

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

113743

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.12.77 (P. 203693)

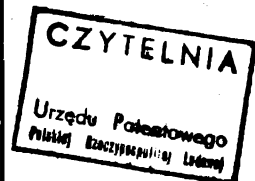
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1982

Int. Cl.²

C08G 69/06



Twórcy wynalazku: Mirosław Włodarczyk, Andrzej Kasznia, Konstanty Makal,
Edward Witek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź
Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego,
Tarnów (Polska)

Sposób wytwarzania żywic aminoamidowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic aminoamidowych, wykorzystywanych do utwardzania żywic epoksydowych.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 82826 sposób wytwarzania żywic aminoamidowych, polegający na kondensacji poliamin z mieszaniną estrów i kwasów, powstałą jako produkt uboczny w procesie utleniania cykloalkanów. Według tego sposobu produkty uboczne utleniania cykloheksanu ekstrahuje się wodnym roztworem ługu, a następnie warstwę wodną, po rozłożeniu soli sodowej kwasem siarkowym ekstrahuje się rozpuszczalnikiem, po odpędzeniu którego otrzymuje się produkt stosowany do otrzymywania żywic aminoamidowych, zawierający obok kwasów dwukarboksylowych i ich estrów również kwasy monokarboksylowe.

W znanym sposobie produkt wyjściowy, stosowany do syntezy żywic aminoamidowych, zawiera 25–30% kwasów monokarboksylowych obok kwasów dwukarboksylowych. Reakcja syntezy żywicy aminoamidowej prowadzona jest przy nadmiarze poliaminy w ilości 2 i więcej moli na jeden równoważnik grup karboksylowych, przy czym nadmiar poliaminy oddestylowywany jest, jak to wynika z przykładów, pod ciśnieniem 0,2 mm Hg, co wymaga szczelnej aparatury i wydajnych pomp.

Żywice aminoamidowe, otrzymywane powyższym sposobem, utwardzają żywice epoksydowe przez 12 godzin w temperaturze pokojowej i 4 godziny w temperaturze 120°C lub przez 12 godzin w temperaturze 120°C, przy czym utwardzone żywice wykazują wytrzymałość na uderzenie wyższą, niż żywice epoksydowe utwardzone czystymi poliaminami.

Sposób wytwarzania żywic aminoamidowych według wynalazku, z mieszaniny kwasów i estrów, powstałej jako produkt uboczny w procesie utleniania cykloheksanu, zawierającej głównie alifatyczne kwasy dwukarboksylowe, jak bursztynowy, glutarowy czy adypinowy, polega na tym, że mieszaninę wyjściową poddaje się reakcji kondensacji z poliaminami zawierającymi dwie pierwszorzędowe i co najmniej jedną drugorzędową grupę aminową, w takiej ilości, aby na 1 równoważnik grupy karboksylowej przypadało mniej niż 2 pierwszorzędowe grupy aminowe, korzystnie jedna pierwszorzędowa grupa aminowa.

Stosowany w sposobie według wynalazku produkt uboczny procesu utleniania cykloheksanu poddawany jest uprzednio wstępnemu odpędzeniu cykloheksanu, a następnie destylacji z parą wodną w celu kwaśnego

zhydrolizowania estrów cykloheksylowych. Otrzymany w ten sposób produkt zawiera głównie kwasy dwukarboksylowe i produkty nietlne z parą wodną, pozbawiony jest natomiast kwasów monofunkcyjnych.

Niższe stężenie grup karboksylowych w jednostce masy mieszaniny estrów i kwasów dwukarboksylowych umożliwia stosowanie mniejszej ilości poliaminy w porównaniu ze znanym sposobem.

W sposobie według wynalazku reakcja kondensacji opisanych wyżej produktów utleniania z poliaminą polega na ogrzewaniu w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego w temperaturze 100–200°C, przy ciśnieniu nie większym niż ciśnienie atmosferyczne w czasie 1–6 godzin. W czasie ogrzewania w sposobie według wynalazku zostają oddestylowane lotne produkty, zaś pozostałość stanowią rozpuszczalne w wodzie żywice aminoamidowe, których właściwości zależą od rodzaju zastosowanej aminy, składu ilościowego substratu oraz warunków prowadzenia kondensacji.

Sposób otrzymywania żywic aminoamidowych według wynalazku, dzięki zastosowaniu produktu ubocznego z procesu utleniania cykloheksanu, pozbawionego kwasów monokarboksylowych, pozwala na użycie mniejszej ilości poliaminy, szczególnie ilości równomolowej w stosunku do grup karboksylowych, a co za tym idzie, pozwala wyeliminować kłopotliwy proces destylacji nadmiaru poliaminy pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg.

Żywice aminoamidowe, wytworzone sposobem według wynalazku są dobrymi utwardzaczami żywic epoksydowych, utwardzają bowiem w temperaturze 100–120°C już w stosunkowo krótkim czasie 2 godzin, w porównaniu z kilkunastogodzinnym czasem utwardzania żywic epoksydowych żywicami aminoamidowymi, otrzymanymi znanym sposobem. Żywice epoksydowe utwardzone żywicami aminoamidowymi, otrzymanymi sposobem według wynalazku, wykazują dobrą twardość oraz wytrzymałość na uderzenie nie gorszą, niż w znanym sposobie.

Żywice aminoamidowe, wytworzone sposobem według wynalazku mogą także służyć do impregnacji tkanin, włókien szklanych lub papieru. Lotne produkty, otrzymywane w procesie destylacji z mieszaniny reakcyjnej, charakteryzują się przyjemnym zapachem i mogą znaleźć zastosowanie jako środki zapachowe.

Niżej podane przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. 2000 g mieszaniny kwasów i estrów o zawartości grup karboksylowych i estrowych wynoszącej $3,82 \cdot 10^{-3}$ mol/g, (7,64 gramorównoważnika) powstałej jako produkt uboczny w procesie utleniania cykloheksanu, zawierającej kwasy dwukarboksylowe jak: adypinowy, glutarowy, bursztynowy oraz ich estry, ogrzano do temperatury 160°C, a następnie w trakcie intensywnego mieszania wkroplono w ciągu 10 minut 296 g (2,82 mola) dwuetylenotriaminy tak, aby $[\text{COOH} + \text{COOR}] : [\text{NH}_2] = 1,3:1$. Po wkropleniu aminy zmniejszono ciśnienie w reaktorze do 50 mm Hg i kontynuowano ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej podczas intensywnego mieszania w ciągu 6 godzin w temperaturze 160°C. Podczas ogrzewania oddestylowały ze środowiska reakcji woda oraz bezbarwne, rozpuszczalne w wodzie produkty lotne o przyjemnym, kwiatowo-owocowym zapachu. Pozostałość stanowiła ciekła żywica o zabarwieniu ciemnobrunatnym, zawierająca pierwszorzędowe grupy aminowe w ilości $0,33 \cdot 10^{-3}$ mol/g, drugorzędowe grupy aminowe w ilości $3,23 \cdot 10^{-3}$ mol/g o liczbie aminowej 181 mg KOH na 1 g produktu.

80,8 g tak otrzymanej żywicy aminoamidowej zmieszano w temperaturze 60°C z 60 g żywicy epoksydowej (Epidianu 5) o liczbie epoksydowej 0,48 na 100 g żywicy. Utwardzenie przeprowadzono w czasie 2 godzin w temperaturze 120°C. Utwardzone próbki wykazywały udarność według PN-68/C-89029 równą 14,6 kGcm/cm² i twardość Brinella według PN-68/C-89030 równą 49 kG/cm².

Przykład II. 3000 g mieszaniny kwasów i estrów o zawartości grup karboksylowych i estrowych wynoszącej $2,85 \cdot 10^{-3}$ mol/g, (8,55 gramorównoważnika) otrzymanej jak w przykładzie I, ogrzewano do temperatury 130°C a następnie intensywnie mieszając w czasie 15 minut wkroplono 294 g (2,85 mola) dwuetylenotriaminy tak, by $[\text{COOH} + \text{COOR}] : [\text{NH}_2] = 1,5:1$. Po wkropleniu poliaminy mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 160°C pod ciśnieniem atmosferycznym intensywnie mieszając w czasie 3 godzin. Podczas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej oddestylowywała woda oraz bezbarwne, rozpuszczalne w wodzie produkty lotne o przyjemnym, kwiatowo-owocowym zapachu. Pozostałość po oddestylowaniu składników lotnych stanowiła ciekła, ciemnobrunatna żywica, zawierająca pierwszorzędowe grupy aminowe w ilości $5,13 \cdot 10^{-3}$ mol/g i drugorzędowe grupy aminowe w ilości $5,20 \cdot 10^{-3}$ mol/g, o liczbie aminowej 579 mg KOH na 1 g produktu.

37,2 g tak otrzymanej żywicy aminoamidowej zmieszano w temperaturze 60°C z 120 g żywicy epoksydowej (Epidianu 5) o liczbie epoksydowej 0,48 na 100 g żywicy. Utwardzanie przeprowadzono w czasie 2 godzin w temperaturze 120°C. Utwardzone próbki wykazywały udarność według PN-68/C-89029 równą 24,5 kGcm/cm² i twardość Brinella według PN-68/C-89030 równą 58 kG/cm².

Przykład III. 3000 g mieszaniny kwasów i estrów, jak w przykładzie II, ogrzewano do temperatury 160°C, a następnie podczas intensywnego mieszania wkroplono w ciągu 20 minut 1156 g (4,27 mola) dwuetylenotriaminy. Po wkropleniu poliaminy kontynuowano ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 160°C

przy intensywnym mieszaniu w ciągu 3 godzin. Pozostałość po oddestylowaniu wody i produktów lotnych stanowi lepko płynną żywicę o ciemnobrunatnym zabarwieniu, zawierającą pierwszorzędowe grupy aminowe w ilości $2,69 \cdot 10^{-3}$ mola/g i drugorzędowe grupy aminowe w ilości $1,38 \cdot 10^{-3}$ mola/g, o liczbie aminowej 228 mg KOH na 1 g produktu.

64,5 g tak otrzymanej żywicy aminoamidowej zmieszano w temperaturze 60°C z 60 g żywicy epoksydowej (Epidianu 5) o liczbie epoksydowej 0,48 na 100 g żywicy. Utwardzenie przeprowadzono w czasie 2 godzin w temperaturze 100°C . Utwardzone próbki wykazywały udarność według PN-68/C-89029 równe $22,5 \text{ kGcm/cm}^2$ i twardość Brinella według PN-68/C-89030 równą 48 kG/cm^2 .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic aminoamidowych w reakcji kondensacji produktów ubocznych, powstałych w procesie utleniania cykloheksanu, z poliaminami zawierającymi dwie pierwszorzędowe grupy aminowe i co najmniej jedną drugorzędową, prowadzonej w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego w temperaturze $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$, przy ciśnieniu nie większym niż ciśnienie atmosferyczne, w czasie 1–6 godzin, znamienny tym, że produkty uboczne zawierające głównie kwasy dwukarboksylowe jak bursztynowy, glutarowy i adypinowy i ich estry oraz produkty nielotne z parą wodną kondensuje się z poliaminami w takim stosunku, że na jeden równoważnik grupy karboksylowej stosuje się mniej niż dwie pierwszorzędowe grupy aminowe, korzystnie jedną pierwszorzędową grupę aminową.