

2

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

68 913

Patent dodatkowy  
do patentu

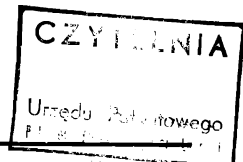
Kl. 39b5, 20/32

Zgłoszono: 09.XI.1968 (P 129 983)

Pierwszeństwo: 11.XI.1967 Niemiecka  
Republika  
Federalna

MKP C08g 20/32

Opublikowano: 25.XI.1973



Współtwórcy wynalazku: Karl Schmidt, Dietrich Wille

Właściciel patentu: Dr BECK & Co. AG, Hamburg (Niemiecka Republika Federalna)

## Sposób wytwarzania żywic estrowoimidowych rozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie żywic estrowoimidowych przez kondensację wielozasadowych kwasów karboksylowych z wielowodorotlenowymi alkoholami i pierwszorzędowymi dwuaminami. Znany jest sposób wytwarzania imidów estrów z wielozasadowych kwasów karboksylowych wielowodorotlenowych alkoholi i pierwszorzędowych dwuamin ewentualnie przy zastosowaniu kwasów hydroksykarboksylowych aminokarboksylowych i aminoalkoholi. Produkty wytworzone z tych żywic, przykładowo błony, folie i włókna wykazują doskonałą stabilność termiczną, odporność na działanie rozpuszczalników, wysoką twardość błon i elastyczność. W związku z tym żywice poliestrowoimidowe stosuje się z dobrym wynikiem jako materiał elektroizolacyjny.

Żywice rozpuszczalne w wodzie mają tę zaletę, że można je przerabiać bez stosowania drogich, szkodliwych dla zdrowia rozpuszczalników. Zaletą stosowania wody jest jej niepalność i nietoksyczność. Z literatury znane są liczne żywice na podstawie poliestrów rozpuszczalnych w wodzie. Natomiast nieznane są rozpuszczalne w wodzie żywice żywic estrowoimidowe. Wytwarzanie rozpuszczalnych w wodzie poliestrów przeprowadza się przykładowo przez zastosowanie nadmiaru grup karboksylowych (np. przez użycie kwasów trójkarboksylowych) i następną neutralizację za pomocą alkaliów, to jest przeprowadzenie w postać soli rozpuszczalnych w wodzie.

Według wynalazku rozpuszczalne w wodzie estry imidowe otrzymuje się przez reakcję, w nadmiarze dwu- lub trójkalkoholi, bezwodników aromatycznych kwasów trójkarboksylowych z pierwszorzędowymi dwuaminami użytymi,

2

w ilości mniejszej od 80% ilości stechiometrycznej potrzebnej do wytworzenia imidu. Po zakończeniu reakcji, oddestylowuje się nadmiar dwu- i trójkalkoholi i pozostałość ogrzewa z nieznaczną ilością wodnego roztworu amoniaku ewentualnie przy dodatku dwualkoholi w ciągu 1/2–2 godzin przy podwyższonej temperaturze ( $>80^{\circ}\text{C}$ ) i następnie rozcieńcza wodą.

Jako bezwodniki aromatycznych kwasów trójkarboksylowych stosuje się, np. bezwodnik kwasu benzofenono-3,4,3'-trójkarboksylowego, bezwodnik kwasu hemimelitowego oraz korzystnie bezwodnik kwasu trójmelitowego. Jako pierwszorzędowe aminy stosuje się obok dwuamin alifatycznych i cykloalifatycznych korzystnie pierwszorzędowe dwuaminy aromatyczne, jak np. m- lub p-fenylendwuamina, benzydyna, eter 4,4'-dwuaminodwufenylowy, 4,4'-dwuaminodwufenylometan, 4,4'-dwuaminodwufenylopropan, sulfon 4,4'-dwuaminodwufenylowy. Jako dwualkohole stosuje się np. glikol, propandiol-1,3, butandiol-1,4, lub podobne. Jako trójkalkohole stosuje się glicerynę, trójmetylolopropan lub podobne. Korzystnie stosuje się glikol i glicerynę lub ich mieszaniny. Przy wytwarzaniu rozpuszczalnych w wodzie żywic estrowoimidowych stosunek ilościowy bezwodnika kwasu trójkarboksylowego do dwupierwszorzędowej dwuaminy wyrażony stosunkiem molowym wynosi 1 : 0,4, korzystnie 1 : 0,35–1 : 0,3.

Przy mniejszym stosunku dwuaminy produkt rozpuszcza się również lecz spada trwałość termiczna otrzymanych błon lakierowych. Rozpuszczalność w wodzie produktów otrzymanych sposobem według wynalazku podwyższa się znacznie w wyniku krótkotrwałego ogrzewania z wodnym roztwo-

rem amoniaku i ewentualnie z glikolem. Tak otrzymane produkty wykazują nieograniczoną rozpuszczalność w wodzie. Produkty otrzymane sposobem według wynalazku nadają się do wytwarzania folii, błon i włókien, a zwłaszcza do elektroforetycznego lakierowania i wytwarzania tłoczyw, między innymi dla celów elektrotechnicznych.

Przykład I. W trójszyjnej kolbie poddano reakcji w ciągu 10 godzin przy temperaturze 180°C i mieszaniu 202 części wagowe bezwodnika kwasu trójmelitowego z 435 częściami wagowymi glikolu i 69,6 częściami wagowymi 4,4'-dwuaminodwufenylometanu. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem 300 cm<sup>3</sup> destylatu, po czym ochłodzono i zadano 140 częściami wagowymi glikolu i 200 częściami wagowymi stężonego wodnego roztworu amoniaku i utrzymywano w ciągu 1/2 godziny przy temperaturze 100°C. Otrzymane żywice wykazują nieograniczoną rozpuszczalność w wodzie. Błony lakierowe otrzymane z tego roztworu wykazują dobrą trwałość termiczną.

Przykład II. 202 części wagowe bezwodnika kwasu trójmelitowego, 435 części wagowe glikolu i 79 części wagowych 4,4'-dwuaminodwufenylometanu przereagowano według przykładu I. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar glikolu. Po ochłodzeniu dodano 70 części wagowych glikolu, 100 części wagowych stężonego wodnego roztworu amoniaku i utrzymano w ciągu 1/2 godziny przy temperaturze 100°C. Otrzymana żywica wykazuje nieograniczoną rozpuszczalność w wodzie.

Przykład III. Do trójszyjnej kolby wprowadzono 101 części wagowych bezwodnika kwasu trójmelitowego, 218 części wagowych glikolu i 21 części wagowych etylenodwuaminy, po czym ogrzewano w ciągu 14 godzin mieszając przy temperaturze 185°C. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem 150 cm<sup>3</sup> destylatu. Po ochłodzeniu dodano 20 części wagowych stężonego wodnego roztworu amoniaku, po czym podniesiono temperaturę do 90°C

i utrzymano przy tej temperaturze w ciągu 1/2 godziny. Otrzymana żywica wykazuje nieograniczoną rozpuszczalność w wodzie.

Przykład IV. 296 części wagowych bezwodnika kwasu benzofenono-3,4,3'-trójkarboksylowego, 480 części wagowych glikolu i 57,6 części wagowych eteru 4,4'-dwuaminodwufenyloвого ogrzewano przy mieszaniu przy temperaturze 190°C w ciągu 12 godzin. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem 330 cm<sup>3</sup> destylatu, po czym ochłodzono do temperatury pokojowej i ogrzewano z 120 częściami wagowymi stężonego wodnego roztworu amoniaku i 150 częściami wagowymi glikolu w ciągu 1/2 godziny do temperatury 90°C. Otrzymana żywica wykazuje nieograniczoną rozpuszczalność w wodzie. Błona lakierowa otrzymana z roztworu zawierającego 25 części wagowych substancji stałej, wygrzewana w ciągu godziny przy temperaturze 200°C wykazuje dobrą odporność na wysoką temperaturę.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic estrowoimidowych rozpuszczalnych w wodzie przez polikondensację bezwodników wielozasadowych kwasów karboksylowych z dwu- lub wielowodorotlenowymi alkoholami i pierwszorzędowymi dwuaminami, znamienny tym, że bezwodniki aromatycznych kwasów trójkarboksylowych kondensuje się z pierwszorzędowymi dwuaminami użytymi w ilości mniejszej od 80% ilości stechiometrycznej, potrzebnej do wytworzenia imidu oraz z nadmiarem dwu- i/lub trójalkoholi, po czym, po oddestylowaniu nadmiaru alkoholu, produkt kondensacji ogrzewa do temperatury >80°C z niewielką ilością wodnego roztworu amoniaku, ewentualnie z dodatkiem dwualkoholi i następnie rozcieńcza wodą.