

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

102 069

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl². C07C 87/00
C07C 85/00

Zgłoszono: 09.04.77 (P. 197346)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Twórca wynalazku: Tadeusz Matynia

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania nowych soli amin trzeciorzędowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych soli amin trzeciorzędowych, przez ogrzewanie amin trzeciorzędowych ze związkami zawierającymi grupy karboksylowe.

Będące przedmiotem wynalazku sole są związkami nowymi o wzorach ogólnych, w zależności od rodzaju zastosowanej aminy 1 albo 2, w których R oznacza reszty glikoli zawierających od 2 do 6 atomów węgla w cząsteczce, jak na przykład grupy o wzorach 4 lub 8, albo R oznacza grupy o wzorach 5, 6 lub 7, R' oznacza resztę aromatycznego lub cykloalifatycznego bezwodnika kwasowego, jak na przykład grupę fenylenową, resztę bezwodnika kwasowego uzyskanego przez addycję bezwodnika maleinowego do węglowodorów terpenowych lub resztę bezwodnika kwasu cykloheksanodwukarboksylowego, R'' oznacza grupę CH_3- ; C_2H_5- ; R''' oznacza $-\text{H}$; $-\text{CH}_3$; X oznacza $-\text{H}$; $-\text{OH}$; n wynosi od 2 do 4, a m wynosi 1 do 3.

Znane sole amin trzeciorzędowych uzyskuje się przez ogrzewanie odpowiednich amin trzeciorzędowych ze związkami typu kwasów karboksylowych, jak kwas adypinowy, bezwodnik trójmelitowy, kwas sześciowodoroftalowy i inne związki zawierające grupy karboksylowe (opis patentowy francuski 1573512, Lee H. Neville K: Handbook of epoxy resins N. Y. 1967).

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że sole amin trzeciorzędowych odznaczające się korzystnymi właściwościami technologiczno-przetwórczymi, takimi jak wysoka stabilność w niższych temperaturach, a niska w podwyższonych, stały stan skupienia, ale niska temperatura topnienia i dobra rozpuszczalność w bezwodnikach kwasowych, uzyskuje się, stosując jako związki zawierające grupy karboksylowe - związki typu kwaśnych estrów o wzorze ogólnym 3, w którym symbole R, R' mają wyżej podane znaczenie, a n wynosi 2 do 4 uzyskane z cykloalifatycznych lub aromatycznych bezwodników kwasowych na drodze addycji.

Szczególnie nadaje się produkt addycji bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych, zwłaszcza terpentyny wytworzony w obecności kwasu lub substancji powodującej powstanie kwasu w warunkach reakcji, oczyszczony na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, estryfikowany związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce, stosowanymi korzystnie w nieco mniejszej lub równej ilości gramorównoważnikowej w stosunku do 1 mola związku o wzorze 9.

Estryfikację adduktu lub innych bezwodników kwasowych o wzorze 9, w którym R' ma wyżej podane znaczenie prowadzi się przy użyciu związku zawierającego grupy hydroksylowe w temperaturze 80–210°C, najlepiej w temperaturze 120–140°C, a następnie wylewa się na uprzednio przygotowaną tacę.

W sposobie według wynalazku, jako związki zawierające grupy hydroksylowe, stosuje się zwłaszcza glikole zawierające od 2 do 6 atomów węgla w cząsteczce, takie jak na przykład glikol etylenowy, dwupropylenowy oraz glicerynę, pentaerytryt lub 2'-etylo-2-(hydroksymetylo)-propandiol-1,3 (trójmetylopropan). Ponadto stwierdzono, że do wytwarzania produktu zawierającego grupy karboksylowe typu kwaśnego estru nadaje się zwłaszcza addukt oczyszczony na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem ogrzewany ze związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce.

Celem uzyskania soli aminy trzeciorzędowej, otrzymany produkt zawierający grupy karboksylowe, będący kwaśnym estrem o wzorze ogólnym 3 ogrzewa się z aminą trzeciorzędową w zakresie temperatur 30–100°C, stosując aminę w ilości zbliżonej do stechiometrycznej.

W sposobie według wynalazku ogrzewając wymienione związki zawierające grupy karboksylowe z alifatyczną aminą trzeciorzędową o wzorze 10, w którym R'' ma wyżej podane znaczenie uzyskuje się związek o wzorze ogólnym 1, w którym symbole R, R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, a n wynosi 2 do 4, natomiast sole amin trzeciorzędowych o wzorze ogólnym 2, uzyskuje się przez ogrzewanie opisanych związków zawierających grupy karboksylowe z alifatyczno-aromatyczną aminą trzeciorzędową o wzorze 11, w którym X, R'' i R''' mają wyżej podane znaczenie.

Jako aminy trzeciorzędowe w sposobie według wynalazku stosuje się trójetyleaminę, benzylodwumetyloaminę lub korzystnie 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenol.

Uzyskane sposobem według wynalazku sole amin trzeciorzędowych w porównaniu ze znanymi dotąd solami amin trzeciorzędowych są mniej higroskopijne oraz łatwiej ulegają rozkładowi, co zwiększa ich przydatność przetwórczo-technologiczną.

Przykład I. 134 g bezwodnika kwasowego, uzyskanego przez ogrzewanie 76 g terpentyny balsamicznej z *Pinus Silvestris* i 56 g bezwodnika maleinowego, w obecności 2 g kwasu fosforowego w temperaturze 140°C przez okres trzech godzin, poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

70,2 g (0,3 mola) produktu ogrzewano z 9,2 g (0,1 mola) gliceryny dynamitowej w temperaturze 130–140°C przez trzy godziny. Do uzyskanego kwaśnego estru gliceryny ochłodzonego do temperatury 75°C dodano porcjami 24,9 g (2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenolu).

Celem zakończenia reakcji addycji mieszaninę reakcyjną utrzymano w podwyższonej temperaturze przez okres 2 godzin. Na koniec nieprzereagowane części lotne usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt addycji zebrano do parownicy. Otrzymano 104 g soli trzeciorzędowej aminy.

Przykład II. Do 79,4 g kwaśnego estru gliceryny otrzymanego jak w przykładzie I ogrzanego do temperatury 75°C wprowadzono porcjami 10,1 g trójetyleaminy i przerobiono na sól aminy jak w przykładzie I. Otrzymano 89 g soli trzeciorzędowej aminy.

Przykład III. Do 79,4 g kwaśnego estru gliceryny otrzymanego jak w przykładzie I ogrzanego do temperatury 75°C wprowadzono porcjami 10,7 g benzyloaminy i przerobiono na sól aminy jak w przykładzie I. Otrzymano 89 g soli trzeciorzędowej aminy.

Przykład IV. 134 g bezwodnika kwasowego, uzyskanego przez ogrzewanie 76 g terpentyny balsamicznej z *Pinus Silvestris* i 56 g bezwodnika maleinowego w obecności 4 g tróchlorku glinu w temperaturze 140°C przez okres trzech godzin, poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

93,6 g (0,4 mola) produktu ogrzano z 13,6 g (0,1 mola) pentaerytrytu w temperaturze 130–140°C przez trzy godziny. Do uzyskanego kwaśnego estru pentaerytrytu ochłodzonego do temperatury 75°C dodano porcjami 24,9 g 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenolu i przerobiono na sól aminy jak w przykładzie I. Otrzymano 132 g soli trzeciorzędowej aminy.

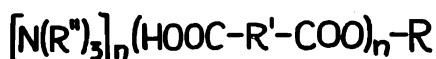
Przykład V. 70,2 g (0,3 mola) produktu uzyskanego z bezwodnika maleinowego i terpentyny według przykładu I lub IV ogrzewano z 15,8 g (0,1 mola) 2'-etylo-2-(hydroksymetylo)-propanodiolu-1,3(trójmetylopropan). Uzyskany kwaśny ester przerobiono na sól aminy jak w przykładzie I dodając 24,9 g 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenolu. Otrzymano 110 g soli trzeciorzędowej aminy.

Przykład VI. 44,4 g (0,3 mola) bezwodnika ftalowego ogrzano z 9,2 g (0,1 mola) gliceryny dynamitowej w temperaturze 130–140°C przez trzy godziny. Do uzyskanego kwaśnego estru gliceryny ochłodzonego do temperatury 75°C dodano porcjami 24,9 g 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenolu i przerabiano na sól aminy trzeciorzędowej jak w przykładzie I. Otrzymano 78 g soli trzeciorzędowej aminy.

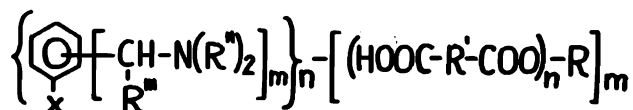
Przykład VII. 61,6 g (0,4 mola) bezwodnika kwasu 1,2-cykloheksanodwukarboksylowego przerabiano na sól aminy jak w przykładzie IV. Otrzymano 100 g soli trzeciorzędowej aminy.

Zastrzeżenie patentowe

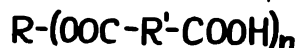
Sposób wytwarzania nowych soli amin trzeciorzędowych o ogólnym wzorze 1 albo 2, w którym R oznacza reszty glikoli zawierających od 2 do 6 atomów węgla w cząsteczce jak na przykład grupy o wzorach 4 lub 8, albo (R) oznacza grupy o wzorach 5, 6 lub 7, (R') oznacza resztę aromatycznego lub cykloalifatycznego bezwodnika kwasowego, (R'') oznacza grupę CH_3 -; C_2H_5 -; (R''') oznacza -H; $-\text{CH}_3$; X oznacza -H; -OH; n wynosi 2 do 4, a m wynosi 1 do 3, przez ogrzewanie amin trzeciorzędowych ze związkami zawierającymi grupy karboksylowe, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze ogólnym 9, w którym (R') ma wyżej podane znaczenie, korzystnie produkt addycji bezwodnika maleinowego z węglowodorami terpenowymi, wytworzony w obecności kwasu lub substancji powodującej powstanie kwasu w warunkach reakcji, korzystnie oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie poddaje estryfikacji, związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce, takimi jak glikol etylenowy, dwupropylenowy, gliceryna, pentaerytryt lub 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-propandiol-1,3 w ilości nieco mniejszej lub równej ilości gramorównoważnikowej w stosunku do 1 mola związku o wzorze 9, po czym otrzymany kwaśny ester o wzorze ogólnym 3, w którym (R, R') i n mają wyżej podane znaczenie, ogrzewa się w temperaturze $30-100^\circ\text{C}$ z aminą trzeciorzędową o wzorze ogólnym 10 lub 11, w których to wzorach (R'') i (R''') mają wyżej podane znaczenie, w ilości zbliżonej do stechiometrycznej w stosunku do zawartości grup karboksylowych w kwaśnym estrze, a wytworzoną sól aminy trzeciorzędowej wyodrębnia się w znany sposób.



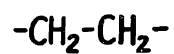
wzór 1



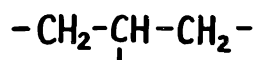
wzór 2



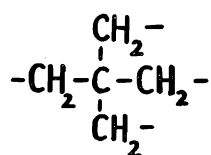
wzór 3



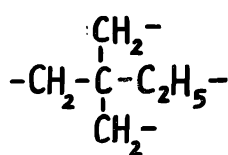
wzór 4



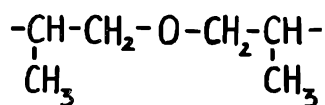
wzór 5



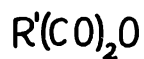
wzór 6



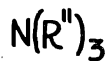
wzór 7



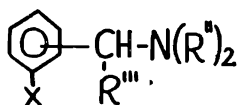
wzór 8



wzór 9



wzór 10



wzór 11