

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

CO8 g 20/02

Nr 31840

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 3 grudnia 1941

Udzielono 12 maja 1943

Pierwszeństwo: 29 października 1940 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania produktów kondensacji.

Wiadomo, że można otrzymywać nietopliwe masy o dużym ciężarze cząsteczkowym przez ogrzewanie czterometylenodwuminy z dwutlenkiem węgla (CO_2) w zamkniętych naczyniach. Masy te jednakże nie posiadają żadnej wartości praktycznej wskutek ich nietopliwości. Również i przeróbka wyższych dwuamin z dwutlenkiem węgla w zamkniętych naczyniach nie prowadzi do wytwarzania produktów kondensacji mających wartość użytkową.

Obecnie stwierdzono, że przez konden-

sowanie kwasów aminokarbonowych z kwasami dwukarbonowymi lub ich pochodnymi można otrzymywać masy plastyczne o wysokim punkcie topnienia, które, w przeciwieństwie do wyżej opisanych substancji nietopliwych, dają się kształtować.

Kondensuje się prawie równocząsteczkowe ilości kwasu aminoalkylenokarbami nowego np. z kwasem dwukarbonowym w zamkniętym naczyniu w temperaturze np 220°C i odpędza w tej samej temperaturze w próżni powstające produkty uboczne. Otrzymana masa posiada wysoki punkt topnienia i może być bardzo łatwo kształ-

towana. Zależnie od czasu trwania, temperatury i warunków reakcji można otrzymywać produkty o rozmaitych właściwościach.

Kondensację przeprowadza się zasadniczo tak długo, aż osiągnie się produkt o szczególnie odpowiednich właściwościach dla dalszej przeróbki. Przebieg kondensacji można kontrolować przez stałe badanie lepkości.

Powstające przy kondensacji z kwasami dwukarbonowymi, estrami kwasów dwukarbonowych, bezwodnikami lub chlorkami produkty uboczne, jak wodę, alkohol itd., można od czasu do czasu oddzielać. Lepiej jest jednak przeprowadzać kondensację przez pewien czas pod ciśnieniem, a następnie odpędzać produkty uboczne w próżni, osiągając w ten sposób zupełnie jednolity produkt końcowy.

Chociaż produkty kondensacji, wytwarzane sposobem według wynalazku niniejszego, są stosunkowo odporne w stanie stopionym, dobrze jest jednak zapobiegać w znany sposób działaniu powietrza na ciekły produkt. Można również dodawać do masy kondensowanej środków przeciw utlenianiu.

Kondensacja przebiega zasadniczo bez stosowania katalizatorów. Przy stosowaniu naczyń szklanych często już potasowicz szkła działa katalitycznie podczas kondensacji. Dodawać można jednak też katalizatorów, np. tlenków, węglanów lub haloidków potasowców, wapniowców lub metali kilkuwartościowych.

Przy kondensacji składniki można stosować w stanie stopionym lub też w postaci roztworu. Odpowiednimi rozpuszczalnikami do wytwarzania roztworu są np. fenol, krezol, ksylenol; stosować również można acetofenon lub cykloheksanol. Do masy kondensowanej można też dodawać nierozpuszczającego środka rozcieńczającego, np. oleju parafinowego. Produkty uboczne, wydzielone przy kondensacji, usuwać można podczas kondensacji lub po jej ukończeniu.

Wydzielanie produktu kondensacji można przeprowadzać przez oddestylowywanie rozpuszczalnika lub przez wlewanie skondensowanej masy do środka nierozpuszczającego, np. do alkoholu etylowego.

Jako materiały wyjściowe stosuje się według wynalazku alifatyczne, aromatyczne, hydroaromatyczne lub mieszane alifatycznoaromatyczne kwasy aminokarbaminowe lub dwukarbaminowe. Grupy aminowe i kwasowe karbaminowe lub obydwie grupy kwasu karbaminowego winny być w cząsteczce celowo od siebie znacznie oddalone. Reszta łącząca obydwie czynne grupy może być przerwana heteroatomami, np. siarką, tlenem lub grupami iminowymi. Kwasy karbaminowe wytwarza się w znany sposób, np. działaniem dwutlenku węgla na dwuaminy.

Jako kwasy dwukarbonowe stosować można kwasy alifatyczne, hydroalifatyczne, aromatyczne lub mieszane alifatycznoaromatyczne. Najlepiej jednakże jest stosować alifatyczne kwasy dwukarbonowe o prostym łańcuchu. Łańcuchy metylenowe mogą być przerwane siarką, tlenem lub grupami aminowymi. Chcąc uzyskać produkty kondensacji o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym trzeba przeprowadzać kondensację stosując prawie że równoważne ilości obydwóch składników. Jeżeli nie jest potrzebny bardzo duży ciężar cząsteczkowy produktu kondensacji, to jeden lub drugi ze składników może być użyty w nadmiarze.

Otrzymane produkty kondensacji są prawie zupełnie nierozpuszczalne w znanych rozpuszczalnikach. Są one rozpuszczalne w fenolu, krezolu i stężonym kwasie solnym.

Naczynia, w których przeprowadza się kondensację, winny być z materiału odpornego, np. ze szkła, porcelany, emalii, srebra, złota, platyny, chromu lub stopów żelaza, zawierających chrom.

Produkty kondensacji ulegają przy dal-

szej przeróbce pewnej kondensacji dodatkowej.

Ponieważ jednak, jak już powyżej wspomniano, zależnie od rodzaju mającego być wytworzonego produktu, pożądany jest ściśle określony stopień kondensacji, dąży się przeto do uniknięcia tej niepożądaney kondensacji późniejszej i w tym celu dodaje się utrwalaczy lepkości. Jako nadające się do tego celu okazały się kwasy jednokarbaminowe lub jednokarbonowe i ich pochodne, które nie zawierają żadnych dalszych dodatkowych grup reagujących. Takimi są na przykład kwas pentametylenokarbaminowy, kwas dodecylokarbaminowy lub kwas cykloheksylokarbaminowy. Dodawać tych utrwalaczy można podczas kondensacji lub przed nią. W ten sposób zapobiega się w dużej mierze dalszej kondensacji otrzymanego produktu.

Przykład I. 67 części wagowych kwasu sebacynowego i 63 części wagowe kwasu α , ω -aminooktometylenokarbaminowego ogrzewa się w naczyniu, wytrzymałym na ciśnienie, przez 2 godziny w temperaturze 220°C, a następnie przez 1½ godziny w próżni o 3 mm ciśnienia słupa rtęci w temperaturze 225°C w celu odpędzenia uwolnionej wody. Otrzymuje się produkt kondensacji o dużej lepkości.

Przykład II. 67 części wagowych kwasu sebacynowego i 63 części wagowe kwasu α , ω -aminooktometylenokarbaminowego ogrzewa się w naczyniu, wytrzymałym na ciśnienie, przez 2 godziny w temperaturze 220°C. Po oziębieniu powstaje twandy niezabarwiony produkt, posiadający ścisłą budowę i wskutek tego duży ciężar właściwy. Produkt jest jednolity i posiada gładką powierzchnię.

Przykład III. 94 części wagowe kwasu α , ω -aminooktometylenokarbaminowego i 73 części wagowe kwasu adypinowego ogrzewa się w naczyniu, wytrzymałym na ciśnienie, przez 2 godziny w temperaturze 220°C. Następnie w naczyniu wytwarza się

próżnię i kondensuje dalej przez 1 godzinę w próżni przy 3—4 mm ciśnienia. Otrzymany produkt kondensacji jest prawie bezbarwny i topi się w temperaturze powyżej 210°C. Daje się on bardzo dobrze kształtować.

Przykład IV. 139 części wagowych kwasu sebacynowego, 126 części wagowych kwasu α , ω -aminooktometylenokarbaminowego i 10 części wagowych kwasu cykloheksylokarbaminowego ogrzewa się w naczyniu, wytrzymałym na ciśnienie, w temperaturze 225°C przez 2 godziny. Następnie kondensuje się dalej przez trzy kwadransy w próżni o 3 mm ciśnieniu słupa rtęci w temperaturze 220°C i otrzymuje się lepki produkt. Kondensację przeprowadza się jeszcze przez 1¼ godziny. Również i potem uzyskuje się jeszcze dobrze dający się kształtować produkt.

W próbie porównawczej z tymi samymi ilościami kwasu sebacynowego i kwasu aminooktometylenokarbaminowego bez dodatku utrwalacza lepkości produkt posiadał po 30 minutach dobre właściwości kształtowania się, podczas gdy po 45 minutach produkt był już podobny do gumy.

Przykład V. 129 części wagowych estru dwuetylowego kwasu sebacynowego i 94 części wagowe kwasu aminooktometylenokarbaminowego ogrzewa się przez dwie godziny w temperaturze 228°C. Po 3 godzinach kondensacji w próżni o 2—3 mm ciśnienia, podczas której zostaje wydalony wywiązany alkohol, otrzymuje się produkt dający się dobrze kształtować.

Przykład VI. 120 części wagowych kwasu aminoheksametylenokarbaminowego rozpuszcza się wraz z 152 częściami kwasu sebacynowego w 600 częściach krezolu i przy przepuszczaniu dwutlenku węgla kondensuje się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu 5 godzin.

Po oziębieniu roztworu wlewa się go silnie mieszając do etanolu. Wytrącony produkt topi się po wysuszeniu w tempera-

turze 214°C i wyróżnia się wybitnymi właściwościami plastycznymi. Krezol odzyskuje się w ilości 585 g po oddestylowaniu etanolu.

Przykład VII. 52 części wagowe kwasu aminoetylenokarbaminowego ze 100 częściami wagowymi kwasu sebacynowego ogrzewa się przez trzy kwadranse w okrągłej kolbie, zaopatrzonej w miesządko, termometr i rurę doprowadzającą, przy przepuszczaniu słabego strumienia CO₂ na kąpieli z soli azotowych o temperaturze 290°C. Uzyskany stop jest czystobiały i daje się wyciągać w nitki. Punkt topnienia tego produktu jest wyższy od 250°C, lepkość wewnętrzna wynosi 0,6. Lepkość wewnętrzna została określona pomiarem szybkości wypływu rozcieńczonego roztworu krezolowego.

Przykład VIII. 184 części wagowe bezwodnika kwasu sebacynowego kondensuje się ze 160 częściami wagowymi kwasu aminoheksametylenokarbaminowego, przepuszczając azot przy ciśnieniu atmosferycznym, w łaźni powietrznej o temperaturze 275°C przez 2 godziny. Uzyskany produkt kondensacji jest słabożółto zabarwiony i posiada bardzo dobre właściwości plastyczne.

Przykład IX. 100 części wagowych kwasu aminoheksametylenokarbaminowego ogrzewa się z 73 częściami wagowymi kwasu adypinowego przez 30 minut, przepuszczając CO₂ pod ciśnieniem atmosferycznym, na kąpieli azotanowej o temperaturze 285°C. Otrzymany stop daje się wyciągać w nitki; punkt topnienia produktu wynosi 257—259°C.

Przykład X. 17,8 części wagowych kwasu tiodwuhydroakrylowego i 16 części wagowych kwasu heksametylenokarbaminowego ogrzewa się w 50 częściach wagowych czystego *m*-krezolu w kolbie, zaopatrzonej w rurkę pionową, przez 8 godzin w temperaturze 220°C, a powstała przy tym woda oddestylowuje się.

Następnie ciepłą jeszcze mieszaninę

wlewa się silnie mieszając do uprzednio ogrzanego do 40°C alkoholu etylowego, przy czym wytrąca się czystobiały produkt kondensacji. Produkt ten odsącza się pod ciśnieniem, dobrze przemywa alkoholem i następnie suszy w temperaturze 100°C. Tak uzyskany produkt poddaje się następnie dalszej kondensacji jeszcze przez pół godziny przy przepuszczaniu dwutlenku węgla, jako gazu zabezpieczającego, w temperaturze 270°C. Otrzymuje się stop o dużej lepkości, z którego można doskonale ciągnąć nitki.

Przykład XI. 19,4 części wagowych kwasu fenylenodwuoctowego i 16 części kwasu heksametylenokarbaminowego ogrzewa się z 50 częściami wagowymi czystego *m*-krezolu w kolbie z pionową rurką przez 8 godzin w temperaturze 220°C, przy czym oddestylowuje się powstającą wodę, zawierającą nieco krezolu.

Następnie gorącą jeszcze mieszaninę wlewa się przy silnym mieszaniu do uprzednio podgrzanego do 40°C alkoholu etylowego. Produkt kondensacji wytrąca się w postaci czystobiałego osadu. Odsącza się go pod ciśnieniem, dobrze przemywa alkoholem etylowym i suszy w temperaturze 100°C.

Tak otrzymany produkt kondensuje się jeszcze przez pół godziny w temperaturze 340°C, przepuszczając dwutlenek węgla jako gaz ochronny. Otrzymuje się stop o bardzo dużej lepkości, z którego można ciągnąć nitki. Produkt w stanie stopionym jest bardzo wrażliwy na działanie tlenu i pod jego działaniem staje się brązowy.

Jest on nierozpuszczalny w zwykłe stosowanych rozpuszczalnikach, np. w alkoholu i chloroformie, i topi się w temperaturze mniej więcej 330°C.

Produkty wytworzone sposobem według wynalazku mogą być stosowane np. w prze-myśle lakierów i klejów lub mogą służyć do wytwarzania produktów ukształtowanych, np. nici, błon lub szczeciny. Mogą one być

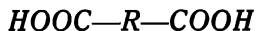
stosowane same, jak również w połączeniu z innymi produktami kondensacji, żywicami lub pochodnymi celulozy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji znamienny tym, że kwasy aminokarbaminowe o wzorze



poddaje się kondensacji z kwasami dwukarbonowymi lub ich pochodnymi o wzorze



w którym *R* oznacza resztę alifatyczną, hydroaromatyczną lub alifatyczno-aromatyczną i którego łańcuchy węglowe również mogą być przerwane heteroatomami, w podwyższonej temperaturze, w danym przypadku przy stosowaniu ciśnienia i (lub) próżni.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do masy kondensowanej przed kondensacją i podczas niej dodaje się utrwalaczy lepkości.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamien-

ny tym, że kondensację zaczyna się stosując ciśnienie, a następnie prowadzi w próżni, aż do uzyskania pożądanego stopnia kondensacji.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że kondensację przeprowadza się rozpuszczając podlegające kondensacji związki w rozpuszczalnikach nie biorących udziału w kondensacji.

5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że kondensację przeprowadza się stosując środki rozcieńczające.

Kurmärkische Zellwolle und
Zellulose Aktiengesellschaft,
Rheinische Kunstseide Ak-
tiengesellschaft, Rheinische
Zellwolle Aktiengesellschaft,
Schlesische Zellwolle Ak-
tiengesellschaft, Zellwolle
und Zellulose Aktiengesell-
schaft Küstrin, zusammen-
geschlossen in der Phrix-
Arbeitsgemeinschaft

Zastępca: inż.: F. Winnicki
rzecznik patentowy