

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 109 341

PATENTU TYMCZASOWEGO

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.04.78 (P. 205916)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C08G 69/02

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1981

Twórcy wynalazku: Mirosław Włodarczyk, Edward Witek, Michał Janisz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania żywic poliamidoaminowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic poliamidoaminowych z mieszaniny kwasów dwukarboksylowych i ich estrów, powstałej jako produkt uboczny w procesie utleniania cykloheksanu, oraz z poliamin i kaprolaktamu.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 82826 sposób wytwarzania żywic poliaminoamidowych, który polega na kondensacji poliamin z mieszaniną estrów, powstałą jako produkt uboczny w procesie utleniania cykloalkanów, w ilości 1 równoważnik grupy kwasowej wyjściowego substratu na co najmniej 2–8 grup aminowych. Kondensację tę prowadzi się w temperaturze 100–200°C w czasie 1–6 godzin, przy czym nadmiar poliaminy oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Znany jest sposób wytwarzania żywic poliaminoamidowych drogą kondensacji mieszaniny estrów i kwasów dwukarboksylowych, pochodzących z utleniania cykloheksanu z poliaminami, przy czym substrat dozowany jest w takiej ilości by na 1 równoważnik grupy karboksylowej substratu wyjściowego przypadało mniej niż 2 grupy aminowe poliaminy. Kondensację prowadzi się w temperaturze 100–160°C w czasie 1–6 godzin oddestylowując produkty lotne.

Sposób wytwarzania żywic poliamidoaminowych według wynalazku polega na tym, że mieszaninę kwasów dwukarboksylowych i ich estrów, stanowiącą produkt odpadowy z procesu utleniania cykloheksanu, zawierającą głównie kwas hydroksykapronowy i jego oligomery o łącznej ilości 40% kwasy dwukarboksylowe w ilości 40% zawierające w cząsteczce 4–6 atomów węgla, w tym głównie kwas adypinowy, oraz produkty nietolne z parą wodną w ilości 20% miesza się z laktamem, korzystnie z kaprolaktamem i ogrzewa się do temperatury 150–200°C w atmosferze gazu ochronnego, korzystnie azotu, a następnie dodaje się stopniowo poliaminę zawierającą dwie pierwszorzędowe grupy i co najmniej jedną drugorzędową grupę aminową, korzystnie polietylenopoliaminę i prowadzi reakcję kondensacji pod normalnym ciśnieniem w temperaturze 150–200°C w czasie 1–6 godzin.

Sposób według wynalazku zachodzi również, jeżeli mieszaninę kwasów i estrów miesza się z laktamem i poliaminą, a następnie ogrzewa się do temperatury 150–200°C w atmosferze gazu ochronnego i w tych

warunkach prowadzi kondensację w ciągu 1–6 godzin.

Sposób wytwarzania żywicy poliamidoaminowych według wynalazku zachodzi również w przypadku zmieszania mieszaniny kwasów i estrów z laktamem i ogrzaniu do temperatury 150–200°C w atmosferze gazu ochronnego oraz przeprowadzeniu w tej temperaturze hydrolizy laktamu w czasie 0,5–2 godzin. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się stopniowo poliaminę i prowadzi kondensację pod normalnym ciśnieniem w czasie 1–6 godzin.

W sposobie według wynalazku na 1 mol grup karboksylowych i estrowych stosuje się 0,25–5,0 moli laktamu oraz 0,5–5,0 moli poliaminy.

Wprowadzenie w sposób według wynalazku do żywicy amidoaminowej laktamu, szczególnie kaprolaktamu, zezwoliło na zmniejszenie udziału kosztownej poliaminy. Dalszą korzyścią wynikającą pośrednio z wprowadzenia laktamu do syntezy żywicy jest lepsze związanie poliaminy z substratem kwasowym, a tym samym uniknięcie oddestylowania jej nadmiaru.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku kwaśnej hydrolizy laktamu powoduje powstanie kwasu ϵ -aminokapronowego, zmieniającego proporcje grup aminowych i karboksylowych w mieszaninie poddawanej kondensacji i otrzymanie żywicy poliamidoaminowej o mniejszej zawartości grup aminowych, czyli mniejszej liczbie aminowej i o większej zawartości grup amidowych. W efekcie przeprowadzonej hydrolizy laktamu zostaje zwiększony stopień jego przereagowania w reakcji kondensacji.

Żywice poliamidoaminowe, otrzymane sposobem według wynalazku, są produktami o konsystencji gęstopłynnej, ciemnobrązowej cieczy. W zależności od stosunku molowego grup karboksylowych i estrowych w mieszaninie kwasów dwukarboksylowych i ich estrów do pierwszorzędowych grup aminowych i do laktamu, który to stosunek może się zmieniać w szerokim zakresie od niedomiaru substratów aminowych i laktamowych do ich nawet dziesięciokrotnego nadmiaru w stosunku do grup karboksylowych i estrowych, uzyskuje się żywice o szerokim zakresie liczb aminowych 30–400 mg KOH na 1 g żywicy.

Niżej podane przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. 30 g mieszaniny kwasów dwukarboksylowych i ich estrów o zawartości grup karboksylowych i estrowych $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/g i 16,9 g kaprolaktamu, oznaczonego symbolem KL, umieszczono w reaktorze i ogrzewano do temperatury 150°C, a następnie intensywnie mieszając wkraplano 15,4 g dwuetylenotrójaminy. Polikondensację substratów o stosunku molowym $[\text{COOH} + \text{COOR}] : [\text{NH}_2] : [\text{KL}] = 1 : 10 : 5$ prowadzono w temperaturze 160°C w czasie 4 godzin pod normalnym ciśnieniem w atmosferze azotu. Oddestylowano 2 g produktów lotnych. Otrzymano żywicę stałą o ciemnobrązowej barwie, rozpuszczalną w wodzie i w alkoholu. Masa cząsteczkowa żywicy rozpuszczonej w izopropanolu wynosiła 740, liczba aminowa LA = 350, liczba kwasowa LK = 6,2.

Przykład II. 2270 g mieszaniny kwasów dwukarboksylowych i ich estrów jak w przykładzie I, 1170 g dwuetylenotrójaminy i 1284 g kaprolaktamu zmieszano w reaktorze. Mieszaninę o składzie molowym $[\text{COOH} + \text{COOR}] : [\text{NH}_2] : [\text{KL}] = 1 : 5 : 5$ ogrzewano w czasie 1 godziny w atmosferze azotu pod ciśnieniem atmosferycznym do temperatury 150°C. Reakcję prowadzono w tych warunkach jeszcze przez 5 godzin oddestylowując 200 g produktów lotnych. Otrzymano żywicę gęstopłynną o ciemnobrązowym zabarwieniu. Liczba aminowa żywicy amidoaminowej LA = 310 liczba karboksylowa LK = 11,2.

Przykład III. 114,5 kg mieszaniny kwasów dwukarboksylowych i ich estrów o zawartości grup estrowych i karboksylowych $3,56 \cdot 10^{-3}$ mol/g załadowano do reaktora, następnie dodano 11,5 kg kaprolaktamu i mieszaninę ogrzewano w temperaturze 160–170°C w atmosferze azotu pod chłodnicą zwrotną. Hydrolizę kaprolaktamu prowadzono w tych warunkach przez 1,5 godziny. Następnie w czasie 20 minut wkropiono 10,5 kg dwuetylenotrójaminy. Stosunek molowy reagentów był następujący: $[\text{COOH} + \text{COOR}] : [\text{NH}_2] : [\text{KL}] = 4 : 2 : 1$. Polikondensację prowadzono jeszcze w czasie 2 godzin w temperaturze 160°C. Otrzymano ciemnobrązową, gęstopłynną żywicę, rozpuszczalną w wodzie i alkoholu, o liczbie aminowej LA = 128 i karboksylowej LK = 33,5.

Przykład IV. 114,5 kg mieszaniny kwasów dwukarboksylowych i ich estrów oraz 11,5 kg kaprolaktamu poddano reakcji hydrolizy jak w przykładzie III. Następnie wkropiono 14,9 kg trójetylenoczteroaminy i dalej polikondensację prowadzono jak w przykładzie III. Otrzymano jasnobrązową, gęstopłynną żywicę o liczbie aminowej LA = 142 i karboksylowej LK = 28,7, rozpuszczalną w wodzie i alkoholu.

Żywice poliamidoaminowe, otrzymane sposobem według wynalazku, mogą stanowić składnik kompozycji z żywicą fenolowo-formaldehydową, poprawiający twardość i wytrzymałość na ścieranie. Żywice poliamidoaminowe o większej liczbie aminowej można stosować do utwardzania żywicy epoksydowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywicy poliamidoaminowych z mieszaniny kwasów dwukarboksylowych i ich estrów, otrzymanej jako produkt uboczny w procesie utleniania cykloheksanu, zawierającej głównie kwas

hydroksykapronowy i jego oligomery o łącznej ilości 40%, kwasy karboksylowe w ilości 40% zawierające w cząsteczce 4–6 atomów węgla, w tym głównie kwas adypinowy, oraz produkt nielotne z parą wodną w ilości 20% i poliamin zawierających dwie pierwszorzędowe i co najmniej jedną drugorzędową grupę aminową, drogą ogrzewania i kondensacji w atmosferze gazu ochronnego w temperaturze 150–200°C w czasie 1–6 godzin, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę kwasów i estrów miesza się z laktanem po ogrzaniu do temperatury 150–200° a następnie wprowadza się stopniowo poliaminę i prowadzi reakcję kondensacji, przy czym na 1 mol grup karboksylowych i estrowych stosuje się 0,5–5,0 moli laktamu oraz 0,5–5,0 moli poliaminy.

2. Sposób wytwarzania żywic poliamidoaminowych z mieszaniny kwasów dwukarboksylowych i ich estrów otrzymanej jako produkt uboczny w procesie utleniania cykloheksanu, zawierającej głównie kwas hydroksykapronowy i jego oligomery o łącznej ilości 40%, kwasy dwukarboksylowe w ilości 40% zawierające w cząsteczce 4–6 atomów węgla w tym głównie kwas adypinowy, oraz produkty nielotne w ilości 20% i poliamin zawierających dwie pierwszorzędowe i co najmniej jedną drugorzędową grupę aminową, drogą ogrzewania i kondensacji w atmosferze gazu ochronnego w temperaturze 150–200°C w czasie 1–6 godzin, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę kwasów i estrów miesza się z laktamem i poliaminą, a następnie ogrzewa się do temperatury 150–200°C i poddaje się reakcji kondensacji przy czym na 1 mol grup karboksylowych i estrowych stosuje się 0,5–5,0 moli laktamu oraz 0,5–5,0 moli poliaminy.

3. Sposób wytwarzania żywic poliamidoaminowych z mieszaniny kwasów dwukarboksylowych i ich estrów, otrzymanej jako produkt uboczny w procesie utleniania cykloheksanu i poliamin, zawierającej głównie kwas hydroksykapronowy i jego oligomery o łącznej ilości 40% kwasy dwukarboksylowe w ilości 40% zawierające w cząsteczce 4–6 atomów węgla, w tym głównie kwas adypinowy, oraz produkty nielotne z parą wodną w ilości 20%, i poliamin zawierających dwie pierwszorzędowe i co najmniej jedną drugorzędową grupę aminową, drogą ogrzewania i kondensacji w atmosferze gazu ochronnego w temperaturze 150–200°C w czasie 1–6 godzin, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę kwasów i estrów oraz laktamu ogrzewa się do temperatury 150–200°C, przy czym laktam poddaje się w tej temperaturze hydrolizie w czasie 0,5–2,0 godzin, a następnie wprowadza się stopniowo poliaminę i poddaje reakcji kondensacji, przy czym na 1 mol grup karboksylowych i estrowych stosuje się 0,5–5,0 laktamu oraz 0,5–5,0 moli poliaminy.