

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

CO8g 20/02.

Nr 31839

Kl. 39 c, 12/01

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

Sposób wytwarzania produktów kondensacji

Zgłoszono 8 grudnia 1941

Udzielono 12 maja 1943

Pierwszeństwo: 18 listopada 1940 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania produktów kondensacji; bardzo odpornych na działanie rozpuszczalników i posiadających stosunkowo wysoki punkt topnienia.

Znaną jest rzecz, że z dwuamidów kwasów dwukarbonowych można otrzymywać masy plastyczne, np. przez kondensowanie ich z aldehydem mrówkowym. Wiadomo również, że kondensacja dwuamidów kwasów dwukarbonowych, np. z dwuaminami, jest trudna do przeprowadzania.

Okazało się obecnie, że przez kondensowanie estru glikolowego kwasu dwukar-

baminowego z dwuaminami można wytwarzać masy, które wyróżniają się dużą odpornością na działanie środków rozpuszczających i dużą wytrzymałością; temperatura topnienia tych produktów jest wyższa zwykle od 200°C. Kondensuje się np. prawie równocząsteczkowe ilości estru dekametylenoglikolowego kwasu dwukarbaminowego z heksametylenodwuaminą w zamkniętym naczyniu w temperaturze 220°C, a następnie — w tej samej temperaturze — w próżni i otrzymuje po 4 godzinach stop o wyglądzie szklistym. Zależnie od czasu trwania, temperatury i warunków reakcji

otrzymuje się produkty o różnych właściwościach.

Kondensować można składniki reakcji także w stanie stopionym lub stosując odpowiednie środki rozcieńczające, np. fenol, krezol, acetofenon. Korzystnie jest przeprowadzać kondensację najpierw pod ciśnieniem, a następnie w próżni.

Według wynalazku kondensuje się ester glikolowy kwasu dwukarbaminowego o wzorze ogólnym $H_2NOCO-R-OCONH_2$, w którym R jest resztą alifatyczną, hydroaromatyczną lub mieszaniną alifatyczno-aromatyczną. Reszta ta, łącząca obydwie grupy karbaminowe, może być przerywana heteroatomami, np. siarką, tlenem lub grupami iminowymi.

Estry glikolowe kwasu dwukarbaminowego mogą być otrzymywane w znany sposób, np. działaniem chlorku karbaminowego lub mocznika na dwuglikole.

Jako dwuaminy służyć mogą produkty alifatyczne, hydro-aromatyczne lub mieszane alifatyczno-aromatyczne, których reszty łączące obydwie grupy kwasu karbaminowego mogą być przerywane heteroatomami, np. siarką, tlenem lub grupami iminowymi. Z korzyścią stosuje się do reakcji aminy pierwszorzędowe, chociaż stosować też można aminy drugorzędowe, zawierające jedynie jeden atom wodoru zdolny do reagowania.

Stosowanie katalizatorów jest bardzo korzystne, chociaż już sama powierzchnia naczynia reakcyjnego, np. ze szkła alkalicznego, działa katalitycznie. Stosować jednak też można kwasy, kwaśne sole metali lub wodorotlenki potasowców lub wapniowców.

Właściwości i ciężar cząsteczkowy produktów kondensacji można zmieniać stosując rozmaite ilości materiałów wyjściowych. Stosując prawie równocząsteczkowe ilości otrzymuje się produkty o dużym ciężarze cząsteczkowym, podczas gdy przy nadmiarze jednego lub drugiego składnika otrzy-

muje się produkt kondensacji nie posiadający tak wysokiego ciężaru cząsteczkowego.

Produkty kondensacji, wytworzone sposobem według wynalazku niniejszego, być mogą stosowane jako materiały wyjściowe do wytwarzania nitek sztucznych, błon, szczeciny sztucznej lub też do wytwarzania lakierów i klejów. Mogą one być przerabiane same lub w mieszaninie z innymi produktami kondensacji, żywicami lub pochodnymi celulozy.

Przykład I. 76 części wagowych pentametylenodwukarbaminianu ogrzewa się z 46 częściami wagowymi heksametylenodwuaminy przez mniej więcej 2 godziny w temperaturze 225°C pod ciśnieniem.

Powstająca przy tym masa, która jest czysto biała, kondensuje się dalej w temperaturze 230—240°C w próżni o ciśnieniu mniej więcej 2 mm słupa rtęci przez $\frac{1}{2}$ godziny. Po skrzepnięciu stop jest bardzo twardy i nierozpuszczalny w większości stosowanych rozpuszczalników. Jest on rozpuszczalny w kwasie mrówkowym, a punkt jego topnienia wynosi 230°C.

Przykład II. 27,5 części wagowych p-cykloheksanodwukarbaminianu ogrzewa się z 16,0 częściami wagowymi heksametylenodwuaminy przez trzy godziny w naczyniu, wytrzymałym na ciśnienie, w temperaturze 220°C, a następnie przez pół godziny poddaje dalszej kondensacji w temperaturze 230°C w próżni o ciśnieniu 5 mm słupa rtęci. Produkt daje się dobrze wyciągać w nici.

Przykład III. 102 części wagowe heksametylenodwukarbaminianu ogrzewa się z 59 częściami wagowymi heksametylenodwuaminy mieszając w kolbie trójszykowej, zaopatrzonej w mieszaninę, termometr i w przewód doprowadzający gaz ochronny, przez trzy godziny na kąpieli saletrowej o temperaturze 270°C przy przepuszczaniu CO_2 . Otrzymuje się żywicę o wysokim punkcie topnienia i dobrych właściwościach plastycznych.

Przykład IV. 95 części wagowych pentametylenodwukarbaminianu i 58 części wagowych heksametylenodwuaminy rozpuszcza się w 300 częściach wagowych krezolu i kondensuje w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 3 godziny przepuszczając CO_2 . Reakcję prowadzi się tak, że około 10% rozpuszczalnika może być oddestylowane wraz z uwalniającą się wodą. Roztwór reakcyjny po oziębieniu wlewa się do etanolu i odsącza od wytrąconego produktu kondensacji, który daje się dobrze wyciągać w nici i topi się w temperaturach powyżej 200°C .

Przykład V. 102 części wagowe heksametylenodwukarbaminianu kondensuje się wstępnie z 59 częściami wagowymi heksametylenodwuaminy w autoklawie przez trzy godziny w temperaturze 220°C . Następnie w naczyniu wytwarza się próżnię, a produkt kondensacji kondensuje się dalej w temperaturze 230°C przez 45 minut pod 5 mm ciśnienia słupa rtęci. Produkt kondensacji posiada dobre właściwości pod względem plastyczności.

Przykład VI. 26 części wagowych dekametylenodwukarbaminianu, uzyskanego przez ogrzanie dekametylenoglikolu z mocznikiem, ogrzewa się z 16 częściami wagowymi heksametylenodwuaminy w zatopionej rurze, wypełnionej azotem, przez 3 godziny w temperaturze 220°C . Przy otwieraniu rury następuje silne uchodzenie amoniaku. Tak otrzymana masa, która jest stosunkowo miękka, staje się twarda jak szkło po mniej więcej $2\frac{1}{2}$ godzinnym ogrzewaniu w temperaturze 220°C w próżni o 5 mm ciśnienia słupa rtęci. Punkt topnienia produktu wynosi $187\text{--}190^\circ\text{C}$.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji, znamienny tym, że estry kwasu dwukarbaminowego i glikoli alifatycznych, hydroaromatycznych lub mieszanin alifatyczno-aromatycznych, w których reszta łącząca obydwie grupy karbaminowe może być podstawiona lub przerywana heteroatomami, np. siarką, tlenem lub grupami iminowymi, kondensuje się z alifatycznymi hydroaromatycznymi lub mieszanymi alifatyczno-aromatycznymi dwuaminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi, w których łańcuch węglowy reszty łączącej obydwie grupy aminowe może być również przerywany heteroatomami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kondensację przeprowadza się w środowisku nieczynnych środków rozcieńczających.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że kondensację przeprowadza się najpierw pod ciśnieniem i następnie — w próżni, aż do osiągnięcia pożądanego stopnia kondensacji.

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