R_6 bzw. R_7 Alkylgruppen, vorzugsweise niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl-, oder Arylgruppen bedeuten oder R_6 und R_7 zusammen Bestandteil eines aliphatischen Rings, insbesondere des Cyclopentyl- oder Cyclohexylrings sind, n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und X den Rest eines Amins

218050

-13-

23.5.1980

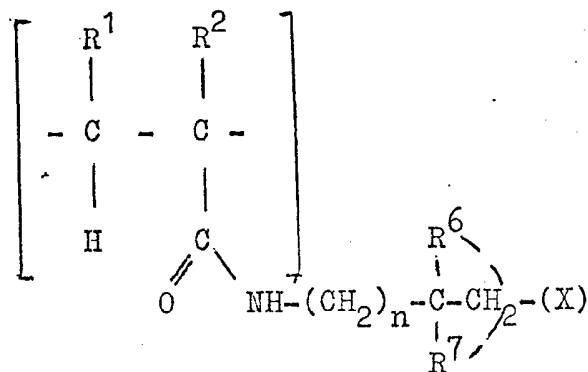
AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

der Formel $-N(R_4)(R_5)$ bedeutet, wobei R_4 und R_5 für Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder Cycloalkylreste mit 3 bis 8 C-Atomen darstellen.

Die erfindungsgemäßen α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamide lassen sich sehr leicht entweder allein oder mit anderen polymerisierbaren Monomeren nach bekannten Verfahren unter Bildung von Homopolymerisaten, Copolymerisaten und anderen Unterpolymerisaten polymerisieren. Diese Polymerisate sind ausgezeichnete Flockungs- und Entwässerungsmittel für die Abwasseraufbereitung und sind ferner zur Verbesserung der Trockenfestigkeit und Naßfestigkeit von Papier sowie als Retentionshilfsmittel geeignet. In diesen Polymerisaten würde die Eliminierung von Amin die spezifische Aktivität herabsetzen und im Grenzfall zur völligen Wirkungslosigkeit führen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ferner ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen, die wiederkehrende Einheiten der Formel



218050

-14-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

aufweisen, worin

R^1 , R^2 , R^6 , R^7 , X und n die in Formel I angegebene Bedeutung haben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die ungesättigte Ausgangsverbindung allein oder mit anderen polymerisierbaren Monomeren nach an sich bekannten Verfahren polymerisiert wird, sowie die nach diesen Verfahren erhaltenen Polymerisate.

Die Polymerisation erfolgt nach bekannten Verfahren:

Sie kann thermisch, photochemisch, mit Strahlen oder mit den üblichen radikalischen Initiatoren ausgelöst werden. Hierzu kann die Polymerisation in Lösung, Suspension oder Emulsion durchgeführt werden. Geeignete Initiatoren sind u. a. anorganische Peroxide, wie z. B. Wasserstoffperoxid oder organische Hydroperoxide und Peroxide, wie z. B. tert.-Butyl-, Kumolhydroperoxid oder Dibenzoylperoxid, in Radikale zerfallende aliphatische Azoverbindungen, wie z. B. 2,2'-Azo-bis-isobuttersäurenitril, Redoxkatalysatorsysteme, wie die Systeme Persulfat oder Chlorat mit Disulfit oder Eisen-(II)-Salzen, ferner die als Radikalbildner bekannten Chelate von Übergangsmetallen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomermenge, verwendet. Die optimale Menge und der optimal wirksame Initiator lassen sich durch Versuche leicht ermitteln.

Die Polymerisation wird vorteilhaft in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt. Die bei anderen Monomeren üblichen Suspensions-, Lösungs- oder Emulsionspolymerisationsverfahren sind auch für die erfindungsgemäßen

218050

-15-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Polymerisate geeignet. Gegebenenfalls können Hilfsmittel, wie Puffersubstanzen, Dispergiermittel, Schutzkolloide und dergleichen verwendet werden.

Als Comonomere kommen Verbindungen in Betracht, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, insbesondere:

Vinylaromaten, z.B. Styrol und α -Methylstyrol,
Vinylpyridin

Acrylnitrile, z. B. Acrylnitril und Methacrylnitril

Acrylamide, z. B. Acrylamid, Methacrylamid sowie
N-mono- und N-disubstituierte Acryl- und
Methacrylamide,

Acrylester und Methacrylester,

Acrylsäure und Methacrylsäure,

Vinylester und Vinylether,

Fumarsäure und Maleinsäure sowie deren Derivate sowie
Verbindungen, die mehr als eine polymerisierbare Doppel-
bindung enthalten, wie z. B. Divinylbenzol, Methylenbis-
acrylamid und Acrylallylester. Besonders bevorzugt wird
Acrylamid verwendet.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Copolymerisate kann in weiten Grenzen schwanken. Erfindungsgemäße Copolymerisate können vergleichsweise geringe Mengen an erfindungsgemäßen Monomeren, z. B. 5 Gew.-%, enthalten, während der Rest, z. B. 95 Gew.-%, aus anderen Comonomeren besteht. Andererseits fallen unter die Erfindung aber auch Copolymerisate mit hohen Anteilen an erfindungsgemäßen Monomeren

218050

-16-

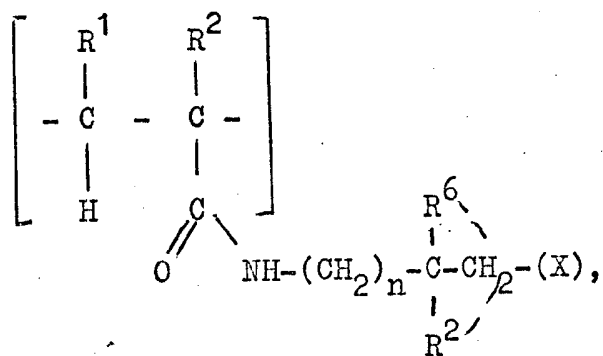
23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

von beispielsweise 50 bis 95 Gew.-% an erfindungsgemäßen Monomeren und 50 bis 5 Gew.-% an anderen Comonomeren. Selbstverständlich fallen auch die Homopolymeren der erfindungsgemäßen Polymeren unter die Erfindung. Bevorzugte Copolymerisate bestehen zu 5 bis 60, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, aus erfindungsgemäßen Monomeren, d. h. ungesättigten Carbonsäureamiden der Formel I', und 95 bis 40, insbesondere 90 bis 50 Gew.-%, an anderen Comonomeren, wobei als Comonomere Acryl- oder Methacrylsäurederivate wie Acrylamid und Methacrylamid oder Acryl- oder Methacrylsäureester bevorzugt werden.

Gegenstand der Erfindung sind weiter Polymerisate von α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, gekennzeichnet durch kleinste wiederkehrende Einheiten der Formel



wobei R_1 , R_2 , R_6 , R_7 die in Formel I' angegebene Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen Monomer-Produkte lassen sich neutralisieren und/oder quarternieren; die aus diesen kationischen

218050

-17-

23.5.1980

AP G. 07 G/218 050

56 722 / 12

Monomeren hergestellten Polymerisate sind nicht nur hervorragende Flockungs- und Entwässerungshilfsmittel für die Abwasseraufbereitung und Hilfsmittel zur Verbesserung der Trockenfestigkeit und Naßfestigkeit von Papier sowie Retentionshilfsmittel, sondern lassen sich aufgrund ihrer Temperaturstabilität auch vorteilhaft als Viskositätsregler und Dispergiermittel in Schmierstoffen einsetzen.

Bei Polymerisation in Gegenwart definierter Mengen an Vernetzer lassen sich ferner Anionenaustauscherharze gewinnen.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate haben bei Anwendung als Flockungs- und Entwässerungshilfsmittel bevorzugt Molekulargewichte in der Größenordnung von 5 bis 10 Mill. bei Verwendung als Papierhilfsmittel bevorzugt von etwa 1 bis 5 Mill. und bei den anderen beschriebenen Anwendungen von bevorzugt < 1 Mill.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1:

N-(N',N',2',2'-Tetramethylaminopropyl)acrylamid: (= TEMAPA)

471 g β -Hydroxapropionamid und 722 g N,N,2,2-Tetramethylpropylendiamin-1,3 wurden 7 Stunden über ein Temperaturintervall von 140 °C bis 160 °C bis zum Ende der Ammoniakentwicklung erhitzt. Die anschließende Destillation mittels ei-

218050

-18-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 13

nes Dünnschichtverdampfers lieferte 1058 g β -Hydroxi-N-(N',N',2',2'-tetramethylaminopropyl)propionsäureamid, Kp 206 °C/10 torr

NMR: (CDCl₃) δ = 0,9 (s,6); 2,25(s,2); 2,3(s,6); 2,45(t,2); 3,2(d,2); 3,9(t,2)

917 g des Hydroxyproduktes wurden sukzessiv im Dünnschichtverdampfer verdampft (230 °C Verdampfertemperatur, Vakuum 10 mbar) und die Dämpfe durch ein Reaktionsrohr geleitet, das mit 700 g Aluminiumoxid gefüllt und auf 220 °C geheizt war. Während des 3,5stündigen Prozesses wurden 727 N-(N',N',2',2'-Tetramethylaminopropyl)acrylamid gewonnen. Kp 137 °C/10mb.

NMR: (CDCl₃) δ = 0,9(s,6); 2,3(m,8); 3,25(d,2); 5.4-6,2(m,3); siehe Anhang, Fig. 1).

Beispiel 2:

N-(N',N',2,2-Tetramethyl-3-aminopropyl)-3-methoxipropionamid

Man erhitzt 412,5 g (4,0 Mol) 3-Methoxipropionamid mit 547 g (4,2 Mol) N,N,2,2-Tetramethylpropandiamin-1,3 und 4 ml Eisessig 8 Stunden über ein Temperaturintervall von 145 bis 170 °C bis zum Ende der Ammoniakentwicklung. Die anschließende Destillation im Hochvakuum liefert 820 g (3,8 Mol = 95 % d. Th.) farblose Flüssigkeit mit Kp_{0,2} = 105 bis 108 °C.

218050

-19-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

NMR (in CCl_4): = 0,9 (s,6); 2,0 bis 2,5 (, 10); 3,05 (d,2); 3,3 (s,3); 3,55 (t,2); 7,40 (m,1)

N-(N',N',2,2-Tetramethyl-3-aminopropyl)-acrylamid

Einem auf 170 bis 180 °C geheizten Verdampferkolben führt man kontinuierlich insgesamt 820 g (3,8 Mol) N-(N',N',2,2-Tetramethyl-3-aminopropyl)-3-methoxipropionamid zu und leitet die Dämpfe unter einem Vakuum von 14 mbar in ein mit Aluminiumoxid in Kugelform, das mit 10 % Natriumhydroxid imprägniert ist, gefülltes Reaktionsrohr (100 cm lang, 3 cm Ø), das von außen mit einer Heizbandage auf 300 °C geheizt ist. Bei einer Kopftemperatur von 150 bis 220 °C werden im Laufe von 2 Stunden etwa 475 g eines gelben Öles aufgefangen, das zur weiteren Reinigung nochmals im Hochvakuum destilliert wird. Man erhält 383 g (2,1 Mol = 52 % d. Th., bezogen auf 3-Methoxipropionamid) Produkt mit $K_{p0,2}$ = 98 bis 102 °C.

NMR (in CCl_4): δ = 0,9 (s,6); 2,1 (s,2); 2,3 (s,6); 3,15 (d,2); 5,3 bis 6,5 (m,3); 8,0 (m,1).

(siehe Anhang Fig. 1)

Beispiel 3:

N-(N',N',2,2-Tetramethyl-3-aminopropyl)-2-methyl-3-methoxypropionamid

Nach der Arbeitsweise von Beispiel 2 erhält man aus 468,6 g (4,0 Mol) 2-Methyl-3-methoxipropionamid 857 g (3,7 Mol = 93 % d. Th) farblose Flüssigkeit mit $K_{p0,2}$ = 102 bis 106 °C.

218050

-20-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

NMR (in CCl_4): δ = 0,9 (s,6); 1,05 (d,3); 2,0 bis 2,7 (m,9); 3,05 (d,2); 3,2 bis 3,6 (m,5); 7,3 (m,1).

N-(N',N',2,2-Tetramethyl-3-aminopropyl)-methacrylamid (= TEMAPMA)

Entsprechend Beispiel 2 entstehen aus 857 g (3,7 Mol) Vorprodukt 510 g Produkt. Bei der Destillation im Hochvakuum resultieren 420 g (2,1 Mol = 53 % d. Th., bezogen auf 2-Methyl-3-methoxipropionamid) mit $K_{p_{0,2}} = 92$ bis 94°C .

NMR (in CCl_4): δ = 0,9 (s,6); 1,9 (d,3); 2,2 (s,2); 2,3 (s,6); 3,1 (d,2); 5,1 bis 5,7 (m,2); 8,0 (m,1).

(siehe Anhang Fig. 2)

Beispiel 4:

N-(N',N',2',2'-Tetramethylaminopropyl)crotonsäureamid:

412 g β -Hydroxybuttersäureamid und 546 g N,N,2,2-Tetramethylpropylendiamin-1,3 wurden 16 Stunden über ein Temperaturintervall von 148°C bis 160°C erhitzt. 829 g des Reaktionsproduktes wurden sukzessiv mittels eines Dünnschichtverdampfers ($250^\circ\text{C}/10\text{ mb}$) als Dampf einem Reaktionsrohr zugeführt, das 700 g Aluminiumoxid enthielt und auf 220°C geheizt war. Während des 4stündigen Prozesses wurde 543 g N-(N',N',2',2'-Tetramethylaminopropyl)crotonsäureamid erhalten. Lip $102^\circ\text{C}/0,035\text{ mb}$.

218050

-21-

23.5.1980

AP G 07 G/218 050

56 722 / 12

NMR: (CDCl_3) δ = 0,9 (s,6); 1,9(dd,3); 2,15-2,6(m,8);
3,35(m,2); 5,6-7,0(m,2)

(siehe Anhang Fig. 3)

Beispiel 5:

N-(N',N',2,2-Tetramethyl-3-aminopropyl)-3-methoxybuttersäureamid

Nach der Arbeitsweise von Beispiel 2 erhält man aus 468,6 g (4,0 Mol) 3-Methoxybuttersäureamid 800 g (3,5 Mol = 87 % d. Th.) hellgelbe Flüssigkeit mit $K_{p0,2}$ = 112 bis 114 °C.

NMR (in CDCl_3) : δ = 0,9 (s,6); 1,15 (d,3); 2,0 bis 2,5 (m,10); (d,2); 3,35 (s,3); 3,7 (q,1); 7,7 (m,1).

N-(N',N',2,2-Tetramethyl-3-aminopropyl)-crotonsäureamid

Entsprechend Beispiel 2 entstehen aus 800 g (3,5 Mol) Vorprodukt 587 g Produkt, die nach Destillation im Hochvakuum 516 g (2,6 Mol = 65 % d. Th.), bezogen auf 3-Methoxybuttersäureamid) hellgelbes, viskoses Öl mit $K_{p0,2}$ = 104 bis 108 °C ergeben.

NMR (in CCl_4) : δ = 0,9 (s,6); 1,8 (dd,3); 2,1 (s,2); 2,3 (s,6); 5,6 bis 7,0 (m,2); 7,6 (m,1).

In Analogie zu den Beispielen 1 bis 5 werden durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit den entsprechenden β -Hydroxy- bzw. β -Methoxycarbonsäureamiden in Moläquivalenten Mengen erhalten:

218050

-22-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

- 6.): N-(3-Diethylamino-2,2-dimethylpropyl)acrylamid
Kp. 110 °C/ 0,1 mb, NMR s. Anhang (Fig. 4)
- 7.): N-(3-Diethylamino-2,2-dimethylpropyl)methacrylamid
Kp 117 °C/ 0,1 mb, NMR s. Anhang (Fig. 5)
- 8.): N-(3-Diethylamino-2,2-dimethylpropyl)crotonamid
Kp. 113 °C/ 0,035 mb, NMR s. Anhang (Fig. 6)
- 9.): N-(3-Dibutylamino-2,2-dimethylpropyl)acrylamid
Kp. 155 °C/ 0,09 mb, NMR s. Anhang (Fig. 7)
- 10.): N-(3-Dibutylamino-2,2-dimethylpropyl)methacrylamid
Kp. 125 °C 0,032 mb, NMR s. Anhang (Fig. 8)
- 11.): N-(3-Dibutylamino-2,2-dimethylpropyl)crotonamid
Kp. 129 °C/ 0,03 mb, NMR s. Anhang (Fig. 9)
- 12.): N-(4-Dimethylamino-3,3-dimethylbutyl)acrylamid
Kp. 107 °C/ 0,08 mb, NMR s. Anhang (Fig. 10)
- 13.): N-(4-Dimethylamino-3,3-dimethylbutyl)methacrylamid
Kp. 113 °C/0,14 mb, NMR s. Anhang (Fig. 11)
- 14.): N-(4-Dimethylamino-3,3-dimethylbutyl)crotonamid
Kp. 120 °C/ 0,03 mb, NMR s. Anhang (Fig. 12)
- 15.): N-(5-Dimethylamino-4,4-dimethylpentyl)acrylamid
Kp. 127 °C/ 0,03 mb, NMR s. Anhang (Fig. 13)
- 16.): N-(5-Dimethylamino-4,4-dimethylpentyl)methacrylamid
Kp. 127 °C/ 0,04 mb, NMR s. Anhang (Fig. 14)

218050

-23-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

- 17.): N-(5-Dimethylamino-4,4-dimethylpentyl)crotonamid
Kp. 134 °C/ 0,03 mb, NMR s. Anhang (Fig. 15)
- 18.): N-(5-Diethylamino-4,4-dimethylpentyl)acrylamid
Kp. 130 °C/ 0,06 mb, NMR s. Anhang (Fig. 16)
- 19.): N-(5-Diethylamino-4,4-dimethylpentyl)methacrylamid
Kp. 132 °C/ 0,035 mb, NMR s. Anhang (Fig. 17)
- 20.): N-(3-Dimethylamino-3-ethyl-2-methylpropyl)acrylamid
Kp. 98 °C/ 0,03 mb, NMR s. Anhang (Fig. 18)
- 21.): N-(3-Dimethylamino-2-ethyl-2-methylpropyl)methacrylamid
Kp. 98 °C/ 0,06 mb, NMR s. Anhang (Fig. 19)
- 22.): N-3-Dimethylamino-2-methyl-2-phenylpropyl)acrylamid
Kp. 128 °C/ 0,06 mb, NMR s. Anhang (Fig. 20)
- 23.): NMR (CCl₄) von 1-(Acrylamidomethylen)-1-dimethylamino-methylen-cyclohexen, Kp. 122 °C/ 0,04 mb (Fig. 27)
- 24.): NMR (CCl₄) von 1-(Methacrylamidomethylen)-1-dimethylaminomethylen-cyclohexen, Kp. 122 °C/ 0,05 mb, (Fig. 28)

Die auf die vorstehend beschriebene Art hergestellten Aminoverbindungen lassen sich durch Umsetzung mit einer geeigneten Säure (z. B. Schwefelsäure) in die entsprechenden Aminsalze überführen oder können mit einem geeigneten Alkylhalogenid oder Alkylsulfat quarterniert werden. Dies wird in nachfolgenden Beispielen erläutert:

218050

-24-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Beispiel 25:

Trimethyl-3-(1-acrylamido-2,2-dimethyl-propyl)-ammoniummethosulfat

Einer Lösung von 289,5 g N-(N',N',2',2'-Tetramethylamino-propyl)-acrylamid in 317 g Wasser werden unter Rühren und Eiskühlung 185,4 g Dimethylsulfat innerhalb von 2,5 Stunden zugetropft. Nach 3stündiger Nachreaktion wird eine 60-%-Lösung des quartären Produktes erhalten.

Beispiel 26:

(3-Acrylamido-2,2-dimethylpropyl)-trimethylammoniumchlorid

Einer Lösung von 376 g N-(3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl)-acrylamid = TEMAPA von Beispiel 1 in 320 g Wasser werden unter starkem Rühren bei 80 °C 103 g Methylchlorid innerhalb von 3,5 Stunden bei einem Arbeitsdruck von 0,4 bar aufgedrückt. Es wird eine wäßrige Lösung des quartären Produktes erhalten.

Die Acrylamidverbindungen der Erfindung lassen sich entweder allein oder mit anderen polymerisierbaren Monomeren unter Bildung von Copolymeren oder anderen Unterpolymerisaten polymerisieren.

Beispiel 27:

Homopolymerisat TEMAPA . $\frac{1}{2}$ H₂SO₄

160 g N-(N',N',2',2'-Tetramethylaminopropyl)acrylamid wurden

218050 -25-

23.5.1980

AP C 07 C/210 050

56 722 / 12

in 85 g Wasser gelöst und mit 199,5 g 20%iger Schwefelsäure sauer gestellt. Die Lösung wurde auf 55 °C aufgeheizt und die Polymerisation durch Zugabe von 80 mg Azobisisobutyronitril ausgelöst. Nach 2stündigem Stehen wurde das gelartige Polymerisationsprodukt zerkleinert, getrocknet und zu einem weißen Pulver zermahlen. Restmonomerengehalt 0,72 %, Viskosität (1 % wässrige Lösung) 184 m.Pa.s. NMR und IR siehe Anhang (Fig. 21 und 22).

Beispiel 28:

Copolymerisat TEMAPA . $\frac{1}{2}$ H₂SO₄/Acrylamid

80 g N-(N',N',2,2'-Tetramethylaminopropyl)acrylamid wurden in 386 g Wasser gelöst und mit 100 g 20%iger Schwefelsäure sauer gestellt. Nach Zusatz von 100 g Acrylamid wurde die Lösung auf 55 °C aufgeheizt und die Polymerisation mit 80 mg Azobisisobutyronitril gestartet. Nach 3stündigem Stehen wurde das gelartige Copolymerisationsprodukt zerkleinert, getrocknet und zu einem weißen Pulver zermahlen.

Restmonomerengehalt: 0,7 %

Viskosität (1 % wässrige Lösung) 1200 m. Pa.s.

Beispiel 29:

Homopolymerisat aus TEMAPA . CH₃Cl

200 g TEMAPA . CH₃Cl wurden in 390 g Wasser gelöst und auf pH 4 eingestellt. Nach Ausblasen mit Stickstoff wurde

218050

-26-

23.5.1980

AP C 07 C/210 050

56 722 / 12

die Polymerisation durch Zusatz von 3 mg Kaliumperoxodisulfat, 2 mg Natriumdisulfit, 0,2 mg Eisen(II)-sulfat und 30 mg 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid = AIBA ausgelöst. Das erhaltene Gel wurde bis auf einen Restwassergehalt von 10 % getrocknet und gemahlen. Grenzviskosität (10%ige Kochsalzlösung): 387,5 ml/g.

Beispiel 30:

Copolymerisat aus Acrylamid (78 Gew.-%) und TEMAPA . 1/2
H₂SO₄ (22 Gew.-%)

234 g Acrylamid und 66 g TEMAPA . 1/2 H₂SO₄ wurden in 700 g Wasser mit 30 g AIBA versetzt und nach Durchleiten von Stickstoff 30 min mit einer Lampe (OSRAM HWL 250 Watt) bestrahlt. Das erhaltene Gel wurde bis auf einen Restwassergehalt von 11 % getrocknet und gemahlen.
Grenzviskosität (10%ige Kochsalzlösung): 1640 ml/g
NMR s. Anhang (Fig. 23 und 24)

Beispiel 31:

Homopolymerisat aus N-(3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl)-
methacrylamid . 1/2 H₂SO₄ (TEMAPMA . 1/2 H₂SO₄)

80 g TEMAPMA wurden in 40 g Wasser dispergiert und mit 100 g 20%iger Schwefelsäure neutralisiert, sauerstofffrei geblasen und nach Zugabe von 100 mg AIBA eine Stunde bestrahlt (OSRAM HWL 250 Watt).
Brookfield-Viskosität des getrockneten Polymerisates:
(1%ige wässrige Lösung): 240 mPas, NMR s. Anhang (Fig. 25).

218050

-27-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Beispiel 32:

Copolymerisat aus Acrylamid (75 Gew.-%) und TEMAPMA . 1/2
H₂SO₄ (25 Gew.-%)

150 g Acrylamid wurden in 470 g Wasser gelöst, 40 g TEMAPMA zugefügt und mit 50 g 20%iger Schwefelsäure neutralisiert. Nach Zugabe von 25 mg AIBA wurde sauerstofffrei geblasen und 30 min belichtet (OSRAM HWL 250 Watt).

Das erhaltene Gel wurde getrocknet und gemahlen;

Brookfield-Viskosität (1%ige wässrige Lösung): 3800 mPas

NMR s. Anhang (Fig. 26).

Beispiel 33:

Die verfahrensgemäß hergestellten Produkte wurden als Sedimentationsmittel in Flockungsversuchen getestet. Durch Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit wurde das Flockungsverhalten von Copolymerisaten nach den Beispielen 26 und 28 in wässriger Lösung nach Zusatz zu wässrigen Tonsuspensionen, die durch Aufschlämmen von Kaolin in Wasser in der üblichen Weise hergestellt worden waren und mit Al₂(SO₄)-Lösung auf einen pH-Wert von ca. 4,8 eingestellt wurden, geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle I dargestellt.

Tabelle I

<u>Produkt</u>	<u>Zeit (Sek.)</u>
ohne	180
nach Beispiel 26	2,5
nach Beispiel 28	4,3

218050

-28-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Tabelle I: Flockungseffekt auf eine Tontrübe mit 20 g/l
Feststoffgehalt mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Zusatz, Produkt in
0,1%iger Lösung; Konzentration 2ppm.

Zur Versuchsausführung vgl.: H. Akyel/M. Neven: Chemie-Ing.-
technik 39 (1967) 172.

Weiterhin lassen sich die beschriebenen Produkte bei der Ent-
wässerung von Kommunalschlämmen einsetzen.

Entwässerungsversuch mit Faulschlamm:

Feststoffgehalt: 3,7 %

Entwässerungs- mittel:	Zugabemenge (g/cm ³)	Feststoff im Abwurf (%)	Zentrat Aussehen	Extinkt. (x100)
---------------------------	-------------------------------------	----------------------------	---------------------	--------------------

Produkt nach

Beispiel 26	190	26,4	weiß	20
-------------	-----	------	------	----

Produkt nach

Beispiel 28	200	25,8	weiß	20
-------------	-----	------	------	----

Beispiel 34:

Die nach den Beispielen 26 und 28 hergestellten Copolymeri-
sate wurden ferner auf ihre Einsetzbarkeit als Entwässerungs-
hilfsmittel und Retentionshilfsmittel für die Papiererzeu-
gung getestet:

a) Entwässerung:

Prüfgerät und Prüfmethode:

218050

-29-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Als Prüfgerät wird der Schopper-Riegler-Mahlgradprüfer (SR-Gerät) verwendet. Zur Messung der Entwässerungsdauer einer Stoffsuspension läßt man den Überlauf gemeinsam mit dem Düsenauslauf in den Meßzylinder des Gerätes einlaufen und bestimmt die Entwässerungsdauer t_E in Sekunden für 600 ml des Siebwassers. Der Mahlgrad des Stoffes sollte nach Möglichkeit nicht unter 55° SR liegen. Die Stoffsuspension enthält, wie unter Standardbedingungen für die SR^0 -Messung, 2 g atro/1.

Faserstoffsuspension:

Im vorliegenden Fall wurden 400 g Rotopapier in 20 l Wasser aufgeschlagen und 2 Stunden im Valley-Holländer bei geringer Belastung auf 55 bis 57° SR gemahlen.

Prüfergebnisse:

O-Probe (ohne Zusatz):

$t_E = 44$ sek.

Dosierung (%)	Produkt	t_E (sek.)
0,2	nach Beispiel 26	22
0,4		13
0,2	nach Beispiel 28	18
0,4		14

b) Retention:

Prüfmethode:

Füllstoffretention: im RK-Blattbildner
im SR-Gerät

218050

-30-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Die Prüfblätter für den Blattbildner wurden auf ein Flächengewicht von 100 g.m^{-2} festgelegt und die Papierstoffmenge im SR-Gerät auf 2,0 g atro.

Der Retentionseffekt im Blattbildner wurde nach dem Acherest, bezogen auf den Füllstoffzusatz, bewertet. Zur Prüfung der Retention im SR-Gerät ist der Trübungswert in 600 ml des abfließenden Wassers mit dem Lange-Kolirimeter gemessen worden.

3. Prüfergebnisse:

3.1 Retention im Blattbildner:

Dosierung: 0,02 % Retentionsmittel/Stoff

Füllstoff- zusatz %	R e t e n t i o n (%)		
	ohne	Produkt Beispiel 26	Produkt Beispiel 28
10	30,4	87,0	85,2
20	35,2	85,1	83,2
30	33,0	83,4	73,8
40	33,3	82,3	79,8

3.2 Retention im SR-Gerät:

Dosierung: 0,02 % Retentionsmittel/Stoff

218050

-31-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Füllstoff- zusatz (%)	Absorption (%)		
	ohne	Produkt Beispiel 26	Produkt Beispiel 28
20	27,0	0,5	2,0
40	65,5	10,0	14,0
60	80,0	25,0	30,0

Beispiel 35:Copolymerisat TEMAPA/Dodecylmethacrylat (90 : 10 Gew.-%)

23,33 g TEMAPA und 210 g Dodecylmethacrylat wurden mit 0,1167 g Dodecylmercaptan in 116,67 g Neutralöl (BP ENERTHENE 1269) auf 80 °C erhitzt und durch dosierte Zugabe von insgesamt 1,2 g AIBN über einen Zeitraum von 5 Stunden polymerisiert. 2 Teile des resultierenden hochviskosen Reaktionsprodukts wurden mit weiteren 98 Teilen BP-ENERTHENE 1269 vermischt und für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen verwendet.

Beispiel 36:Copolymerisat TEMAPA/Dodecylmethacrylat (10 : 90 Gew.-%)

Analog zu Beispiel 31 wurde eine Mischung eines Copolymerisats von TEMAPA/Dodecylmethacrylat in Neutralöl hergestellt.

Der Einfluß obiger Copolymerisate auf die Viskosität des Neutralöls wurde durch Ermittlung des Viskositätsindex nach

218050

-32-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

ASTM D 2270-77 festgestellt; ferner wurde die Dispergier-eigenschaft obiger Copolymeren anhand des Sedimentations-verhaltens von Kohlenstaub-Suspension in Neutralöl ge-testet:

	Viskosität (cSt)		VIE	% Kohle noch dispergiert nach 4 Tagen Standzeit
	40°C	100 °C		
BP-ENERTHENE 1269 ohne Additiv	4,29	1,48	79	50 %
BP-ENERTHENE 1269 mit Addi- tiv (Prod. nach Beispiel 31)	6,763	2,353	~168	100 %
BP-ENERTHENE 1269 mit Addi- tiv (Prod. nach Beispiel 32)	6,985	2,403	~ 168	100 %

Beispiel 37:

Homopolymerisat aus Propylen-bis [(3-Acrylamido-2,2-dimethyl)
propyldimethyl-ammonium]dibromid

73,7 g TEMAPA und 40,4 g 1,3-Dibrompropan wurden in 50 g Wasser 6 Stunden bei 90 °C gerührt, anschließend wurde auf 40 °C abgekühlt und durch Zugabe von 0,5 g Kaliumperoxodisulfat die Polymerisation ausgelöst. Das erhaltene vernetzte

218050

-33-

23.5.1980

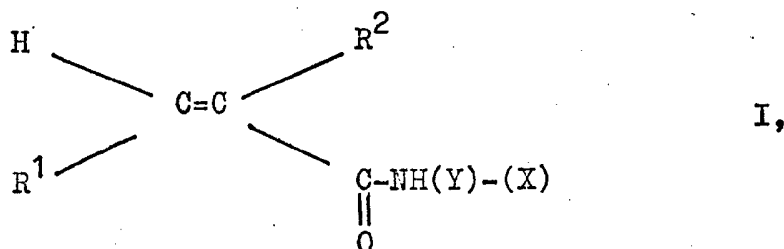
AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

Polymerisat wurde bis auf einen Restwassergehalt von 10 % getrocknet, zerkleinert und auf ionenaustauschende Eigenschaft getestet. Ionenaustauscherkapazität: 3,1 mval/g Br⁻-Form).

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von α, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel



in der

R^1 bzw. R^2 Wasserstoff oder Methyl

Y einen zweiwertigen gerad- oder verzweigtkettigen organischen Rest mit 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Gruppe der Formel $-(\text{Y}_1)_m-(\text{Y}_2)_n-(\text{Y}_3)_t-$, in welcher Y_1 , Y_2 und Y_3 eine Alkylengruppe oder den Rest eines cyclischen Ringsystems mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen stehen, und die Summe von m, n und t 2 oder 3 beträgt, und

X Wasserstoff oder den Rest eines Amins der Formel $-\text{N}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$, wobei R^4 und R^5 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen oder Cycloalkylreste mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, bedeuten.

durch Umamidierung von β -substituierten Carbonsäureamiden mit primären Aminen der allgemeinen Formel

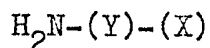
218050

-35-

23.5.1980

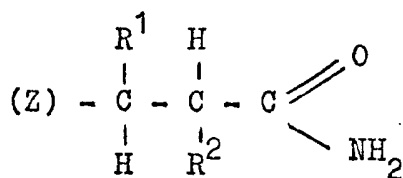
AP C 07 C/218 050

56 722 / 12



II,

in der Y und X die obige Bedeutung haben, unter Ammoniakeliminierung und Umwandlung der entstandenen N-substituierten Carbonsäureamide in der α, β -ungesättigten N-substituierten Säureamide, gekennzeichnet dadurch, daß als Ausgangsprodukte β -substituierte Carbonsäureamide der allgemeinen Formel



III,

in der

R^1 bzw. R^2 Wasserstoff oder Methyl und

Z eine Hydroxigruppe oder den Rest eines Alkohols der Formel $\text{R}^8\text{O}-$ bedeuten, worin R^8 für einen Alkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, verwendet werden und die Umwandlung der entstandenen N-substituierten β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxycarbonsäureamide in die N-substituierten α, β -ungesättigten Carbonsäureamide durch Erhitzen in der Gasphase in Gegenwart von Katalysatoren vorgenommen wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man zur Umsetzung Amine der allgemeinen Formel

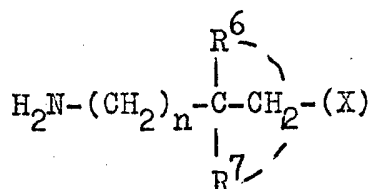
218050

-36-

23.5.1980

AP C 07 C/218 050

56 722 / 12



II'

verwendet, in der

R^6 bzw. R^7 Alkylgruppen, vorzugsweise niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl-, oder Arylgruppen sind oder zusammen einen aliphatischen Ring, insbesondere den Cyclohexyl- oder den Cyclopentylrest bilden,

n eine Zahl von 0 bis 10 ist und

X den Rest eines Amins der Formel $-\text{N}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$ bedeutet, wobei R^4 und R^5 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen oder Cycloalkylreste mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen.

3. Verfahren nach den Punkten 1 bis 2, gekennzeichnet dadurch, daß man die entstandenen N-substituierten β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxycarbonsäureamide schonend verdampft.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man die N-substituierten β -Hydroxi- bzw. β -Alkoxycarbonsäureamide durch Überleiten ihrer Dämpfe über feste Katalysatoren in die gewünschte ω, β -ungesättigten N-substituierten Carbonsäureamide überführt.

218050

-37-

23.5.1980

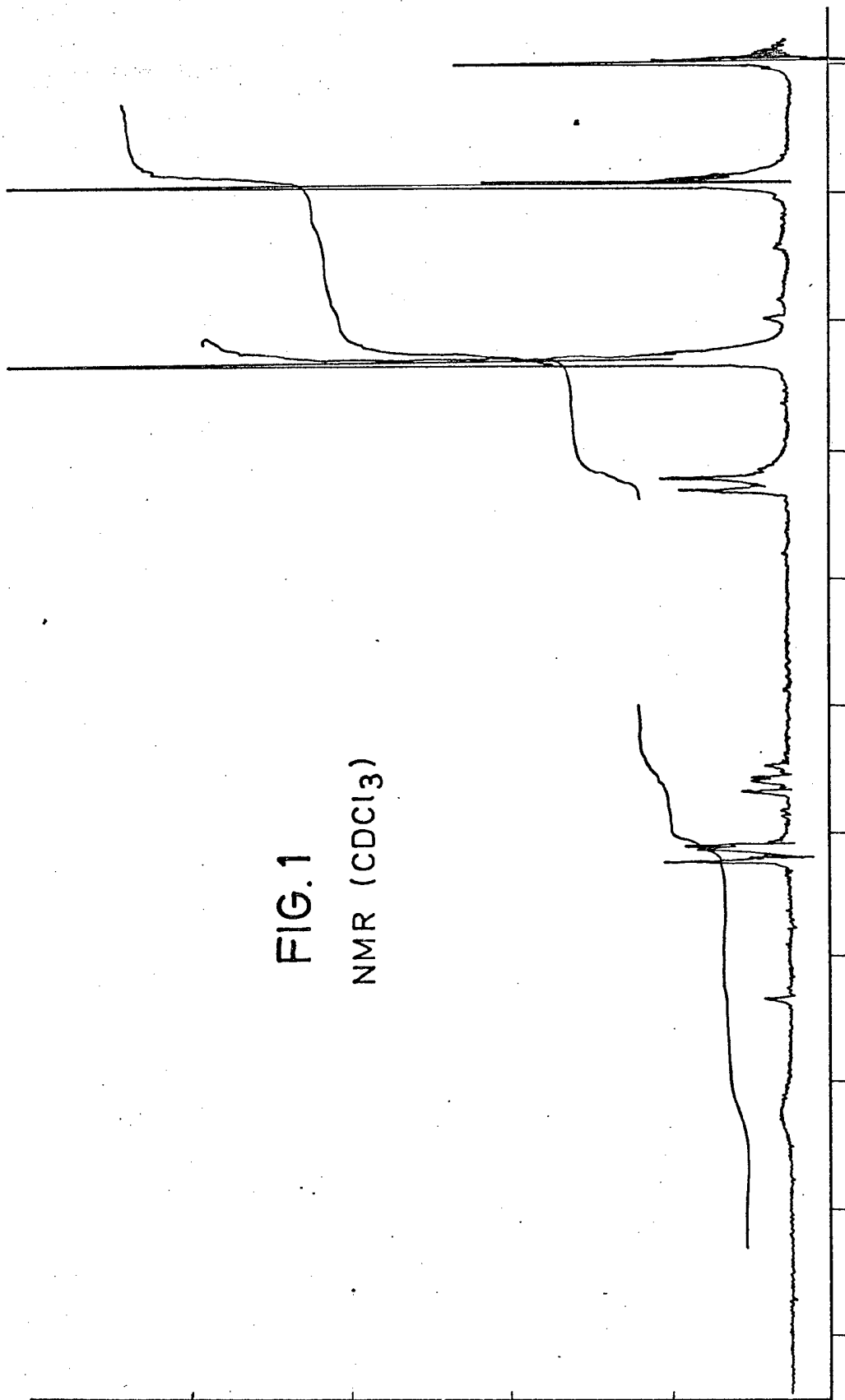
AP C 07 C/218 050

56 722 / 12

5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man die Umamidierung in einem Temperaturbereich von 100 bis 200 °C, gegebenenfalls unter Zusatz von katalytischen Mengen Säure durchführt.
6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß man für die Umamidierung Essigsäure als Katalysator in einer Menge von 0,5 bis 1 Mol-% verwendet.
7. Verfahren nach den Punkten 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man als feste Katalysatoren für die Dehydratisierung der β -Hydroxycarbonsäureamide Metalloxide, vorzugsweise Aluminiumoxid oder Mischungen von Oxiden, vorzugsweise Aluminiumoxid/Siliziumdioxid, oder imprägnierte Trägerkatalysatoren, vorzugsweise saures Aluminiumoxid oder mit Phosphorsäure imprägnierten Bims oder Salze, vorzugsweise Aluminiumphosphat oder Borphosphat und zur Alkoholabspaltung aus den β -Alkoxycarbonsäureamiden anorganische Oxide mit saurem oder basischem Charakter, vorzugsweise Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Bariumoxid, gegebenenfalls noch imprägniert, verwendet.
8. Verfahren nach den Punkten 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Dehydratisierung der β -Hydroxycarbonsäureamide bzw. die Alkoholabspaltung aus den β -Alkoxycarbonsäureamiden in einem Temperaturbereich von 200 bis 400 °C durchgeführt wird.

Hierzu 28 Seiten Zeichnungen

FIG. 1
NMR (CDCl₃)



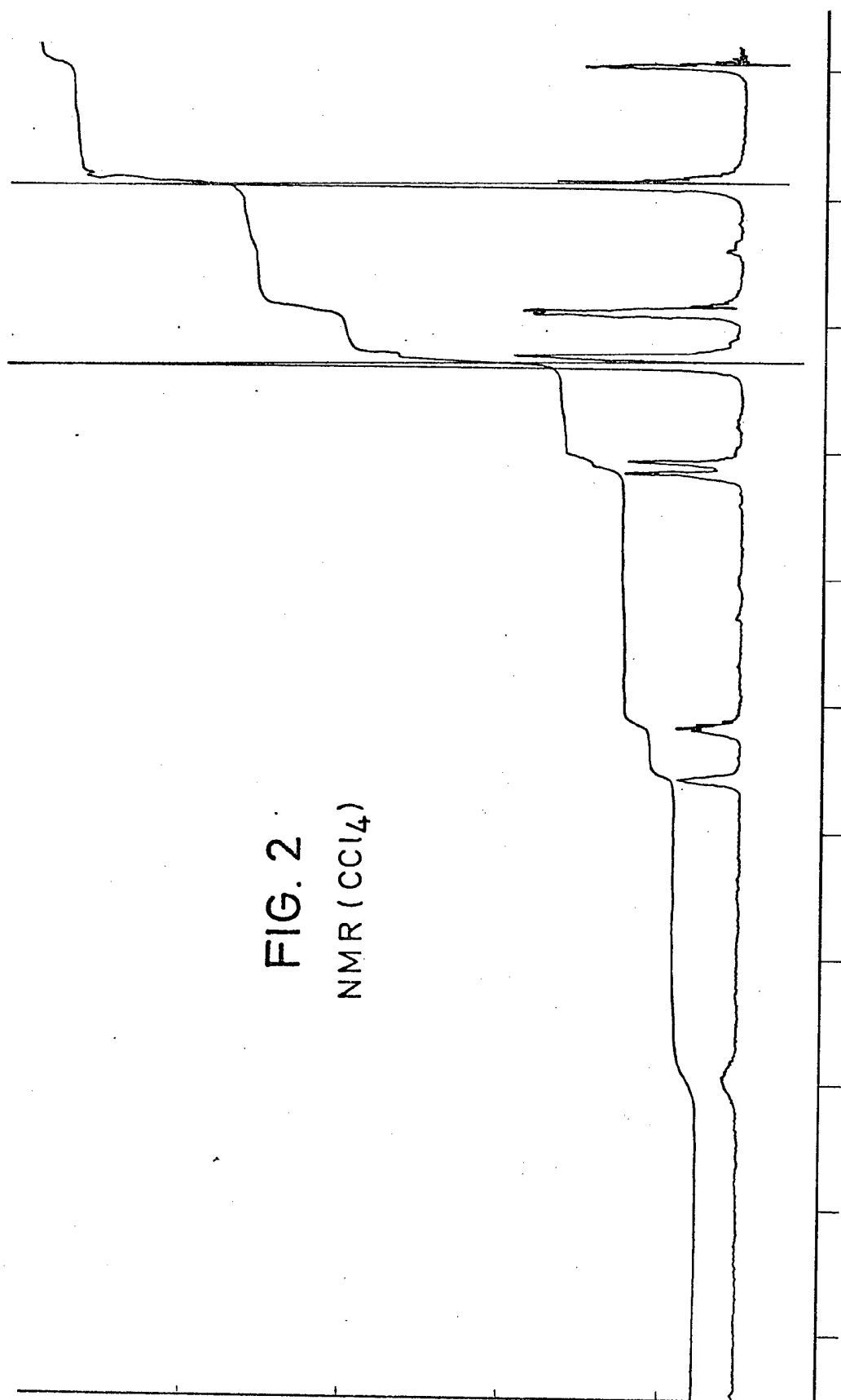
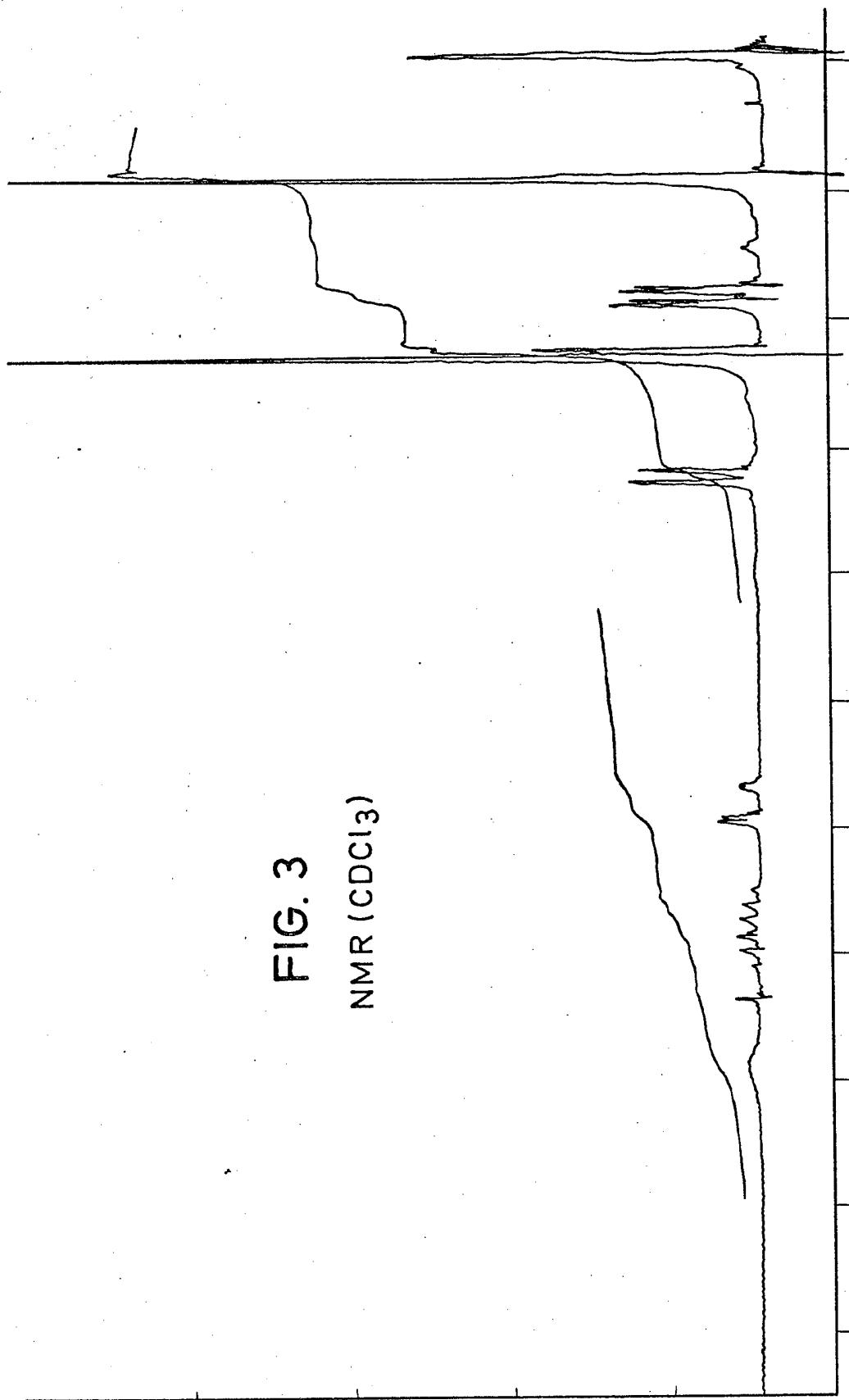


FIG. 3
NMR (CDCl₃)



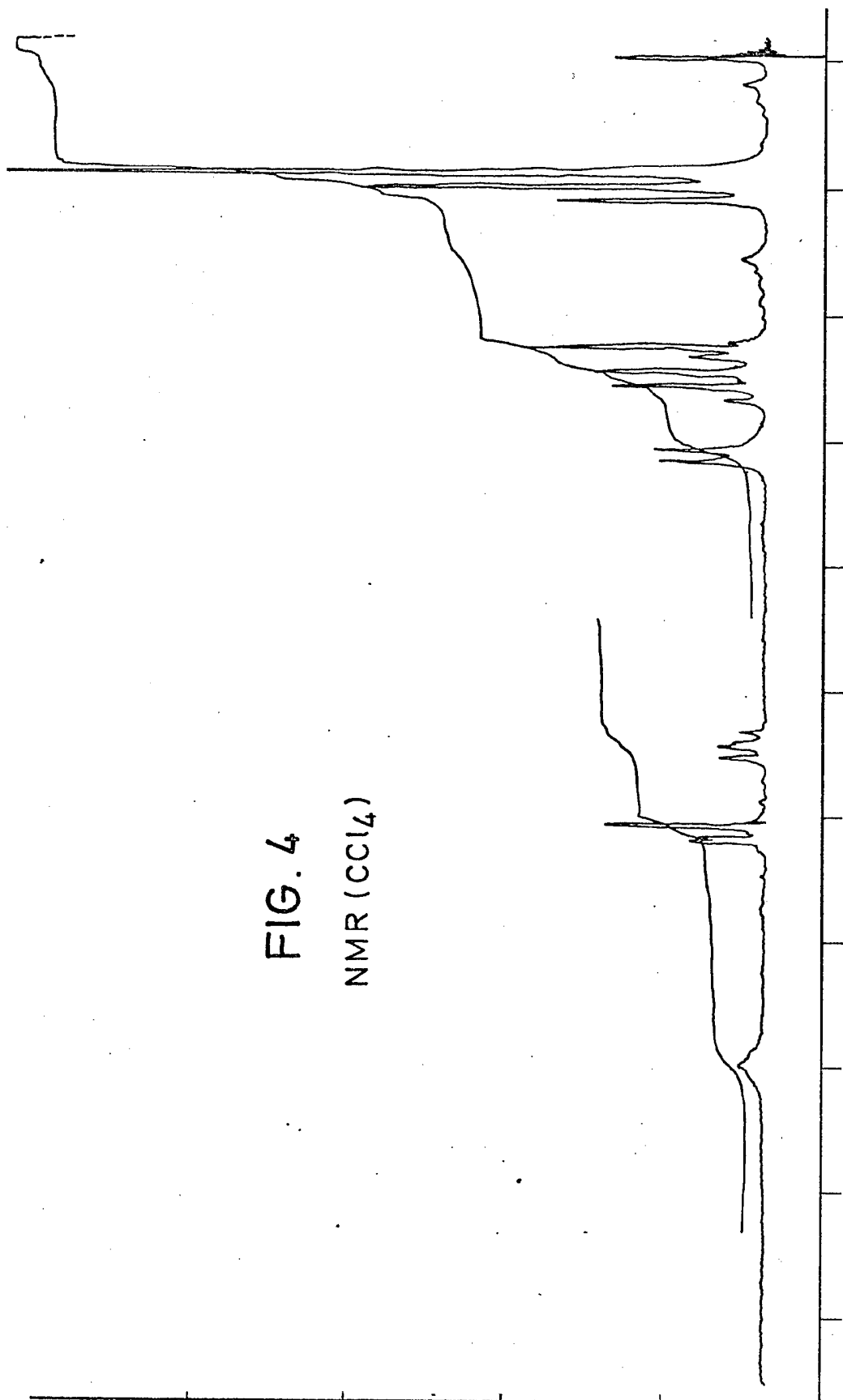


FIG. 4
NMR (CCl₄)

FIG. 5
NMR (CCl₄)

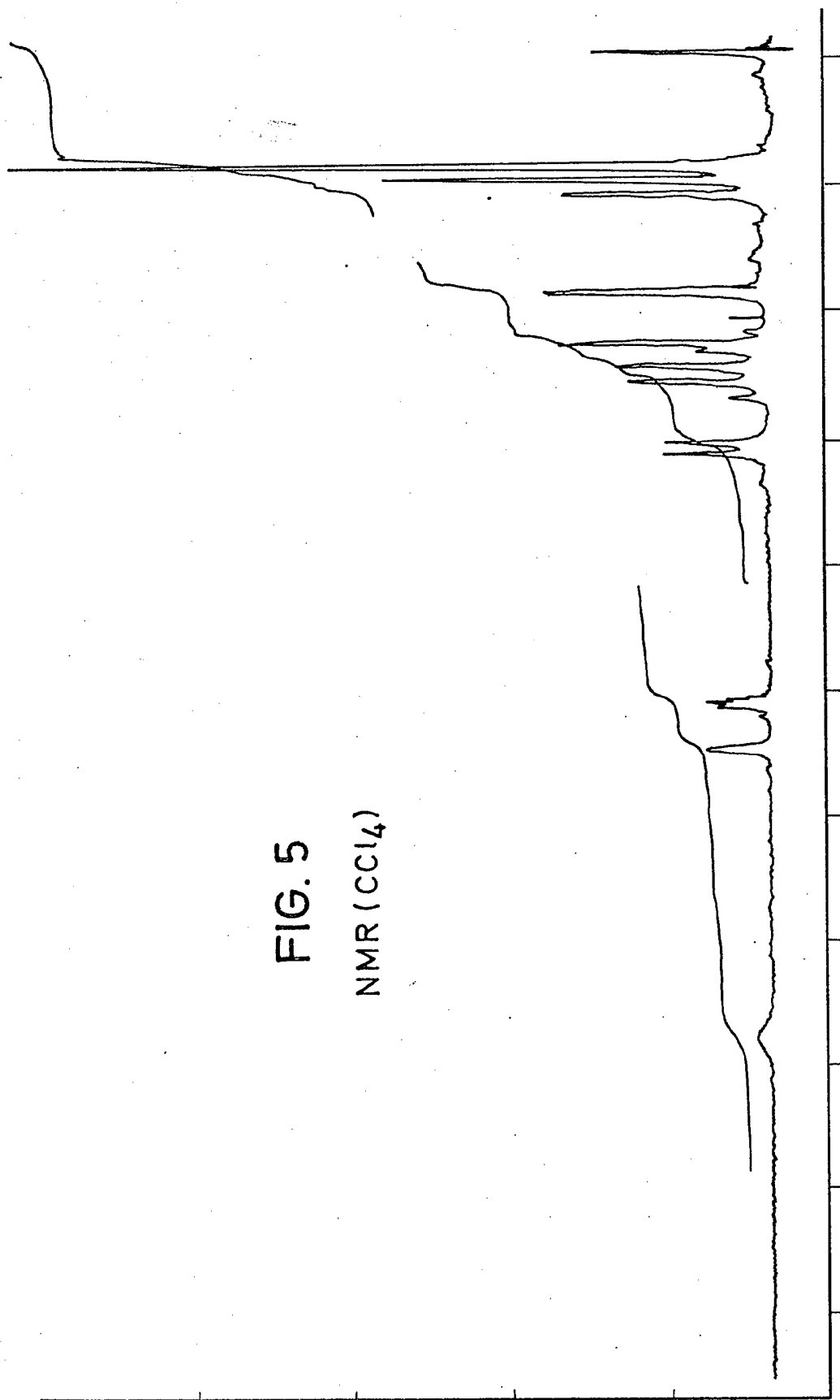


FIG. 6
NMR (CDCl₃)

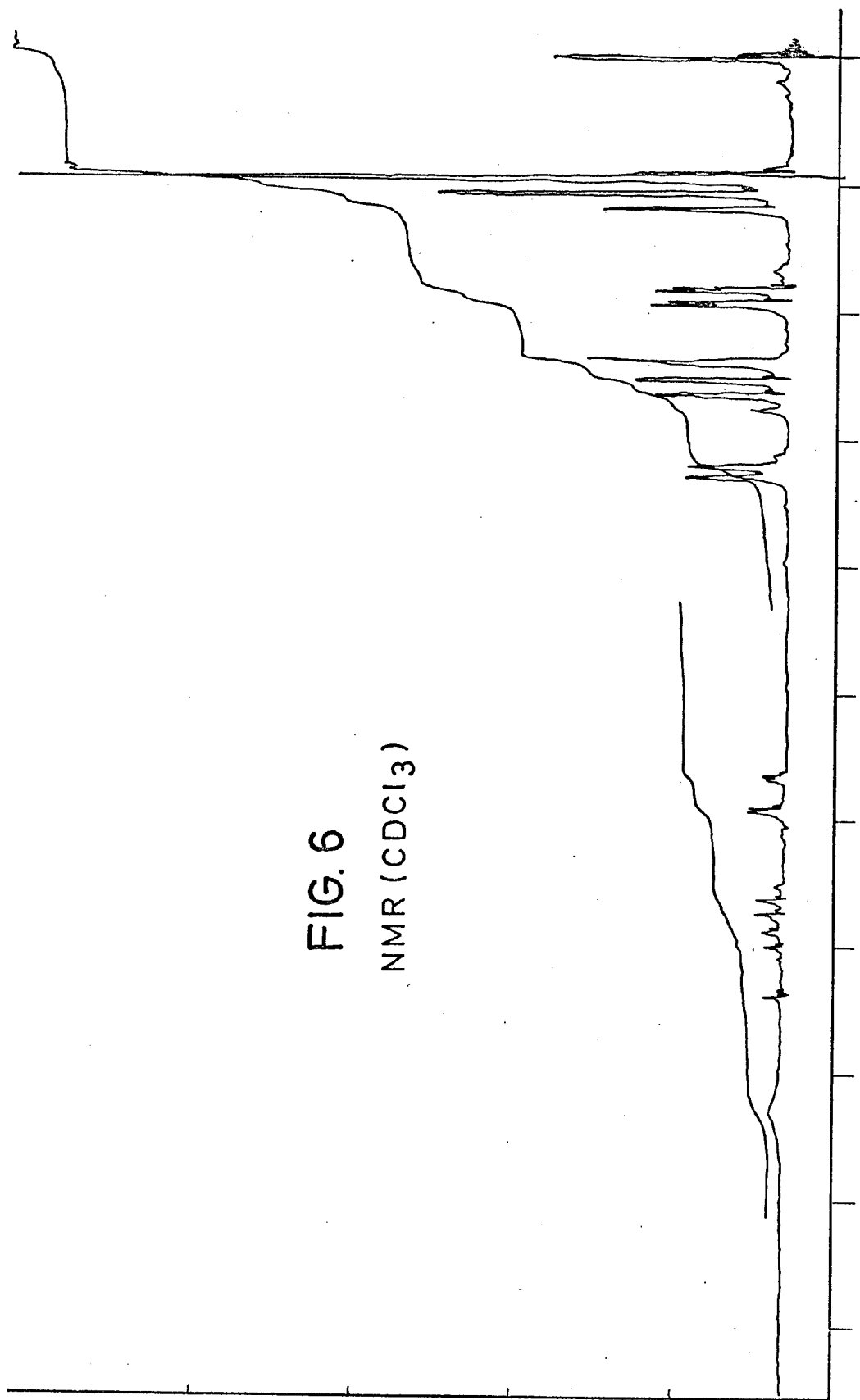
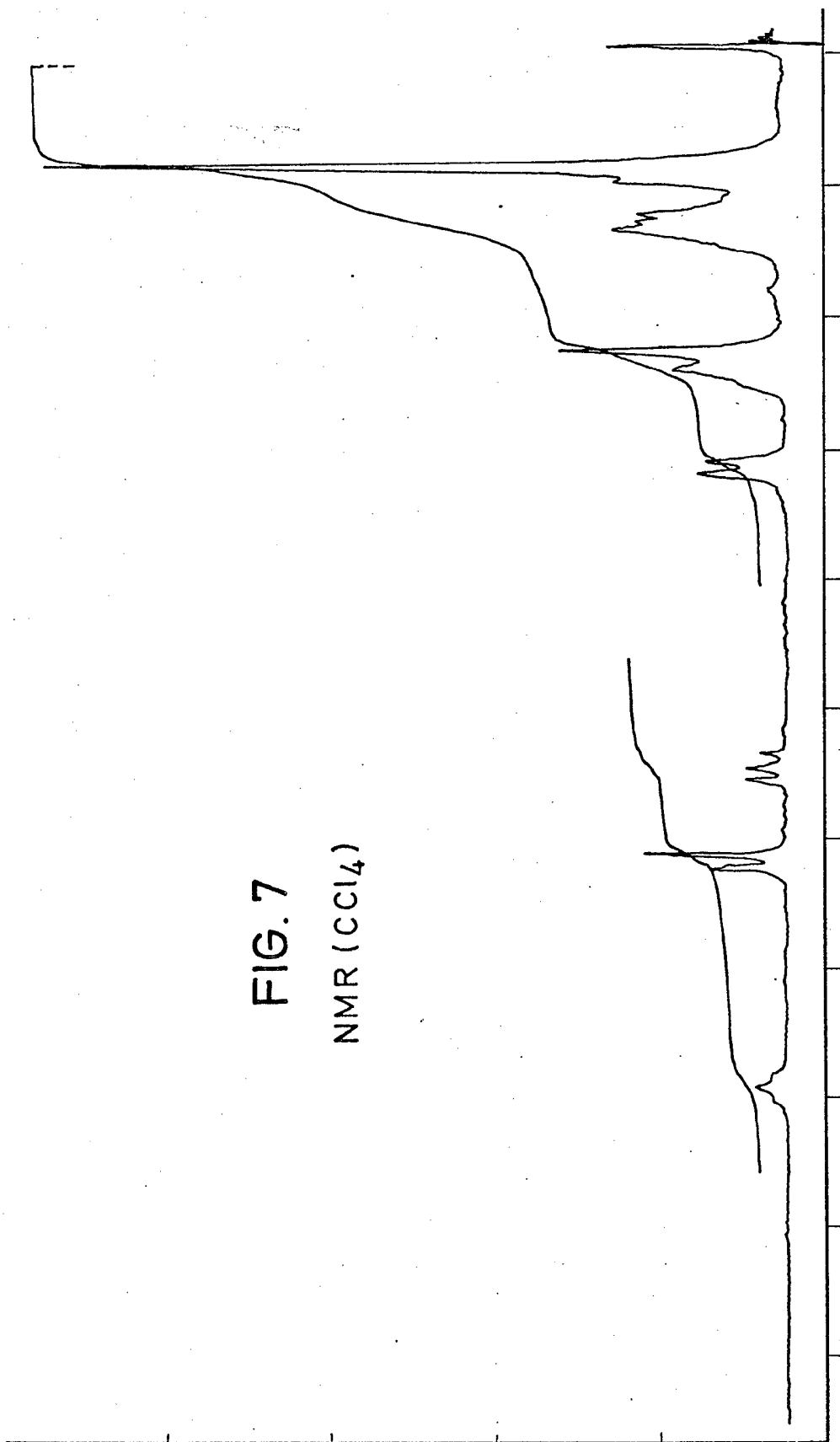
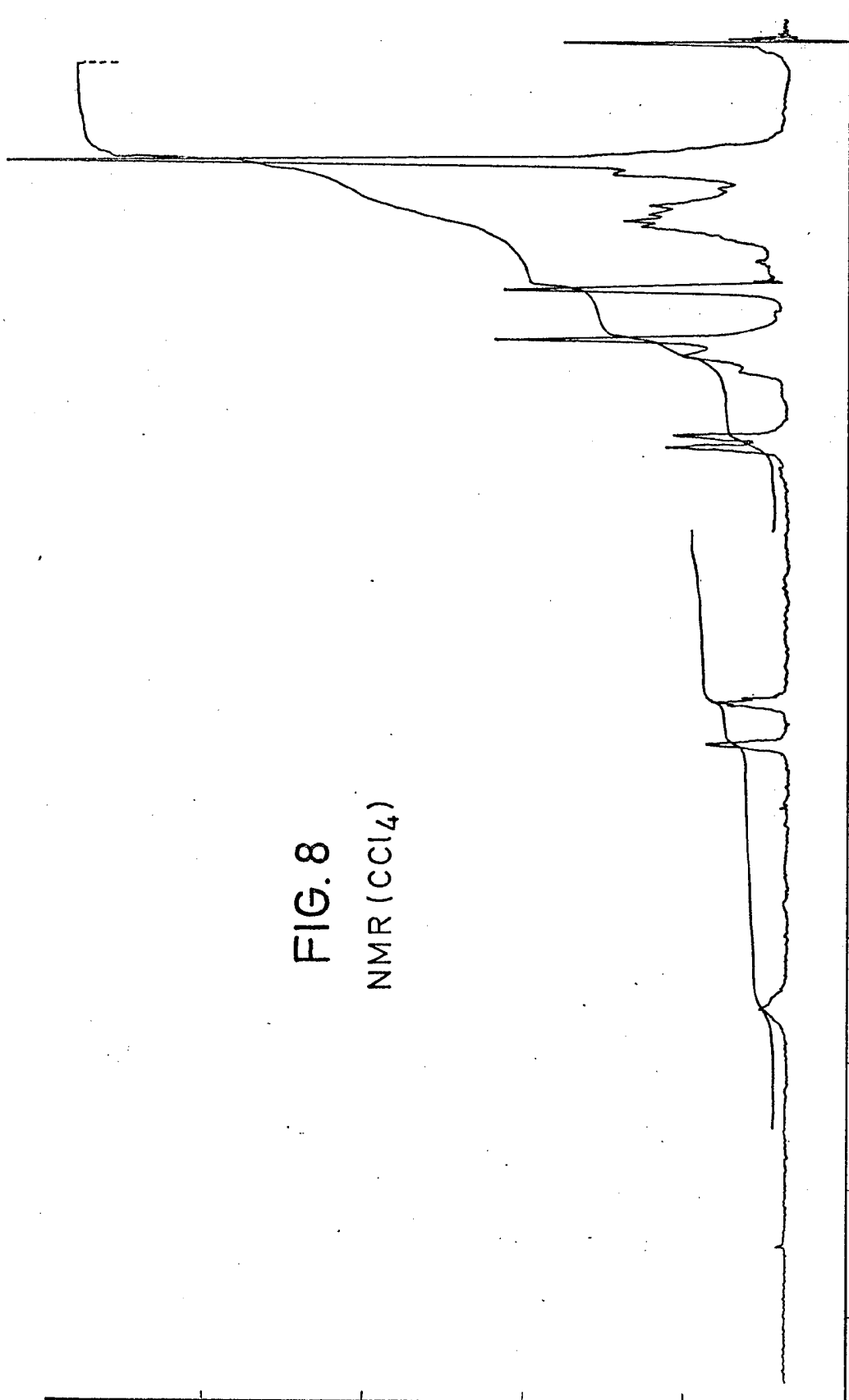


FIG. 7
NMR (CCl₄)



218050 -45-

FIG. 8
NMR (CCl₄)



218050-46~

FIG. 9
NMR (CCl₄)

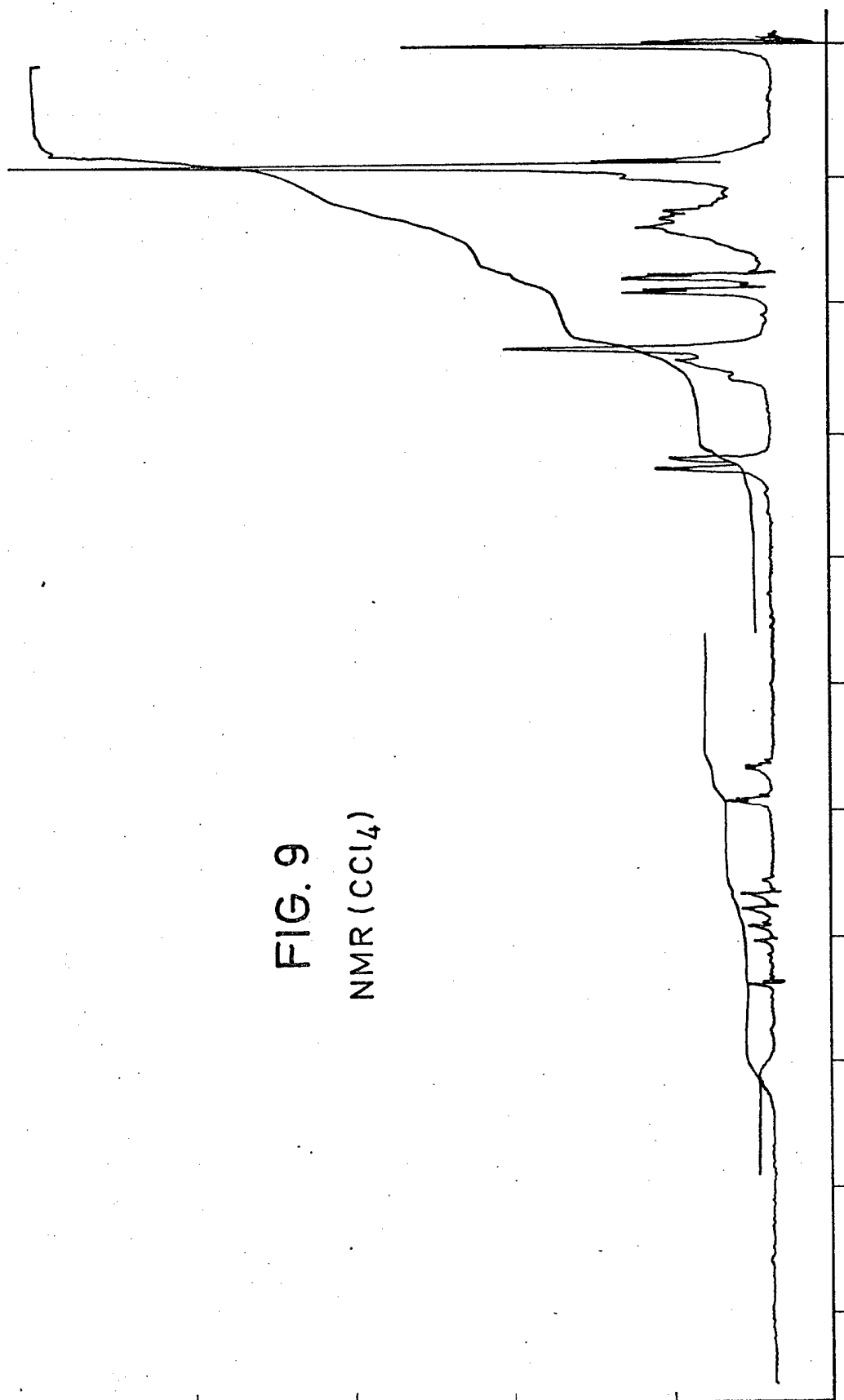
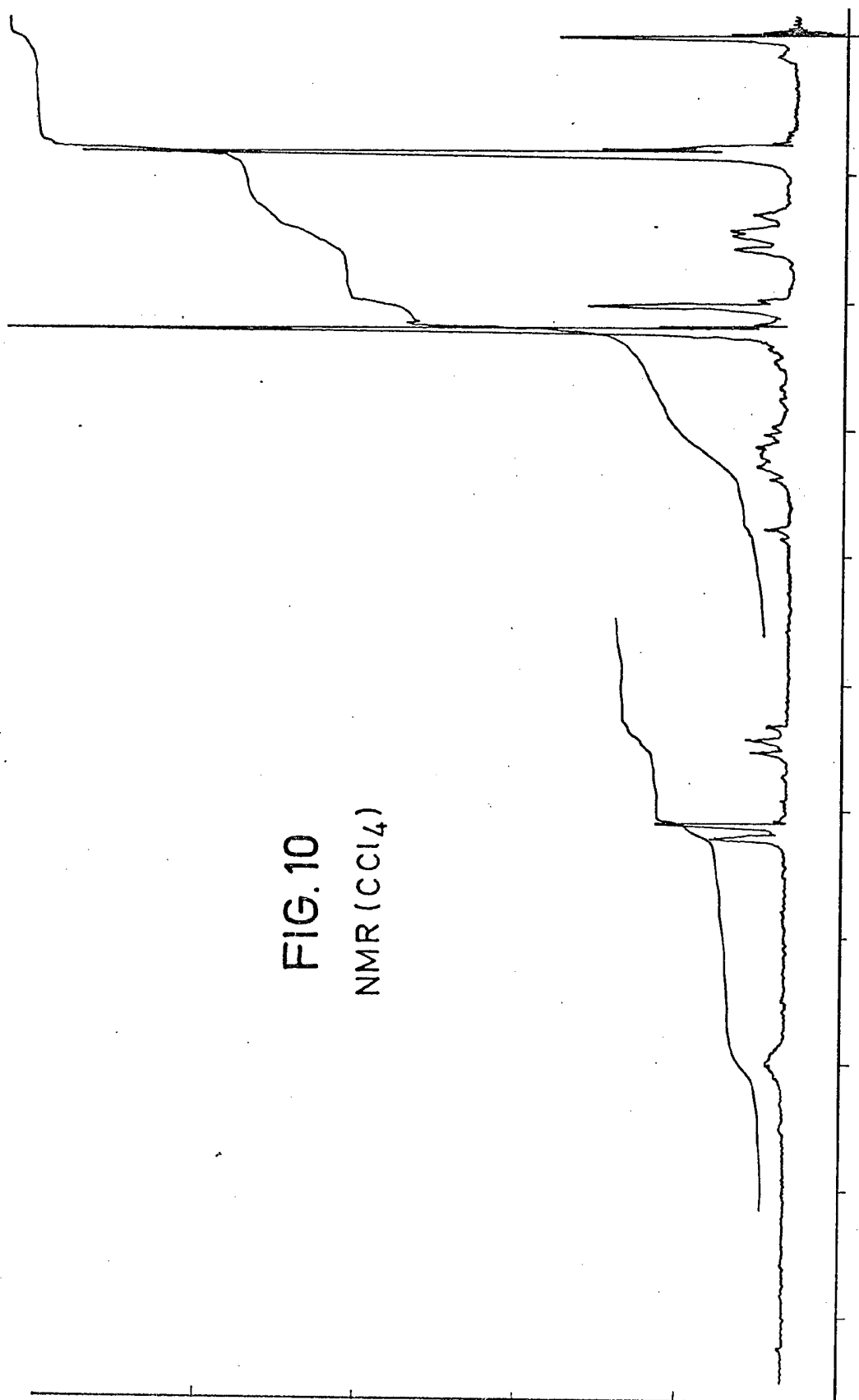


FIG. 10
NMR (CCl₄)



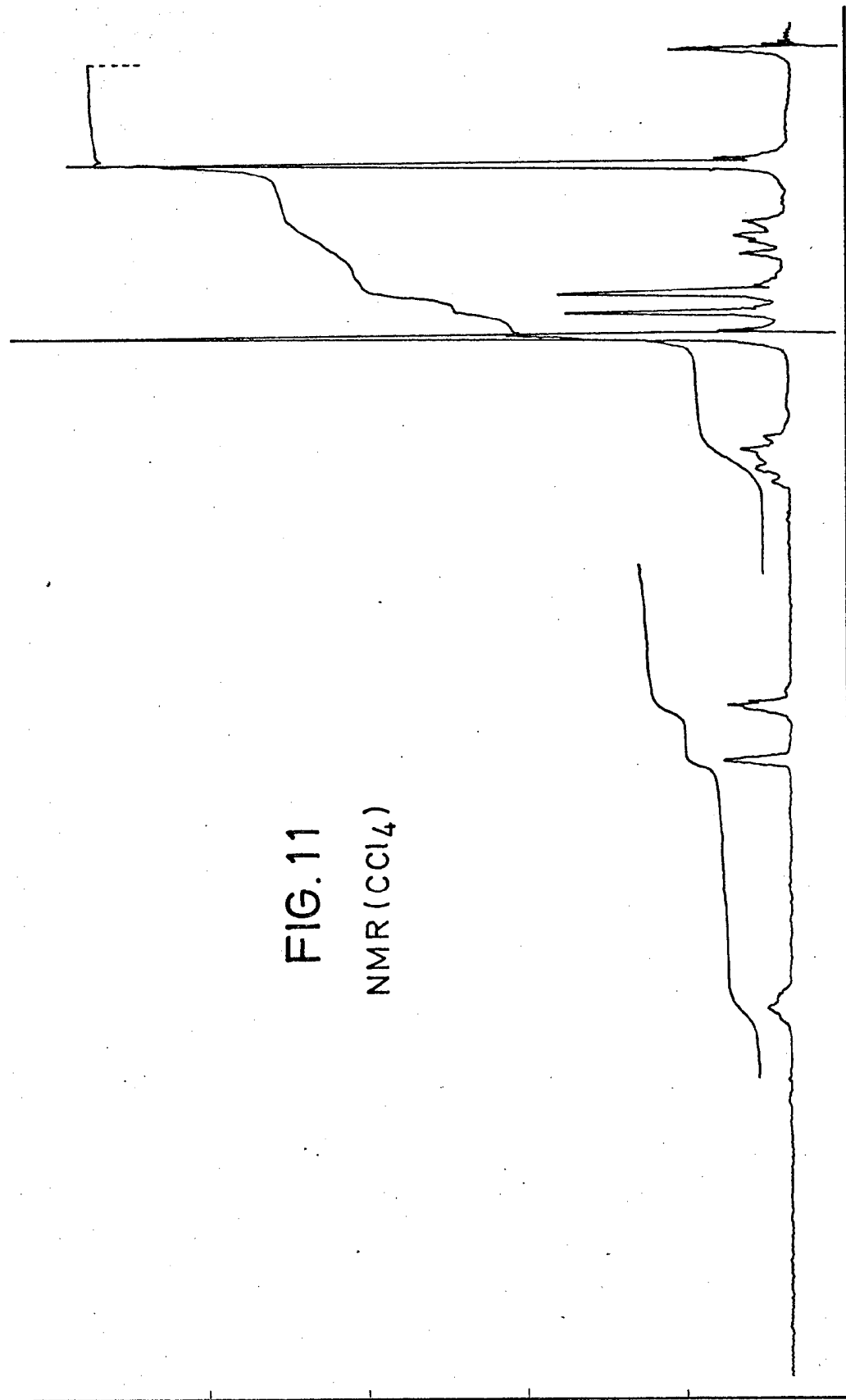


FIG.11

NMR(CCl₄)

218050 ~49~

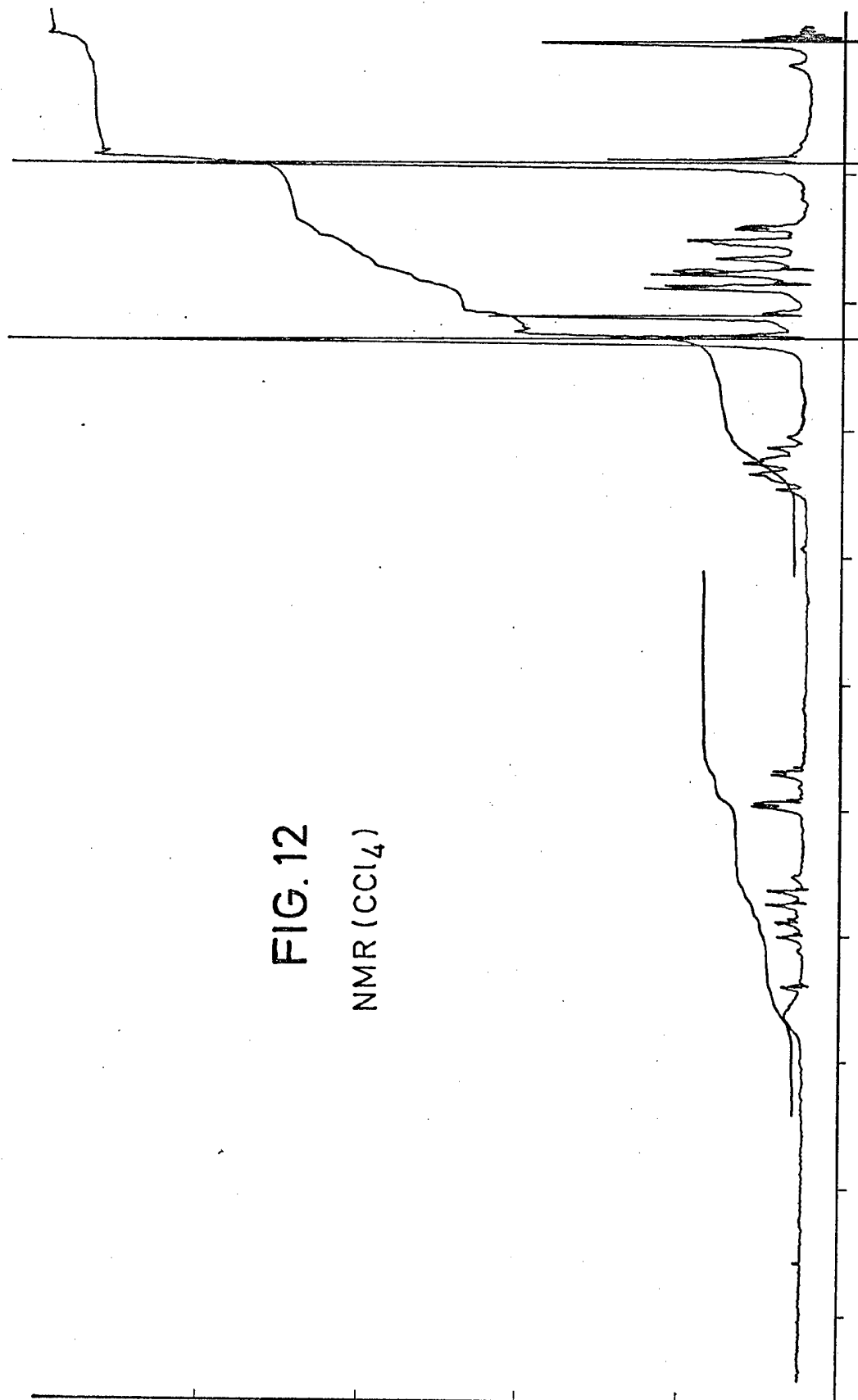


FIG. 12
NMR (CCl₄)

218050 -50-

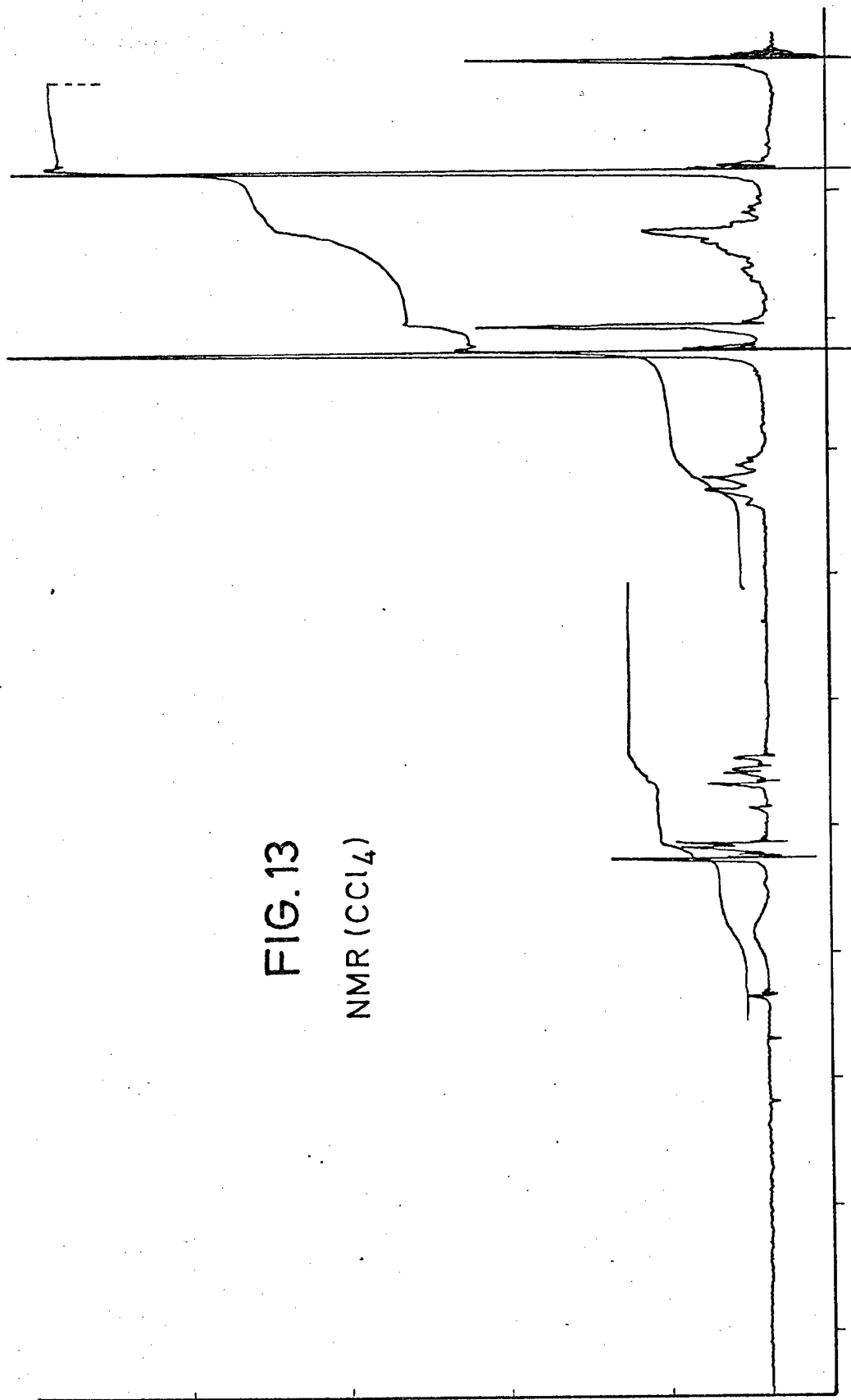


FIG.13

NMR (CCl₄)

FIG. 14
NMR (CCl₄)

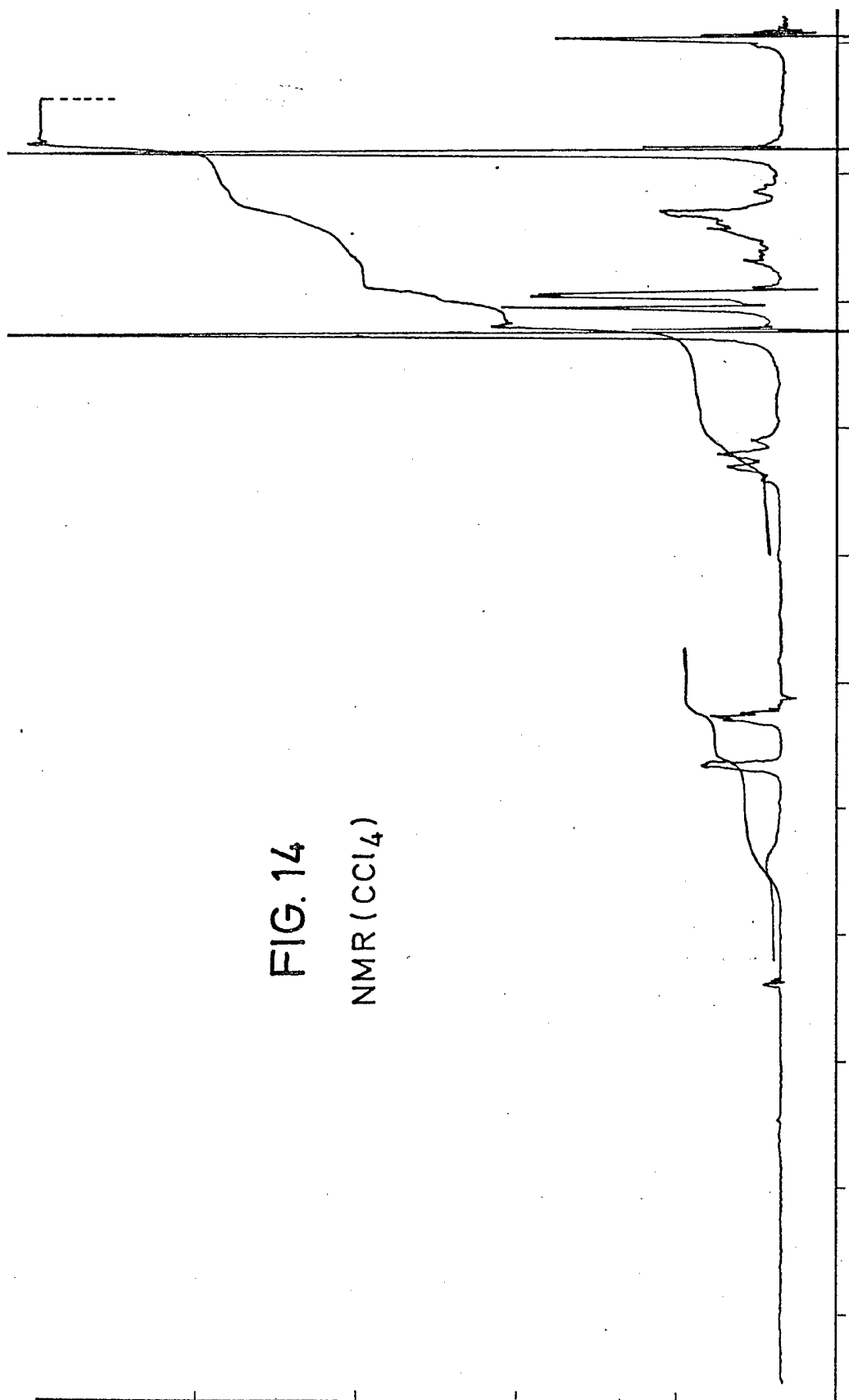
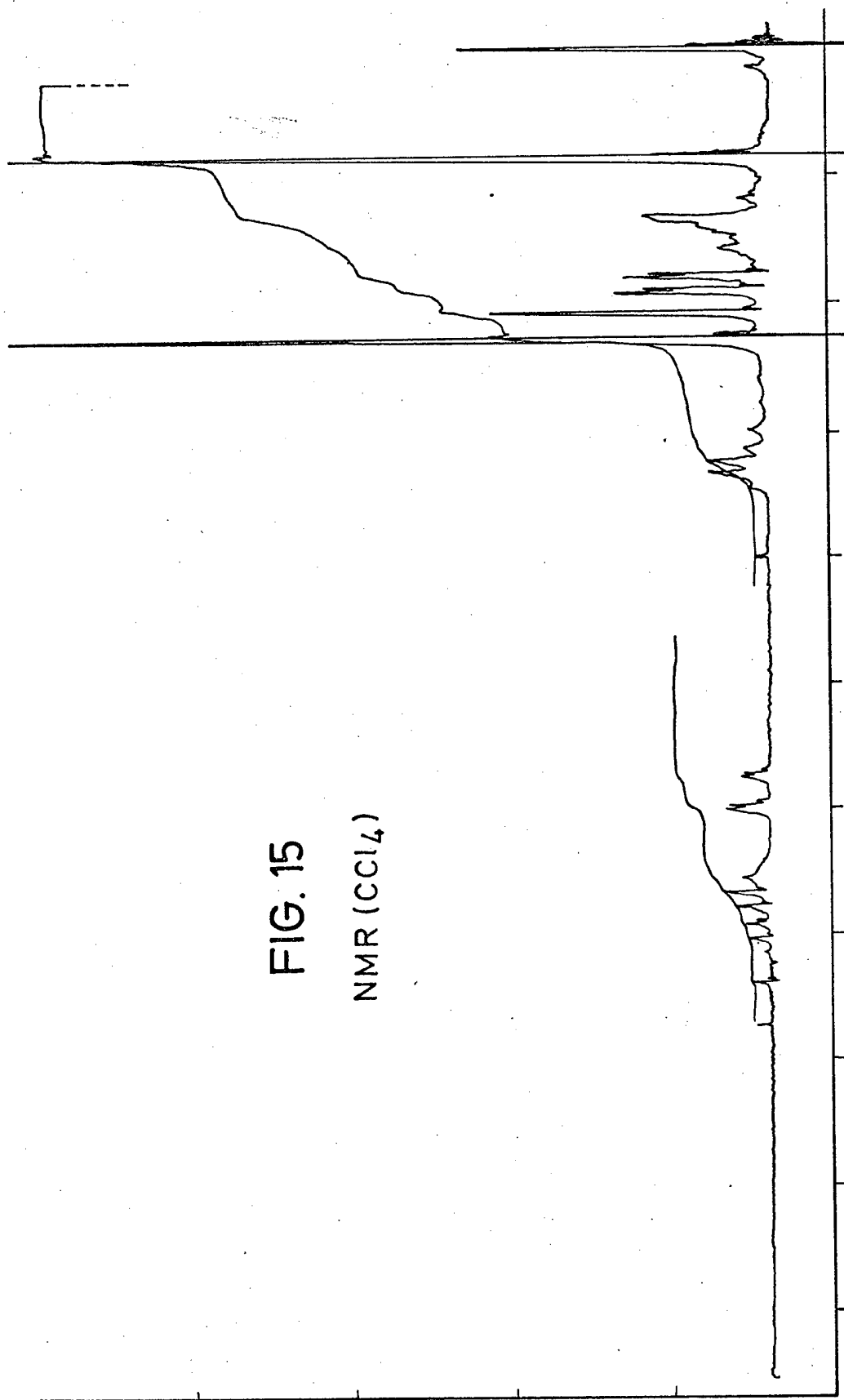


FIG. 15
NMR (CCl₄)



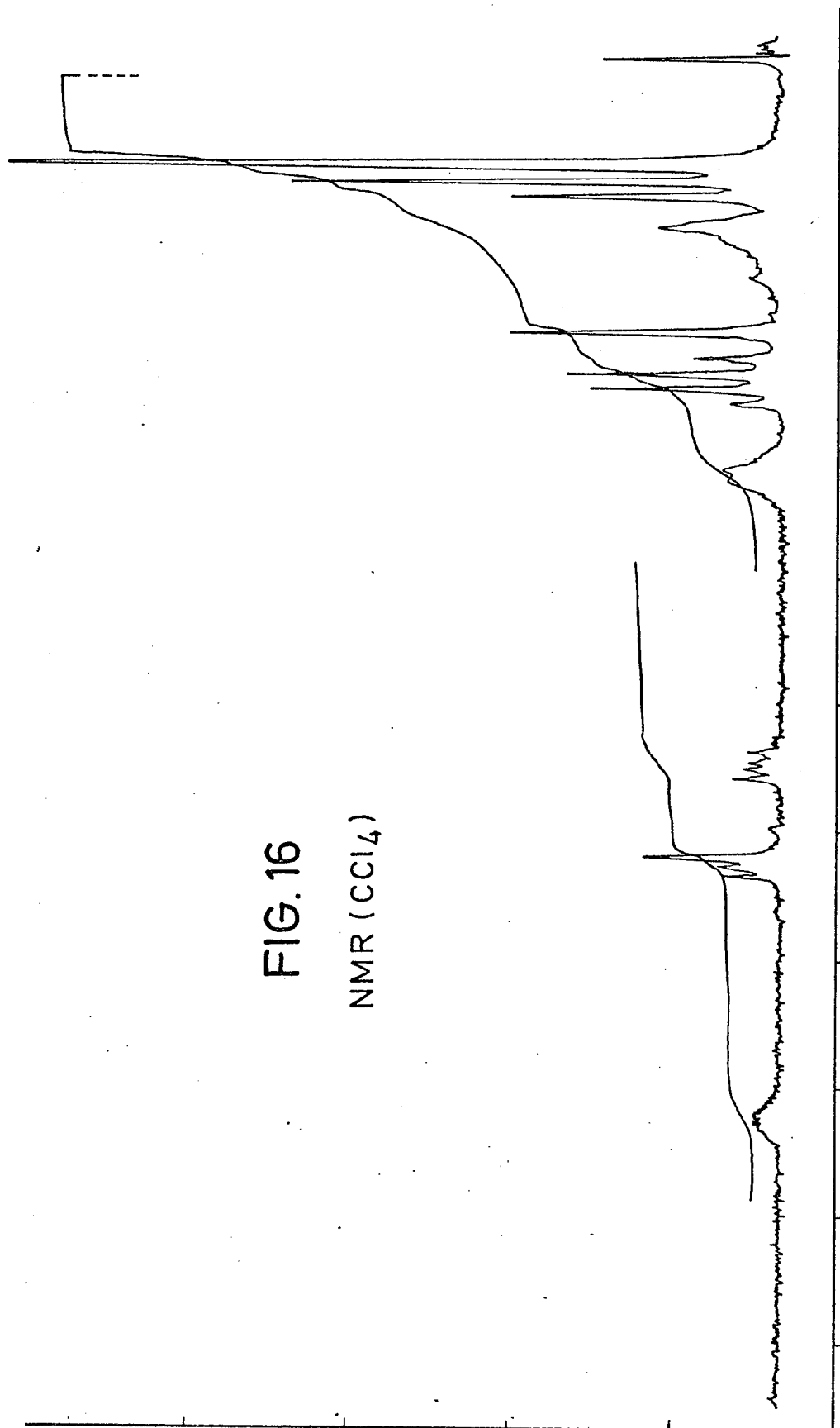
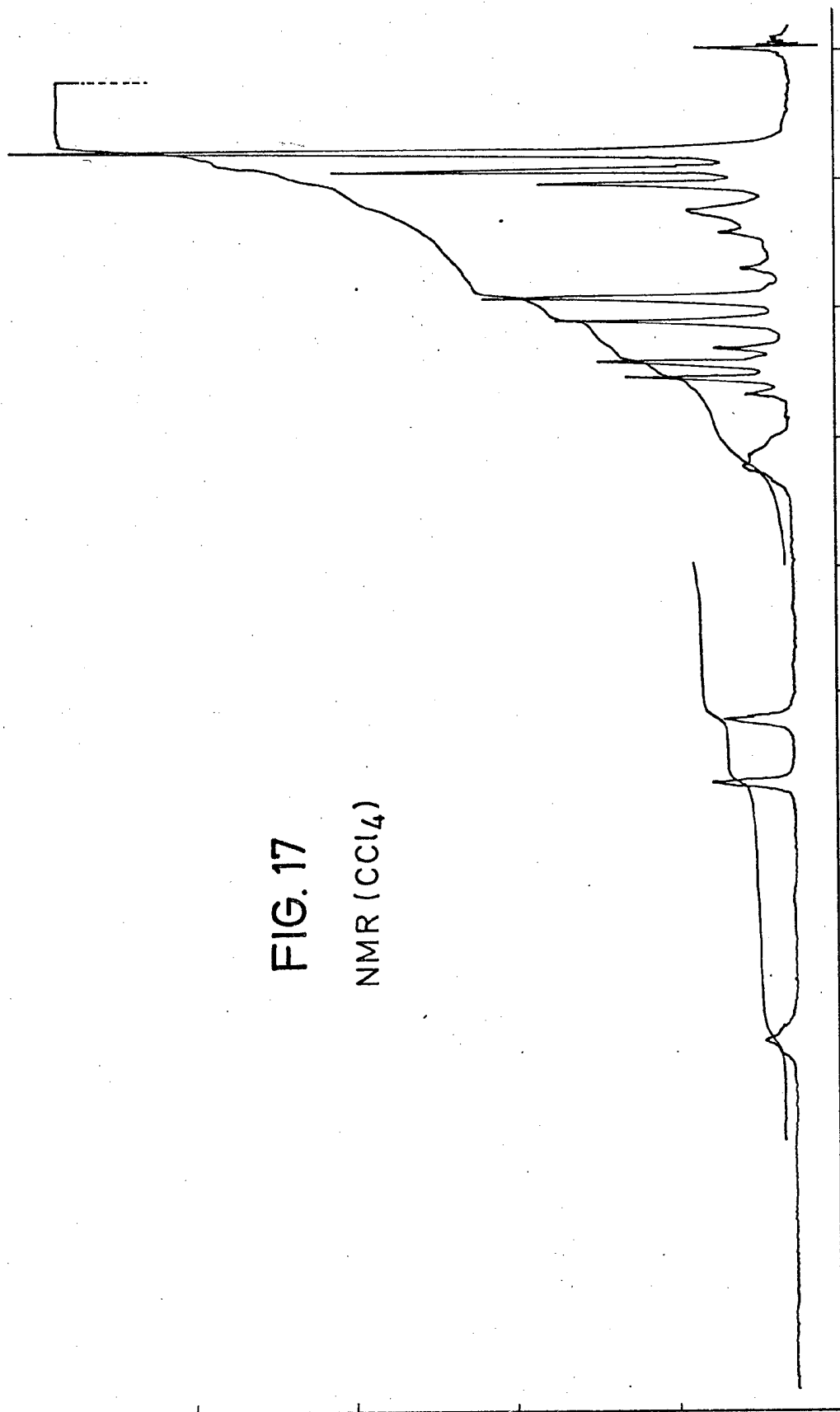


FIG. 17

NMR (CCl_4)

218050 -55-

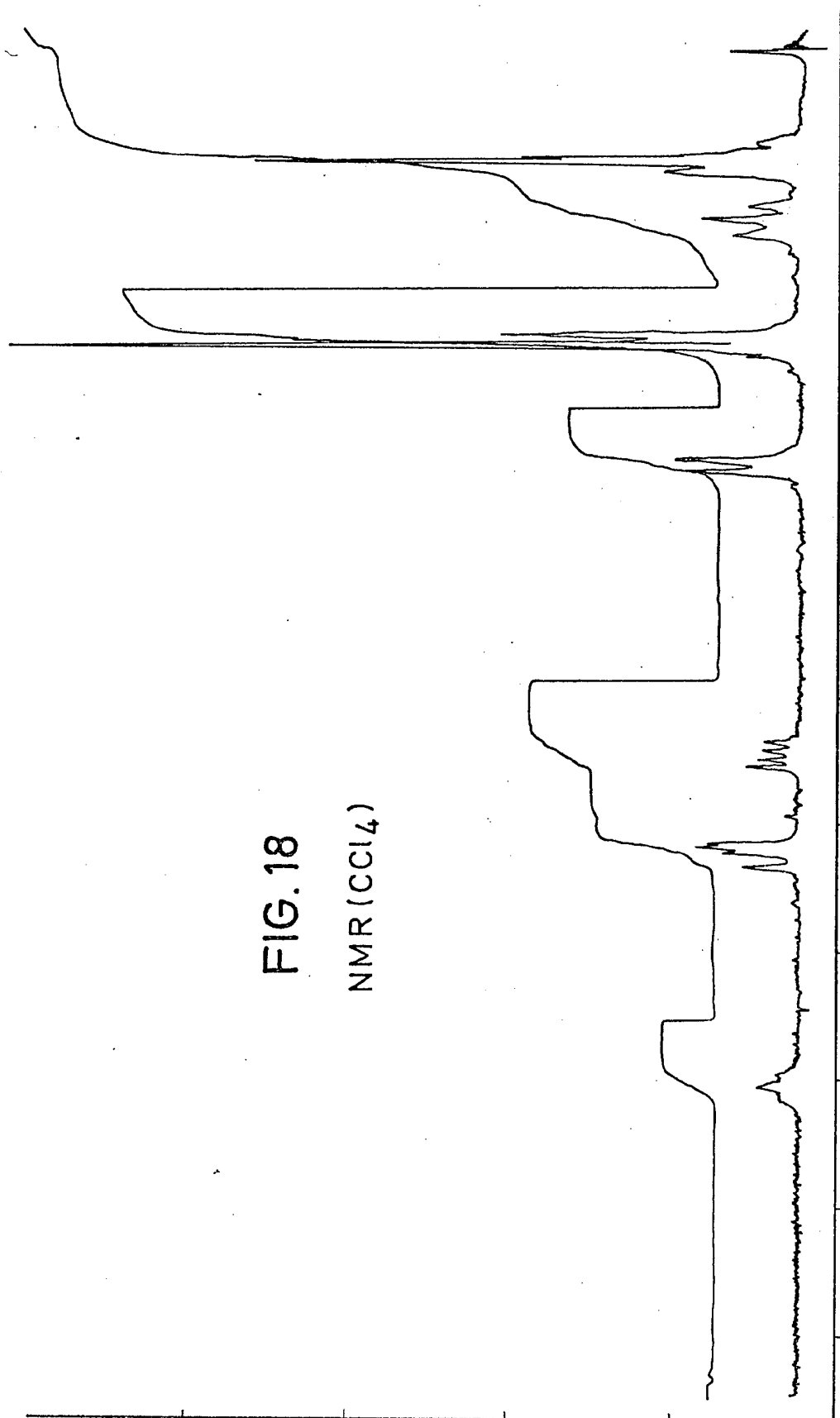


FIG. 18

NMR(CCl₄)

218050 -56-

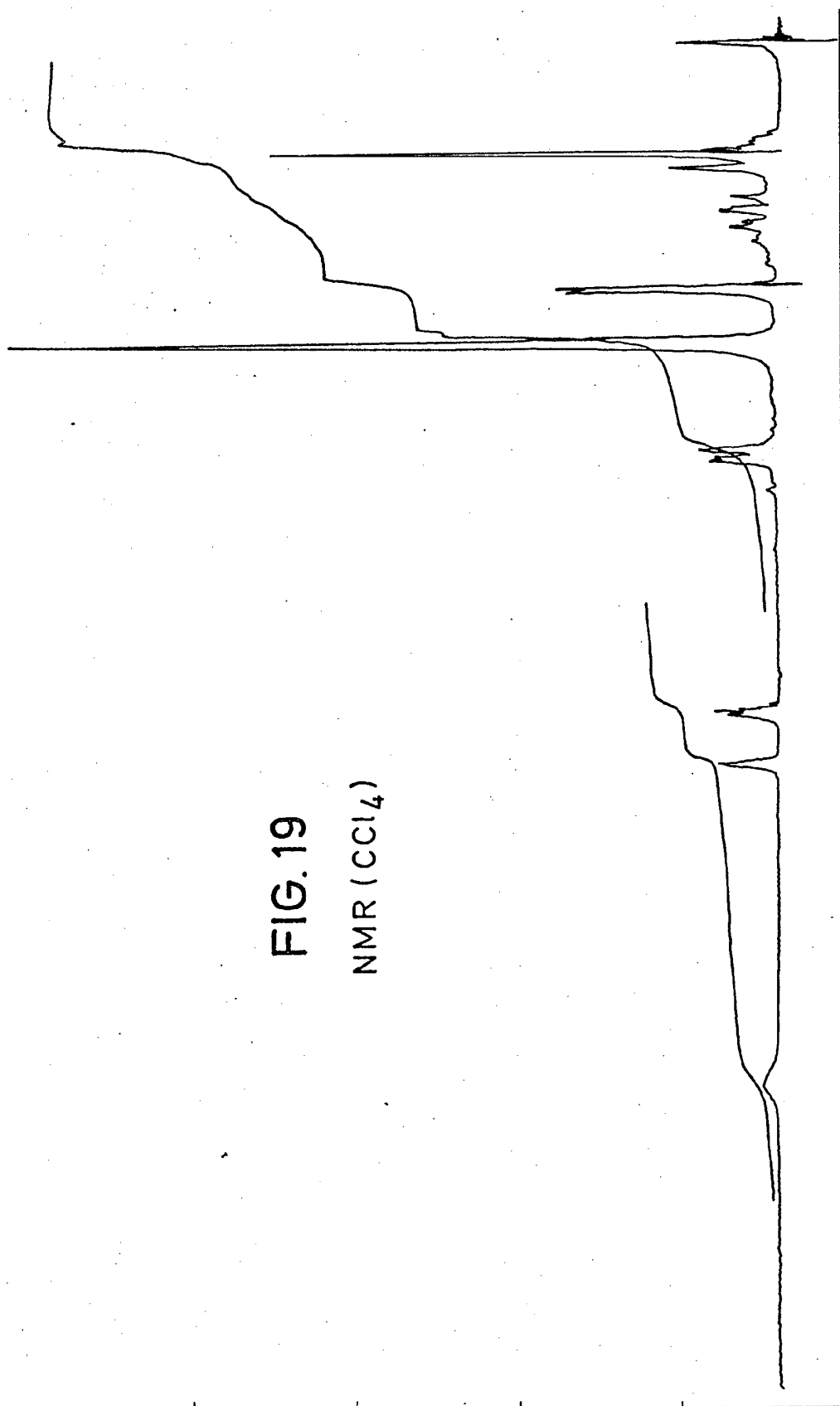
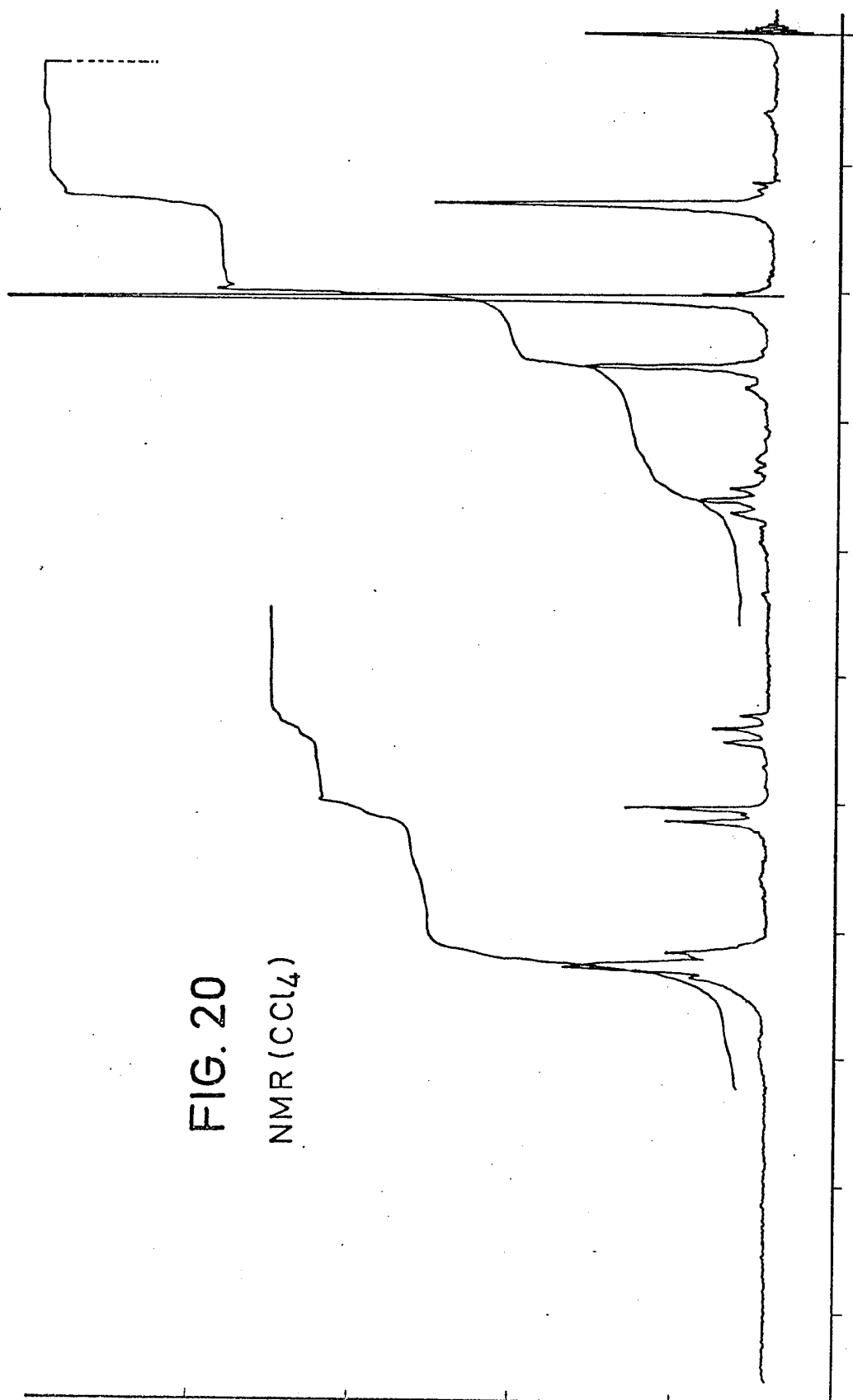


FIG. 19

NMR (CCl₄)



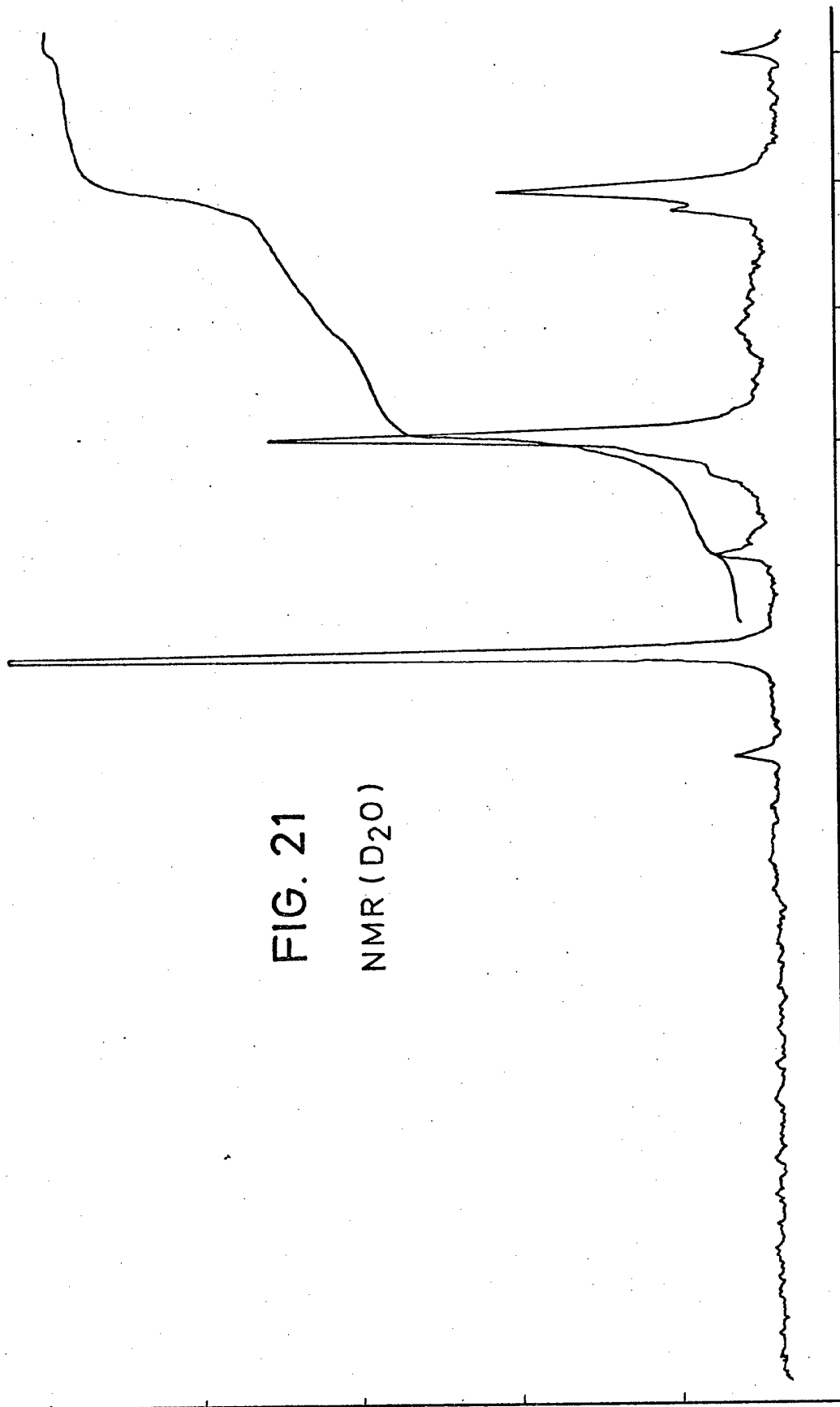
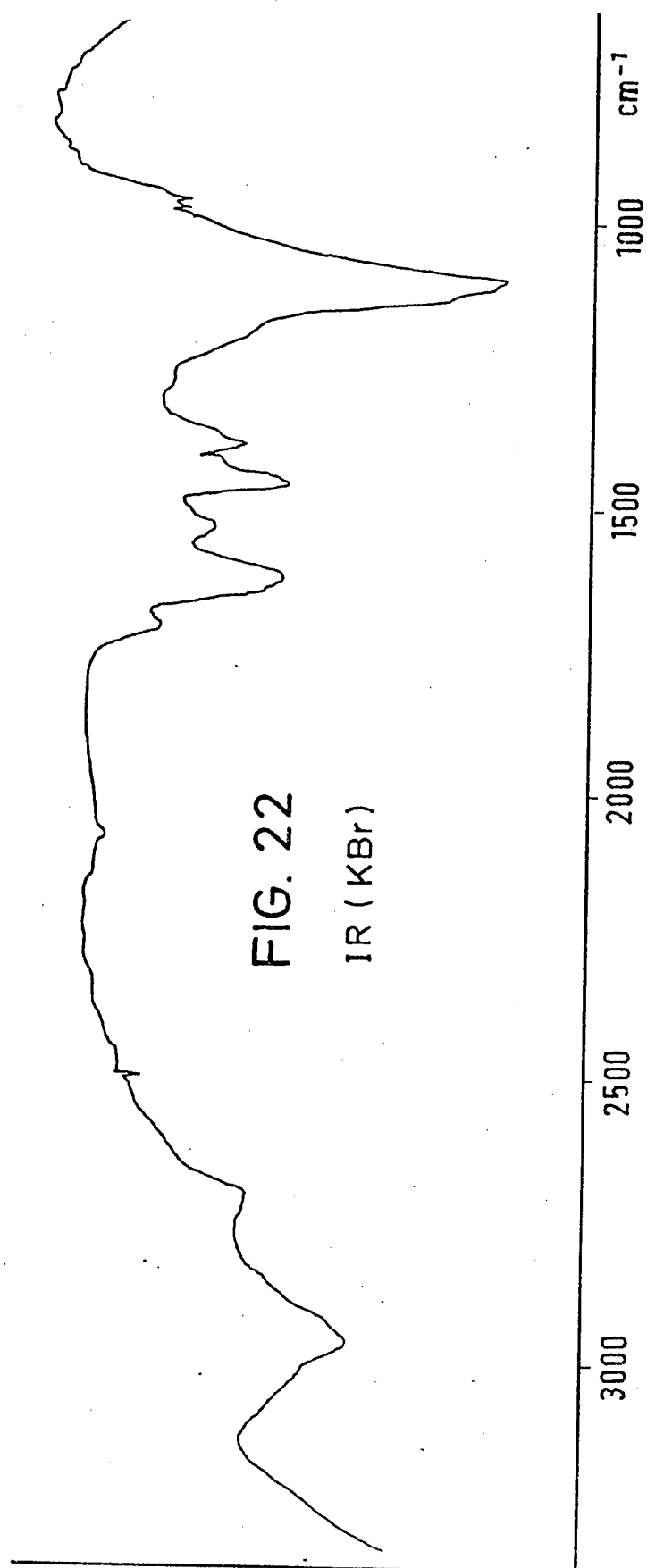


FIG. 21

NMR (D₂O)



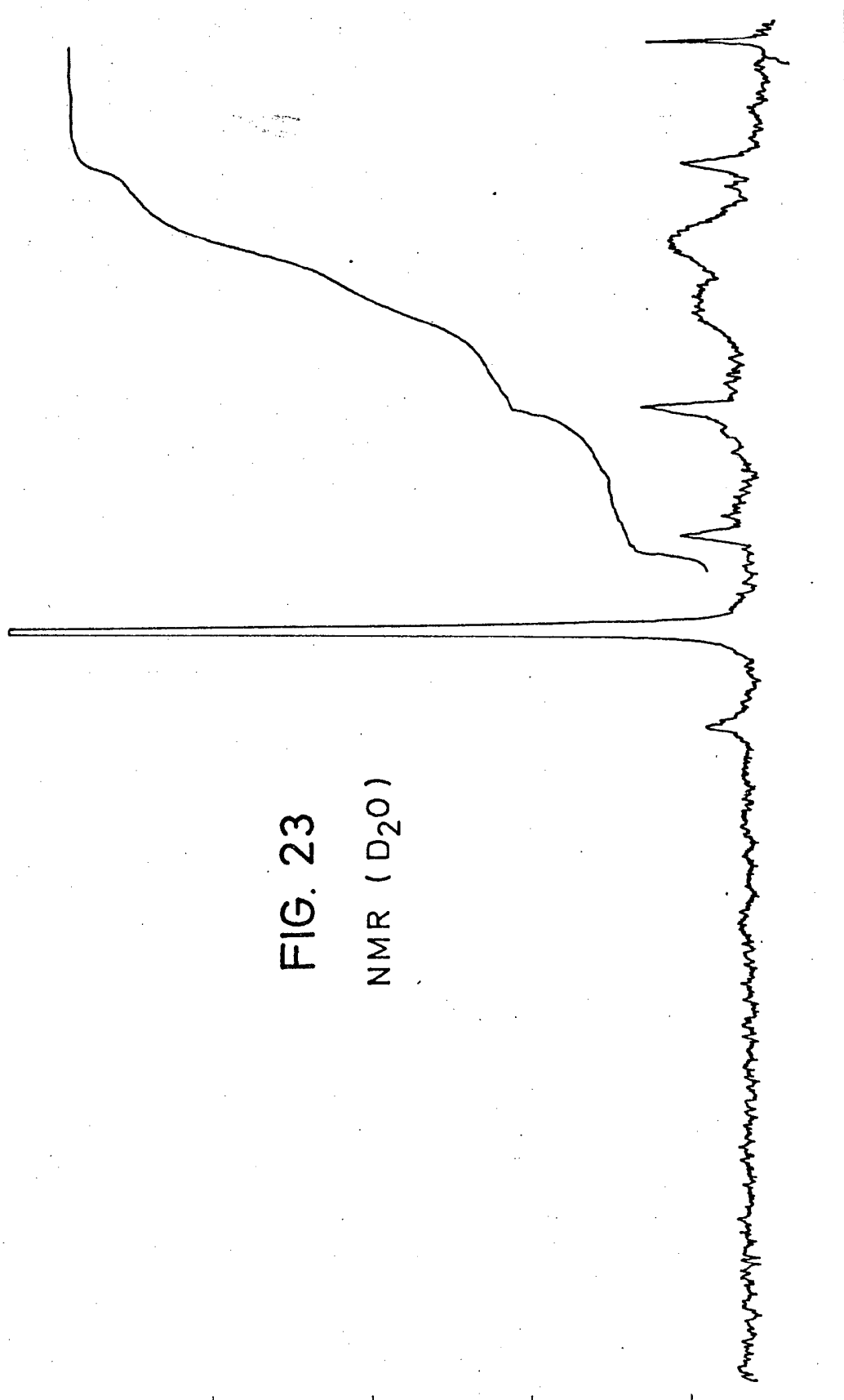
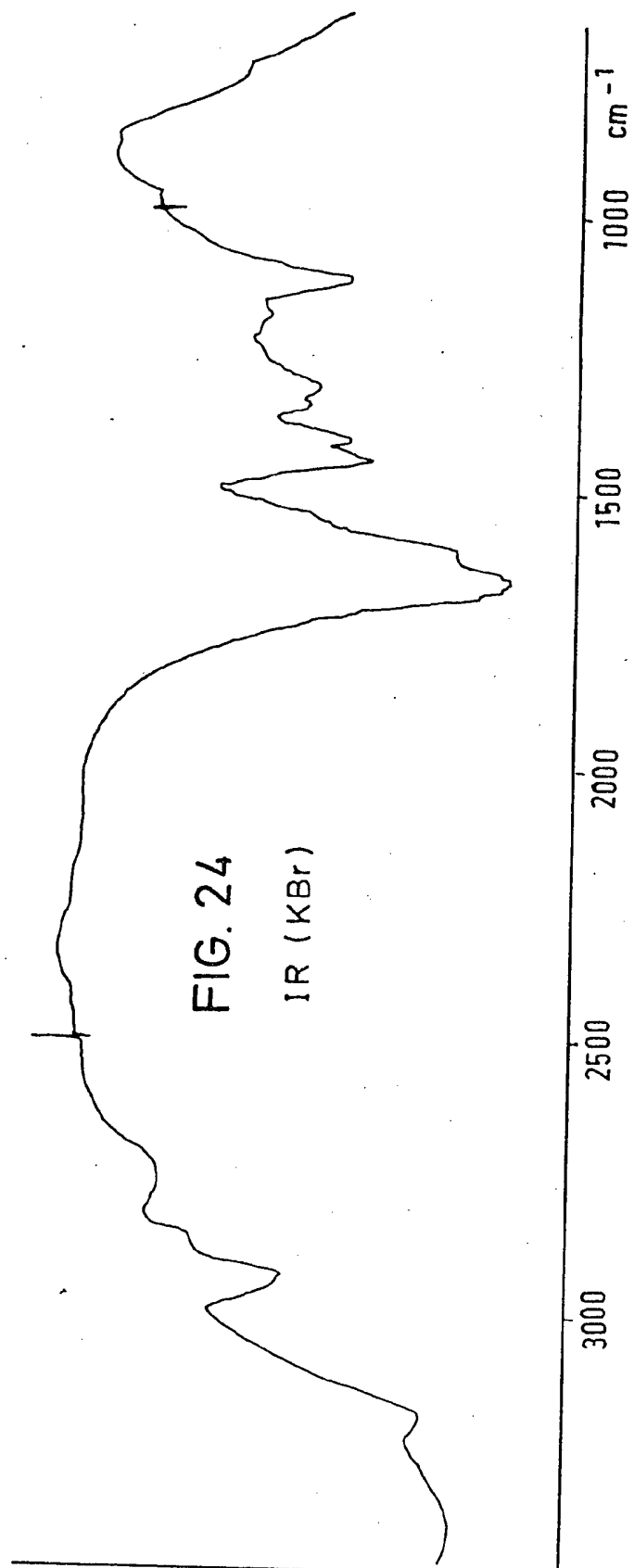
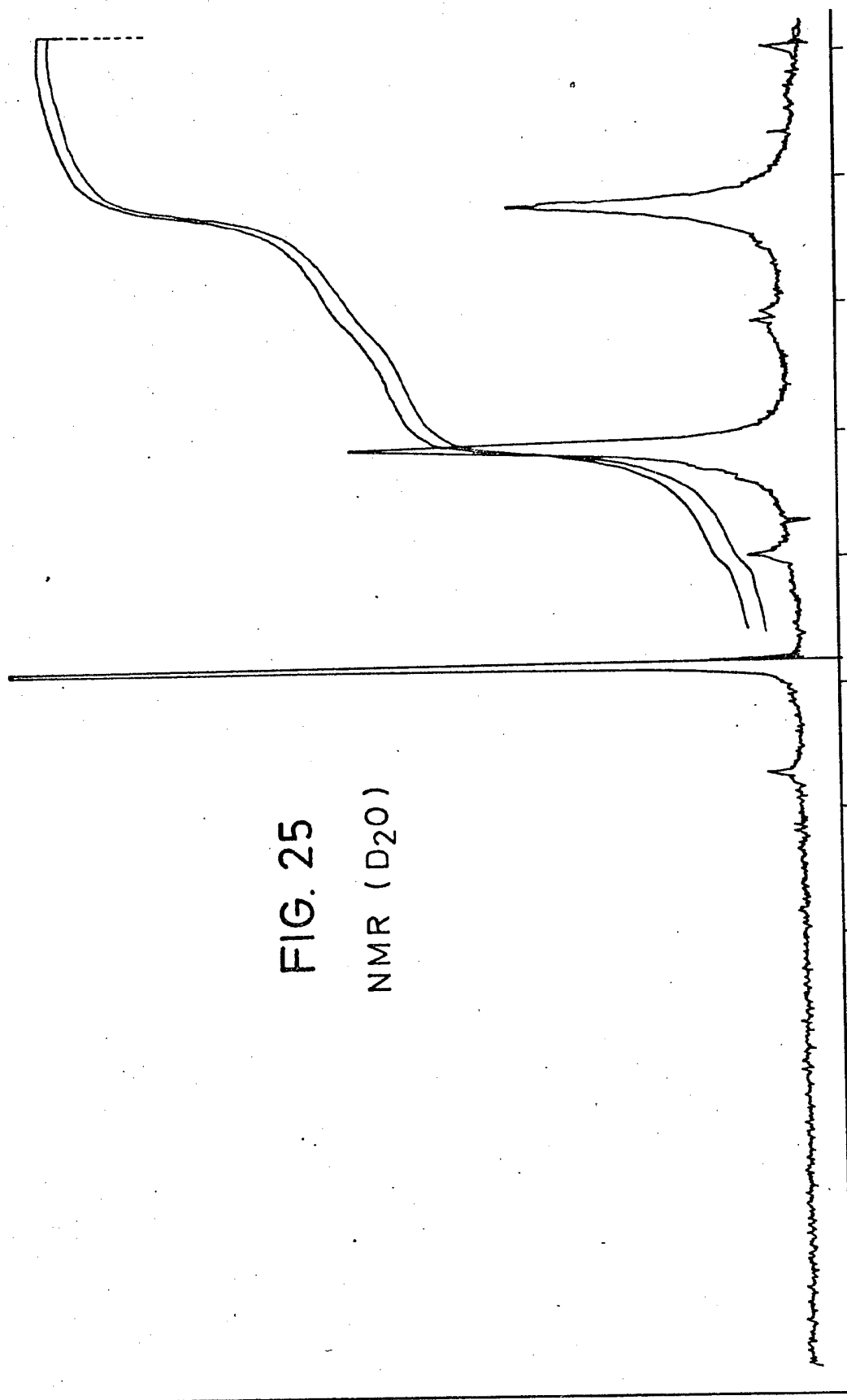


FIG. 23

NMR (D₂O)





218050 -63-

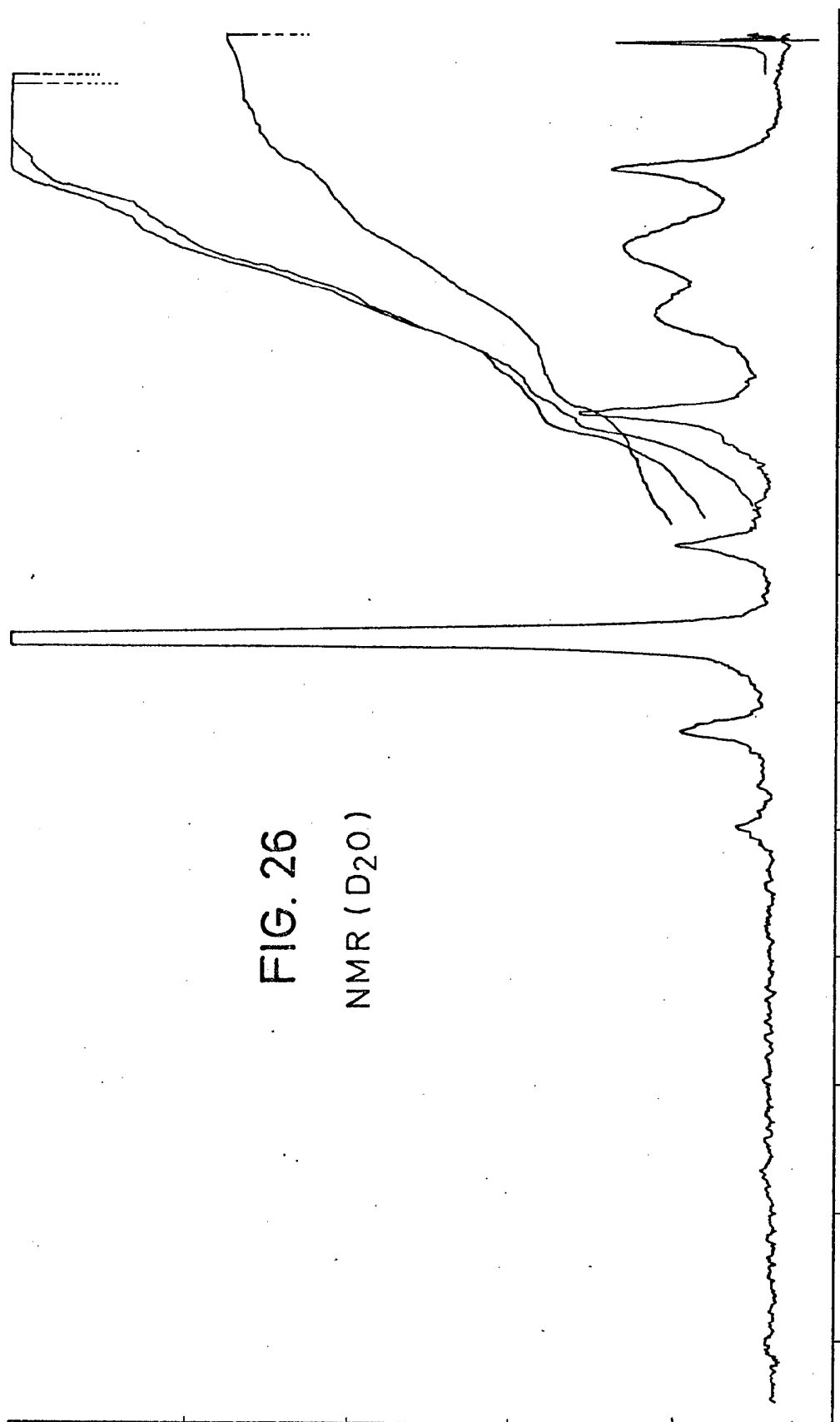
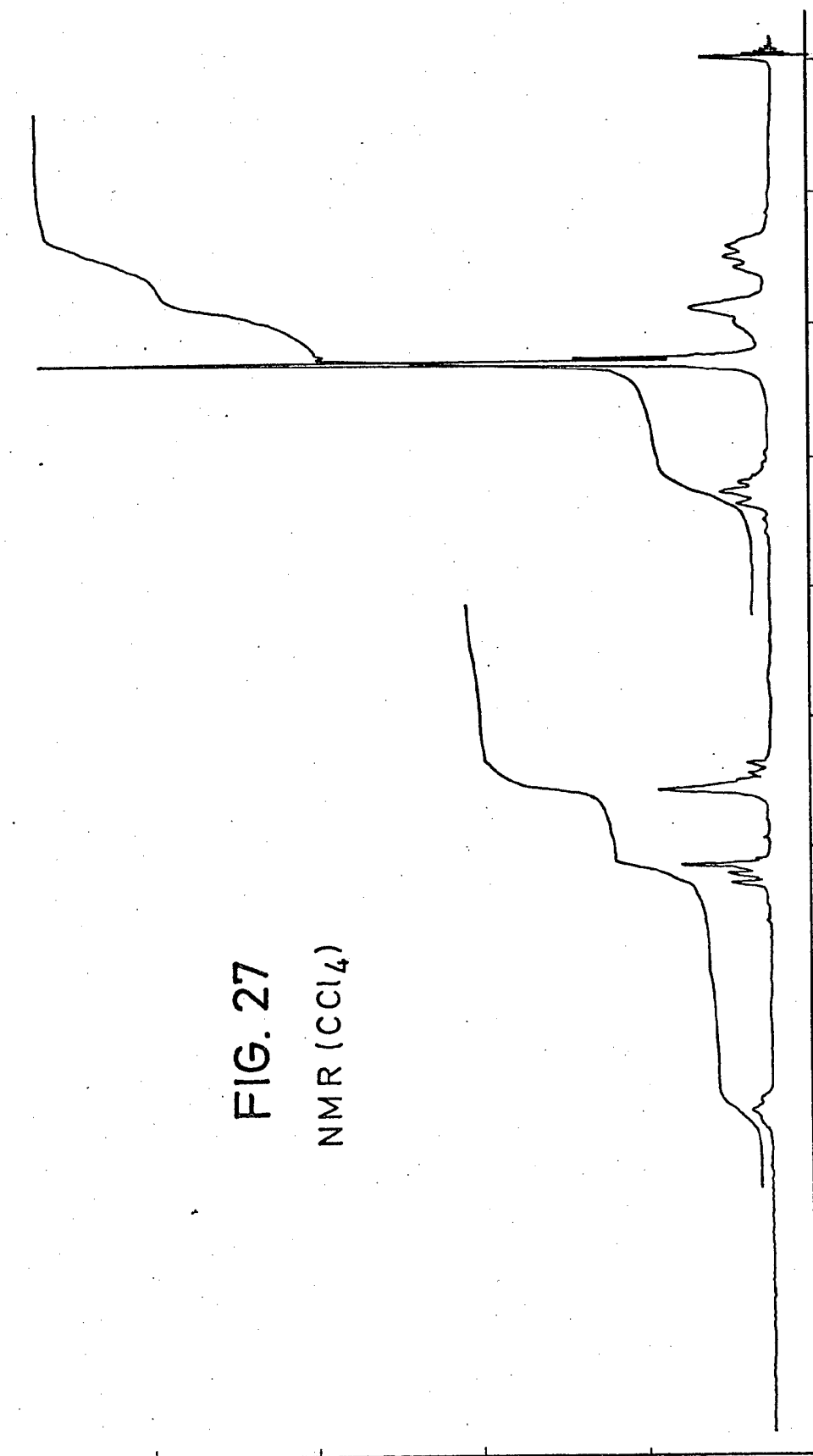


FIG. 26

NMR (D₂O)

FIG. 27
NMR (CCl₄)



218050 -65-

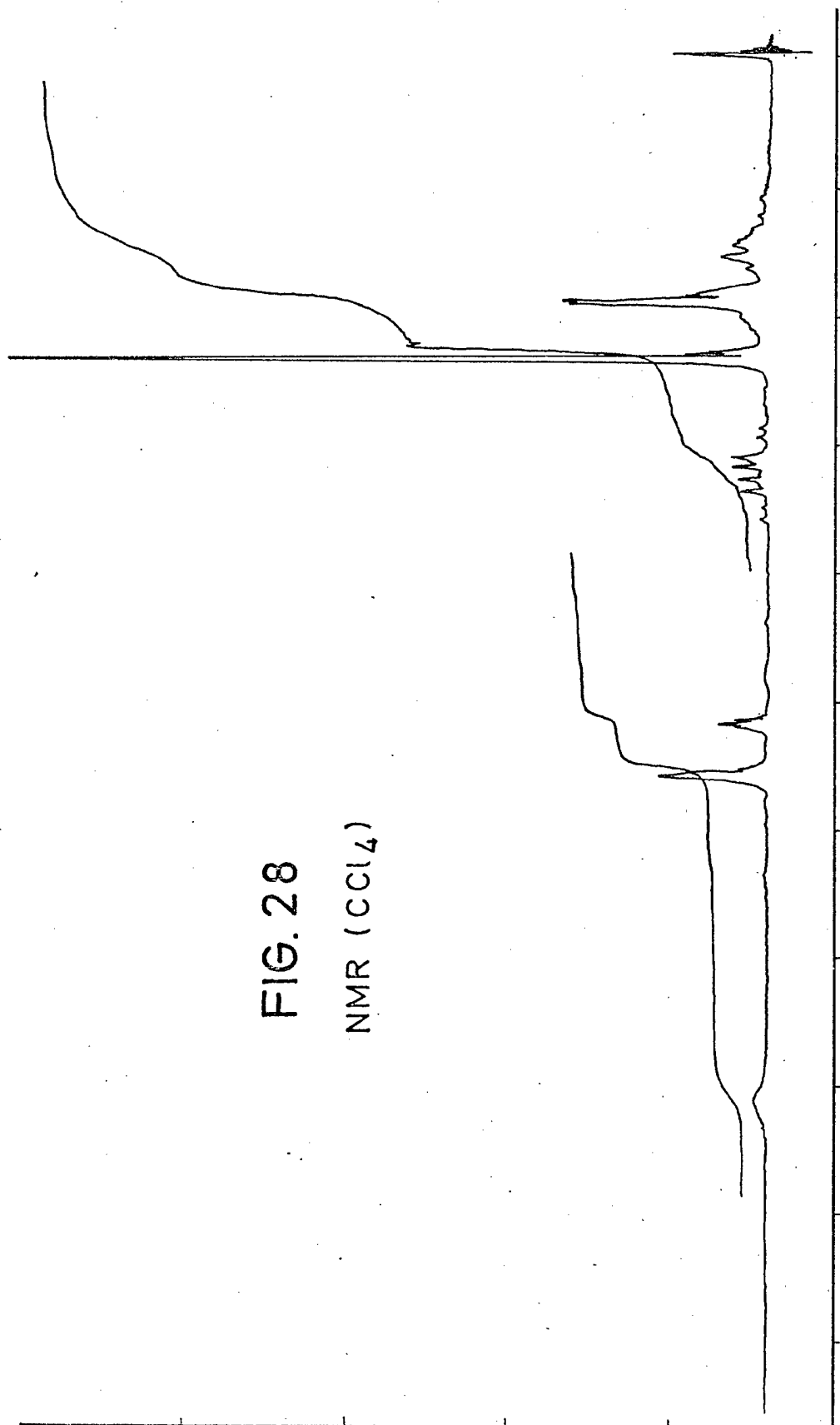


FIG. 28

NMR (CCl₄)