

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 103434

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 08.04.76 (P. 188645)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 85/00  
C07C 103/50  
C07C 43/04

Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Elżbieta Pudzianowska

Uprawniony z patentu : Politechnika Świętokrzyska,  
Kielce (Polska)

## Sposób wytwarzania amin alifatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania amin alifatycznych przez reakcję kaprolaktamu ze związkami zawierającymi więcej niż jedną grupę hydroksylową, mających zastosowanie zwłaszcza do otrzymania poliamidów i polimoczników.

Dotychczas aminy alifatyczne wytwarzane są przede wszystkim przez redukcję nitryli (sześciometylenodwuamina z dwinitrylu kwasu adypinowego), przez reakcję amoniaku z tlenem etylenu (etanoloaminy) lub z etylenoiminy (etylenodwuamina i polietylenoaminy).

Ze względu na toksyczność i trudną dostępność nitryli, niemożność otrzymania dwuamin z tlenku etylenu, trudną dostępność i znaczną toksyczność etylenoaminy oraz zbyt krótki łańcuch i kancerogenne działanie etylenodwuaminy i polietylenoamin celowe było znalezienie prostszej i tańszej metody wytwarzania amin alifatycznych, zwłaszcza zawierających możliwie długi łańcuch i więcej niż jedną grupę aminową w cząsteczce. Źródłem takich amin mógłby być kaprolaktam gdyby otworzyć jego pierścień i podstawić grupy karboksylowe związkami dwufunkcyjnymi przykładowo glikolami. Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 40564 sposób otrzymywania kwasu  $\epsilon$ -aminokapronowego przez hydrolizę kaprolaktamu wodą wobec  $H_2SO_4$ . Znany jest również sposób otrzymywania estrów z kwasów i alkoholi przykładowo wobec katalizatorów kwasowych.  $\epsilon$ -aminokwas wobec glikolu reaguje jednak głównie z wytworzeniem poliamidu, gdyż grupa karboksylowa ma większe powinowactwo do grupy aminowej niż do hydroksylowej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przez reakcję kaprolaktamu z alkoholami wielowodorotlenowymi, takimi jak glikol etylenowy, dwuetylenowy, propylenowy i inne, wobec kwasów o stałej dysocjacji nie mniejszej niż  $10^{-5}$ , na przykład paratoluenuosulfonowego, mrówkowego, szczawowego, nadchlorowego a najkorzystniej siarkowego w temperaturze 20–250°C, korzystnie 100–200°C otrzymuje się aminy alifatyczne o wzorze ogólnym 1 w którym,

R oznacza n-wartościową resztę użytego do reakcji alkoholu wielowodorotlenowego  $R OH_n$ ,

$n$  oznacza ilość grup hydroksylowych w alkoholu wielowodorotlenowym, przy czym  $n$  jest większe niż 1,  $m$  oznacza ilość nieprzereagowanych grup hydroksylowych w cząsteczce alkoholu wielowodorotlenowego przy  $k = 1$ , lub przeciętną ilość nieprzereagowanych grup hydroksylowych w cząsteczkach alkoholu wielowodorotlenowego przy  $k > 1$ ,

$k$  oznacza stopień polikondensacji alkoholu wielowodorotlenowego, przy czym  $k$  jest większe lub równe 1,

$P_x$  oznacza ilość cząsteczek kaprolaktamu przyłączonego do jednej grupy hydroksylowej, taką samą lub różną dla różnych grup hydroksylowych, przy czym  $P_x$  jest większe lub równe 1,

a  $x$  oznacza liczbę całkowitą, różną dla różnych  $P_x$ , przy czym  $x$  zawiera się w granicach  $n-m \geq x \geq 1$ .

W wypadku gdy  $k > 1$  lub  $P_x > 1$  otrzymana substancja może być mieszaniną homologicznych amin o różnych  $k$  i/lub  $P_x$ .

W sposobie według wynalazku stosuje się co najmniej 2 mole kaprolaktamu na 1 mol alkoholu wielowodorotlenowego oraz katalizator kwasowy, korzystnie kwas siarkowy w ilości 48–90% wagowych w stosunku do kaprolaktamu. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną zobojętnia się zasadą o stałej dysocjacji nie mniejszej niż  $10^{-4}$ , korzystnie tlenkami lub wodorotlenkami metali ziem alkalicznych lub metali alkalicznych, po czym aminę wyodrębnia się przez ekstrakcję, korzystnie alkoholem jednowodorotlenowym lub innymi znanymi sposobami.

Kwas obecny w mieszaninie reakcyjnej powoduje otwarcie pierścienia kaprolaktamowego i przyłączenie go do grupy hydroksylowej. Aby tego dokonać kwas ten powinien mieć stałą dysocjacji nie mniejszą niż  $10^{-5}$ . Co najmniej 2 mole kaprolaktamu należy użyć po to, aby móc wprowadzić do cząsteczki 1–2 grupy aminowe, gdyż do jednej grupy hydroksylowej przyłączać się może więcej niż jedna cząsteczka. Ilość cząstek kaprolaktamu, które przyłączają się do jednej grupy hydroksylowej zwiększa się w ostrzejszych warunkach reakcji. W wyniku reakcji nie powstaje nawet przejściowo aminokwas, gdyż reakcja zachodzi z taką samą wydajnością zarówno wobec 50-procentowego jak i wobec stężonego kwasu siarkowego, w nieobecności wody. Może natomiast następować odwodnienie i polimeryzacja alkoholu wielowodorotlenowego prowadząca do aminoestrów poliestroli, na przykład aminoestrów glikolu polietylenowego zamiast etylenowego.

Stopień polimeryzacji alkoholu wielowodorotlenowego wzrasta ze wzrostem temperatury reakcji i z odchyleniem ilości kwasu od wartości optymalnej. Wydajność reakcji powstawania grup aminowych jest proporcjonalna do ilości użytego katalizatora kwasowego, w przybliżeniu do 50% jego ilości stechiometrycznej w stosunku do kaprolaktamu to jest około 48% wagowych przy użyciu kwasu siarkowego, co widać z tabeli w przykładzie V. Poniżej tej ilości kwasu, wydajność reakcji jest niedostateczna, gdyż w warunkach reakcji następuje prawdopodobnie natychmiastowa aminoliza wolnymi grupami aminowymi powstającego wiązania estrowego. Może też następować aminoliza wiązania amidowego w kaprolaktamie. Obie reakcje prowadzą do powstawania oligomerów. Użycie ilości kwasu większej od stechiometrycznej jest niecelowe. Temperatura reakcji około  $200^\circ\text{C}$  jest konieczna, gdyż w temperaturze poniżej  $100^\circ\text{C}$  szybkość i wydajność reakcji są niedostateczne. Zobojętnienie zasadą o stałej dysocjacji nie mniejszej niż  $10^{-4}$  jest konieczne, aby powstałe sole nie miały charakteru kwasowego.

Sposób według wynalazku można modyfikować w ten sposób, że przed wprowadzeniem glikolu do mieszaniny reakcyjnej, kaprolaktam ogrzewa się uprzednio z kwasem siarkowym do temperatury 80 do  $240^\circ\text{C}$  i utrzymuje się w tej temperaturze przez okres od 0,1 do 120 minut, korzystnie 1–30 minut. Poprzez takie wygrzewanie uzyskuje się zwiększenie wydajności reakcji.

Sposób według wynalazku pokazano w przykładzie wykonania.

**P r z y k ł a d I.** Do 2 moli (226 g) kaprolaktamu dodaje się 2 mole (382 g) 50-procentowego roztworu wodnego) kwasu siarkowego. Przez 20 minut ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ , mieszając w kółbie z chłodnicą zwrotną, którą następnie zmienia się na chłodnicę destylacyjną. Po oddestylowaniu 180 ml wody w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  (odczyn obojętny), podnosi się temperaturę do  $200^\circ\text{C}$  i w tej temperaturze prowadzi reakcję przez 30 minut. Mieszanina przybiera przy tym barwę jasnożółtą. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 1 mol (62 g) glikolu etylenowego, przy czym temperatura reakcji obniża się do  $160^\circ\text{C}$ . Po upływie 120 minut w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  przez następne 60 minut pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się resztki wody, po czym produkt ochładza się. W temperaturze  $80^\circ\text{C}$  neutralizuje się produkt 50-procentowym roztworem wodnym wodorotlenku sodowego do pH 7,5. Następnie dodaje się toluen i przeprowadza się destylację azeotropową z zawracaniem warstwy toluenowej, aż do całkowitego usunięcia wody, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się toluen. Produkt ekstrahowany metanolem sączy się na lejku Schotta. Metanol z przesączu oraz ewentualnie inne części lotne oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 282 g produktu (wydajność 98% teoretycznej), o konsystencji i barwie miodu, masie cząsteczko-

wej 640, zawartości azotu – 9,2% i następujących własnościach fizycznych; lepkość 50-procentowego roztworu wodnego w temperaturze 25°C – 17,04 cP, współczynnik załamania światła  $D^{20}$  – 1,4949. Skład tego produktu odpowiada wzorowi ogólnemu 1 przy  $R = -CH_2CH_2-$ ;  $n=2$ ;  $m=0$ ;  $k=1$ ;  $p_1 = 2$ ;  $p_2=3$  oraz wzorowi szczegółowemu 2.

**Przykład II.** Postępowanie prowadzi się jak w przykładzie I z tym, że nie stosuje się wstępnego wygrzewania kaprolaktamu z katalizatorem przed dodaniem alkoholu. Otrzymuje się dwuaminę z wydajnością 82%.

**Przykład III.** Postępowanie prowadzi się jak w przykładzie I z tym, że mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się tlenkiem wapnia zamiast wodorotlenkiem sodu. Otrzymuje się aminę o własnościach zbliżonych do opisanych w przykładzie I.

**Przykład IV.** Postępowanie prowadzi się jak w przykładzie I z tym że do reakcji dodaje się 1 mol (196 g 50-procentowego roztworu wodnego) kwasu siarkowego jako katalizatora zamiast 2 moli. Otrzymuje się dwuaminę z wydajnością 84,5%.

**Przykład V.** 226 g (2 mole) kaprolaktamu miesza się z 100 g 98-procentowego kwasu siarkowego (1 mol), po czym ogrzewa się do temperatury 200°C utrzymując w tej temperaturze przez 30 minut. Następnie dodaje się 62 g (1 mol) glikolu etylenowego i utrzymuje tę temperaturę w atmosferze gazu obojętnego. Po upływie 120 minut w temperaturze 200°C mieszaninę reakcyjną ochładza się, zobojętnia 50-procentowym roztworem wodnym wodorotlenku sodowego do pH 7,5, usuwa się wodę przez destylację azeotropową z toluenem. Produkt reakcji ekstrahuje się metanolem, po czym po odsączeniu oddestylowuje się części lotne otrzymując 256 g miodopłynnego produktu o barwie żółto-brunatnej, rozpuszczalnego w wodzie i alkoholu, zawierającego 7,76% azotu i 0,0014 gramorównoważników azotu aminowego/g. Skład ten odpowiada wzorowi ogólnemu 1 przy  $R = -CH_2CH_2-$ ;  $n=2$ ;  $m=0$ ;  $k=12$ ;  $p_1=p_2=4$  oraz wzorowi szczegółowemu 3. Wydajność reakcji z tych warunkach maleje za zmniejszeniem ilości kwasu siarkowego i wynosi dla różnych ilości kwasu siarkowego odpowiednio:

Ilość stężonego $H_2SO_4$ moli/mol glikolu	0,01	0,02	0,04	0,16	0,48	1,10	2,00
Wydajność reakcji % teoret.	2,9	5,5	10,5	21,4	47,6	85	98

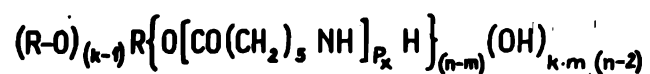
Wydajność reakcji nie zależy od stężenia kwasu w granicach 50–98% natomiast w stężonym  $H_2SO_4$  uzyskuje się produkt reakcji o ciemniejszym zabarwieniu.

#### Zastrzeżenia patentowe

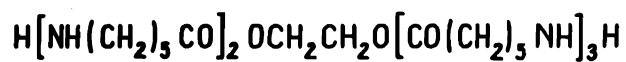
1. Sposób wytwarzania amin alifatycznych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza n-wartościową resztę użytego do reakcji alkoholu wielowodorotlenowego  $R OH_n$ ; n oznacza ilość grup hydroksylowych w alkoholu wielowodorotlenowym przy czym n jest większe niż 1; m oznacza ilość nieprzereagowanych grup hydroksylowych w cząsteczce alkoholu wielowodorotlenowego przy  $k=1$  lub przeciętną ilość nieprzereagowanych grup hydroksylowych w cząsteczkach alkoholu wielowodorotlenowego przy  $k > 1$ ; k oznacza stopień polikondensacji alkoholu wielowodorotlenowego przy czym k jest większe lub równe 1;  $P_x$  oznacza ilość cząsteczek kaprolaktamu przyłączonego do jednej grupy hydroksylowej, taką samą lub różną dla różnych grup hydroksylowych, przy czym  $P_x$  jest większe lub równe 1 a X oznacza liczbę całkowitą, różną dla różnych  $P_x$ , przy czym x zawiera się w granicach  $n-m \geq x \geq 1$ , z n a m i e n n y t y m, że prowadzi się reakcję co najmniej 2 moli kaprolaktamu z 1 molem alkoholu wielowodorotlenowego w temperaturze 20–250°C, korzystnie 100–200°C, wobec kwasu lub kwasów o stałej dysocjacji nie mniejszej niż  $10^{-5}$ , korzystnie kwasu siarkowego w ilości 48–90% wagowych w stosunku do kaprolaktamu, po czym po zobojętnieniu zasadą mieszaniny reakcyjnej uwolnioną aminę wyodrębnia się przez ekstrakcję lub innymi znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przed wprowadzeniem alkoholu wielowodorotlenowego do mieszaniny reakcyjnej, kaprolaktam ogrzewa się uprzednio z kwasem, korzystnie siarkowym do temperatury 80–240°C, korzystnie 100–200°C i utrzymuje się w tej temperaturze przez 0,1–120 minut, korzystnie 1–30 minut.

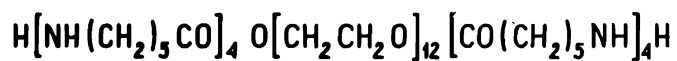
3. Sposób według zastrz. 1 z n a m i e n n y t y m, że zobojętnianie przeprowadzasię przy użyciu zasady o stałej dysocjacji nie mniejszej niż  $10^{-4}$ , korzystnie tlenków lub wodorotlenków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3