



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

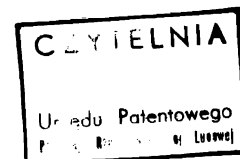
Int. Cl.³ C07C 103/58
C08G 2/26

Zgłoszono: 05.10.79 (P. 218747)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1983



Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Maria Przybylska, Augustyn Czarnkowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Inżynierska,
Radom (Polska)

Sposób wytwarzania jedno- i wielonienasyconych pochodnych akryloamidowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jedno- i wielonienasyconych pochodnych akryloamidowych z akrylonitrylu, formaldehydu i alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych.

Znany jest dotychczas sposób wytwarzania metylenodwuamidów z nityli i formaldehydu wobec stężonego kwasu siarkowego oraz polimetylenoakryloamidu z akrylonitrylu i formaldehydu wobec stężonego kwasu siarkowego (Patent PRL nr 103202). Związki te mają jednak sztywne cząsteczki, nie zawierają innych grup funkcyjnych poza resztami akryloamidowymi, a po utwardzeniu przez polimeryzację wiązań nienasyconych tworzą polimery sztywne i kruche. Znany jest również z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 780284 i opisu patentowego USA nr 3087965 sposób otrzymywania nienasyconych N-alkoksymetyloakryloamidów z akryloamidu, formaldehydu i alkoholi. Niedogodnością takiego postępowania jest fakt, że akryloamid który otrzymuje się z akrylonitrylu jest ciałem stałym — trudniejszym w manipulacji niż ciekły akrylonitryl, a reakcje alkoholu i formaldehydu z akryloamidem, aby zapobiec polikondensacji do polimetylenoakryloamidu, trzeba przeprowadzać wobec nadmiaru alkoholu, co stanowi istotne utrudnienie w prowadzeniu reakcji.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu z akrylonitrylu, formaldehydu i alkoholi jedno- i wielonienasyconych pochodnych akryloamidowych zawierających jako podstawniki przy azocie elastyczne łańcuchy alkilenowe. Zasadniczą korzyścią techniczno-użytkową zastosowania sposobu według wynalazku jest otrzymanie, w prostszy sposób, z większą wydajnością, z taniego akrylonitrylu, cennych monomerów akryloamidowych, dających się polimeryzować na elastyczne polimery.

Sposób wytwarzania jedno- i wielonienasyconych pochodnych akryloamidowych z akrylonitrylu, formaldehydu i alkoholi według wynalazku polega na tym, że 1 mol związku zawierającego n grup hydroksylo- wych poddaje się reakcji z 0,25 do 4 n molami akrylonitrylu i 0,25 do 4 n molami formaldehydu w temperaturze 273–373 K, korzystnie 313–333 K, wobec kwasu, korzystnie stężonego kwasu siarkowego do osiągnięcia nie mniej niż 75% maksymalnie możliwej do osiągnięcia w warunkach reakcji liczby jodowej. Następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się i wydziela się z niej związek jedno- lub wielonienasycony znanymi sposobami, korzystnie przez ekstrakcję. Formaldehyd do reakcji wprowadza się w postaci paraformaldehydu, trioksanu lub roztworu wodnego lub wodno-alkoholowego formaldehydu. Dla uniknięcia polimeryzacji wiązań nienasyconych reakcję prowadzi się w obecności inhibitora lub inhibitorów polimeryzacji, korzystnie fenoli, amin soli miedzi lub związków siarki dwuwartościowej, użytych w ilości 0,001–0,5% na sumę reagentów. Maksymalna możliwa do osiągnięcia w warunkach reakcji liczba jodowa jest określona

albo przez ilość wiązań podwójnych użytego do reakcji akrylonitrylu, jeśli ilość jego jest mniejsza lub równa molowo liczbie gramorównoważników grup hydroksylowych w mieszaninie reakcyjnej, albo przez ilość gramorównoważników grup hydroksylowych, jeśli ilość moli akrylonitrylu jest od niej większa. Do kontroli stopnia przereagowania akrylonitrylu w mieszaninie reakcyjnej stosuje się znaną metodę oznaczania liczby jodowej związków nienasyconych, która oznacza ilość wiązań nienasyconych w pochodnych akryloamidowych. Pochodne akryloamidowe otrzymywane według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie jako szczeliwa anaerobowe, do wyrobu polimerów termoplastycznych.

Przykład I. 53 g (1 mol) akrylonitrylu, 81,2 g 37% formaliny (1 mol CH_2O), 74,1 g (1 mol) n-butanolu i 0,5 g hydrochinonu miesza się, chłodzi do temperatury 278–283 K i mieszając wkrapla powoli 98 g 98% kwasu siarkowego, chłodząc tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 293–298 K. Po wprowadzeniu całości kwasu mieszaninę reakcyjną pozostawia się na okres 1 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie zawartość kolby chłodzi się do temperatury 283 K i zubożnioną nasyconym roztworem NaOH w metanolu, chłodząc tak, aby nie przekroczyć temperatury 298 K. Wytrącony osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i z przesączu oddestylowuje pod próżnią rozpuszczalnik w temperaturze 303–313 K. Wytrącony podczas destylacji osad ponownie odsącza się i przepłukuje toluenem. Z połączonych przesączów oddestylowuje się rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 323–343 K. Otrzymuje się 102 g ciekłego produktu (64,8% wydajności teoretycznej) o liczbie jodowej 156,3 g j/100 g, co odpowiada 96,8% wartości teoretycznej.

Przykład II. Przy użyciu 2 moli butanolu na mol akrylonitrylu i pozostałych składników jak w przykładzie I, w tych samych warunkach otrzymuje się produkt o identycznej liczbie jodowej z wydajnością 77,1% teoretycznej. Jego masa cząsteczkowa wynosi $157,5 \pm 7,2$ (teoretyczna 157,2) a zawartość azotu 8,7% (teoretyczna 8,9%).

Przykład III. 53 g (1 mol) akrylonitrylu, 81,2 g 37% formaliny (1 mol CH_2O), 45 g (0,5 mola) butandiolu 1,4 oraz 0,64 g hydrochinonu miesza się, schładza do temperatury 276–283 K i mieszając wkrapla powoli 98 g 98% H_2SO_4 , chłodząc tak, by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 293–298 K. Po wprowadzeniu całości kwasu mieszaninę reakcyjną odstawia się na 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Następnie ogrzewa się ją pod chłodnicą zwrotną 4,5 godziny w temperaturze 313–318 K do osiągnięcia maksymalnej liczby jodowej. Następnie zawartość kolby chłodzi się do temperatury 283 K i zubożnioną nasyconym roztworem NaOH w metanolu, chłodząc tak, aby nie przekroczyć temperatury 298 K. Wytrącony osad soli odsącza się i z przesączu oddestylowuje pod próżnią rozpuszczalnik w temperaturze 303–313 K. Wytrącony podczas destylacji osad ponownie odsącza się i przepłukuje toluenem. Z połączonych przesączów oddestylowuje się rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 323–343 K. Otrzymuje się 92,2 g produktu będącego oleistą cieczą o barwie miodowej, liczbie jodowej 153 (teoretyczna 198) zawartości azotu 8,5% (teoretyczna 10,9) i masie cząsteczkowej 189 (teoretyczna dla dwupochodnej akryloamidowej 256,3). Produkt ten zawiera mieszaninę butandiolu jedno- i dwupodstawionego grupą akryloamidometylową. W osadzie wytrącającym się podczas oddestylowywania rozpuszczalnika zidentyfikowano 1,3,5-trój-N-akroiloheksafluorowodorotriazynę o masie cząsteczkowej 246,1 (teoretyczna 249,2) i liczbie jodowej 297,9 (teoretyczna 305,7).

Przykład IV. 53 g (1 mol) akrylonitrylu, 31,5 g 95% paraformaldehydu 37,5 (0,25 mola) glikolu trójetylenowego 0,06 CuCl_2 chłodzi się do temperatury 278–283 K i intensywnie mieszając wkrapla powoli 150 g 66% kwasu siarkowego, chłodząc tak, aby temperatura reakcji nie przekroczyła 293–298 K. Następnie ogrzewa się mieszaninę reakcyjną z chłodnicą zwrotną 3 godziny w temperaturze 333–338 K do osiągnięcia stałej liczby jodowej. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do 283 K i zubożnioną nasyconym roztworem NaOH w etanolu, chłodząc tak, aby nie przekroczyć temperatury 298 K. Wytrącony osad soli odsącza się i z przesączu oddestylowuje pod próżnią rozpuszczalnik w temperaturze 303–313 K. Wytrącony podczas destylacji osad ponownie odsącza się i przepłukuje toluenem. Z połączonych przesączów oddestylowuje się rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 323–343 K. Otrzymuje się 88,1 g ciekłego, niezbyt lepkiego produktu o barwie miodowej, masie cząsteczkowej 353 liczbie jodowej 175 g J/100 g i zawartości azotu 9,4%. Wartości teoretyczne dla związku dwupodstawionego wynoszą odpowiednio 79,0 g — 316 — 160,5 g J/100 g — 8,86%. Oznacza to, że otrzymany produkt zawiera średnio w cząsteczce więcej niż dwa wiązania nienasycone, jest więc mieszaniną związków o dwu i trzech wiązaniach nienasyconych.

Zastrzeżenia patentowe

I. Sposób wytwarzania jedno- i wielonienasyconych pochodnych akryloamidowych z akrylonitrylu, formaldehydu i alkoholi jedno- lub wielowodorotlenowych, **znamienny** tym, że 1 mol związku zawierającego n grup hydroksylowych poddaje się reakcji z 0,25 do 4 n molami akrylonitrylu i 0,25 do 4 n molami

formaldehydu w temperaturze 273–373 K, korzystnie 313–333 K, wobec kwasu, korzystnie stężonego kwasu siarkowego do osiągnięcia nie mniej niż 75% maksymalnie możliwej do osiągnięcia w warunkach reakcji liczby jodowej, po czym mieszaninę reakcyjną zobojętnia się i wydziela z niej związek jedno- lub wielonienasycony znanymi sposobami, korzystnie przez ekstrakcję.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że formaldehyd wprowadza się w postaci paraformaldehydu, trioksanu lub roztworu wodnego lub wodno-alkoholowego formaldehydu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności inhibitora lub inhibitorów polimeryzacji w ilości 0,001–0,5% na sumę reagentów.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako inhibitory stosuje się fenole, aminy, sole miedzi lub związki siarki dwuwartościowej.