

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

73 005

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.01.1971 (P. 145908)

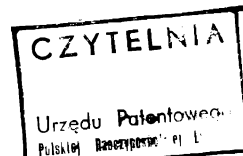
Pierwszeństwo: 31.01.1970 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1974

Kl. 39b⁵,20/20

MKP C08g 20/20



Twórca wynalazku: Erich Behr

Uprawniony z patentu tymczasowego: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft,
Troisdorf (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania poliamidów zawierających wolne grupy karboksylowe

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliamidów zawierających wolne grupy karboksylowe.

Poliamidy wykazujące wysoką wytrzymałość cieplną i odporność na utlenianie dotychczas otrzymywano, poddając zwłaszcza aromatyczne dwubezwodniki kwasów czterokarboksylowych kondensacji z dwuaminami aromatycznymi.

Wadę tych produktów stanowi uciążliwe ich przetwarzanie, bowiem poliamidy wykazujące wyższą wytrzymałość cieplną są nietopliwe i nierozpuszczalne w większości znanych rozpuszczalników. Z tego powodu należy je w etapie prekondensacji przetwarzać w postaci rozpuszczalnych prepolimerów, przykładowo odlewając z roztworów ich folie, a następnie otrzymane w tym stanie produkty utwardzać, to znaczy cykliczować, poddając je działaniu ciepła i odczynników chemicznych.

Własności produktów poliamidowych, otrzymanych po utwardzeniu prepolimeru stanowiącego kwasy poliamidokarboksylowe, są w znacznym stopniu zależne od własności kwasów poliamidokarboksylowych. Te ostatnie, z zachowaniem ich powtarzalnych własności, a zwłaszcza roztwory ich o jednakowej lepkości, można wytwarzać znanymi sposobami tylko pod warunkiem wysokich nakładów technicznych.

W ujawnionym przed wyłożeniem opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1420706 zaproponowano niżej omówione trzy metody pro-

2

wadzenia procesu wytwarzania kwasów poliamidokarboksylowych. Metoda pierwsza polega na przemieszaniu suchych, stałych składników reakcji (dwuaminy z dwubezwodnikiem kwasu czterokarboksylowego) i porcjowanym zadawaniu tej mieszaniny organicznym rozpuszczalnikiem polarnym w warunkach energicznego mieszania. Metoda druga polega na rozpuszczeniu dwuaminy w rozpuszczalniku polarnym i dodawaniu dwubezwodnika w postaci substancji stałej. Metoda trzecia polega na kolejno przemienным dozowanym wprowadzaniu do rozpuszczalnika stałej dwuaminy i stałego bezwodnika.

Wszystkie te sposoby nie prowadzą do otrzymania technicznego produktu o założonych własnościach, ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna i wykazuje skłonność do samoprzyspieszania, gdy tymczasem dopuszcza się by temperatura mieszaniny reakcyjnej nieznacznie tylko przekraczała temperaturę pokojową. Dodatkowo należy mieszaninę tę energicznie mieszać w celu jej ujednolodnienia, a np. w drugiej i trzeciej metodzie omawianego wyżej procesu opisanego w ujawnionym przed wyłożeniem opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1420706, podczas postępującej reakcji sama mieszanina reakcyjna jest mimo nieekonomicznie wielkiego rozcieńczenia tak lepka, że końcowe z wprowadzanych porcji substancji stałych już nie rozpuszczają się i tym samym nie biorą udziału w reakcji. Natomiast w omawianej poprzed-

nio pierwszej metodzie tego procesu nie jest możliwe ani tak intensywne odprowadzanie ciepła reakcji, ani tak energiczne mieszanie mieszaniny reakcyjnej, aby można było uniknąć niepożądanego wzrostu temperatury reakcji.

Z tych powodów za pomocą dotychczas znanych sposobów nie jest możliwe wytwarzanie roztworów kwasów poliamidokarboksylowych o powtarzalnej lepkości, która wymagana jest w roztworach przeznaczonych do wytwarzania błon i folii metodą wylewania. Nieznaczne przedawkowywanie dwuaminy lub dwubezwodnika również nie prowadzi do celu, ponieważ wtedy otrzymuje się produkty nietrwałe cieplnie.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie poliamidów zawierających wolne grupy karboksylowe poliamidów i powtarzający się człon o wzorze 1, w którym znak $\rightarrow$ wskazuje na możliwość wystąpienia odmian izomerycznych, R oznacza czterowartościowy rodnik jedno- lub wielocykliczny lub aromatyczno-alifatyczny lub rodnik alifatyczny zawierający co najmniej dwa atomy węgla, przy czym jeden atom węgla rodnika czterowartościowego jest związany co najwyżej z dwiema grupami karbonyłowymi dwubezwodnika, a R' oznacza dwuwartościowy, zawierający co najmniej dwa atomy węgla, rodnik wiążący poprzez swe oddzielne atomy węgla obie grupy aminowe.

Sposób według wynalazku polega na tym, że co najmniej jedną dwuaminę o ogólnym wzorze $H_2N-R-NH_2$ poddaje się poliaddycji w stosunku praktycznie równomolowym z co najmniej jednym dwubezwodnikiem kwasu czterokarboksylowego o ogólnym wzorze 2, w których to wzorach R i R' mają wyżej podane znaczenie, w temperaturze poniżej 60°C w praktycznym bezwodnym środowisku polarnego rozpuszczalnika organicznego, którego grupy funkcyjne nie reagują ani z dwuaminą ani z dwubezwodnikiem w stopniu wyższym niż reagujące ze sobą substraty, przy czym cechą tego sposobu jest to, że najpierw w niepolarnym rozpuszczalniku organicznym dokładnie rozprasza się substraty, otrzymując ich zawiesinę, a następnie energicznie mieszając, co pozwala na odpowiednie odprowadzenie ciepła reakcji, do zawiesiny tej powoli w sposób ciągły lub porcjami wprowadza się polarny rozpuszczalnik organiczny.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala na uniknięcie omówionych poprzednio niedogodności znanych sposobów. Podczas energicznego i długotrwałego mieszania można łatwo odprowadzić ciepło reakcji, a nadto reakcję w całej objętości szarży można równomiernie regulować. W wyniku otrzymuje się odtwarzalny ujednorodniony polimer.

W sposobie według wynalazku, nawet bez doprowadzenia ilości reagentów do stosunku równomolowego, otrzymuje się produkty odporne na działanie ciepła, których wartość lepkości zredukowanej utrzymuje się w odpowiednich, założonych granicach 1—5, korzystnie w granicach 2—3. W sposobie tym, mimo niestosowania znanych substancji pomocniczych, takich jak regulatory wzrostu łańcucha, np. bezwodnik ftalowy, nie zachodzi ani niedopolimeryzowanie ani nadpolimeryzowanie produktu.

Jako polarne rozpuszczalniki organiczne stosuje

się znane protonofobowe rozpuszczalniki bezwodne, takie, jak N-dwualkilowane amidy niższych kwasów, korzystnie kwasów karboksylowych zawierających 1—3 atomów węgla, np. dwumetyloformamid, dwumetyloformamid i dwumetyloacetamid. Można też stosować sulfotlenek metylowy, sulfon metylowy, sulfon czterometylenowy, pirydynę lub N-metylopirolidon-2.

Jako dyspergatory stosuje się zwłaszcza niepolarne, bezwodne rozpuszczalniki organiczne, korzystnie alifatyczne i aromatyczne węglowodory, takie jak frakcje benzyn, cykloheksan, benzen, toluen, ksylen, dziesięciowodoronaftalen i czterowodoronaftalen. Zasadniczo można też stosować tu wszystkie te rozpuszczalniki, które z bezwodnikiem kwasu czterokarboksylowego nie tworzą kompleksów o nazwie charge-transfer (porównaj H. S. Kolesnikov i inni, *Vysokomolekulyarnye Soedinenija* 10 (1968) seria A, Nr 7, strony 1511—1517).

Ilość polarnego rozpuszczalnika w mieszaninie reakcyjnej powinna być utrzymywana w granicach 70—99% wagowych w stosunku do otrzymywanego kwasu poliamidokarboksylowego, to znaczy stężenie otrzymywanego roztworu powinno być utrzymywane w granicach 1—30% wagowych, korzystnie 5—15% wagowych, kwasu poliamidokarboksylowego. Ilość ta jest zależna od wielkości szarży, intensywności odprowadzania ciepła reakcji, założonej lepkości roztworu i od ilości dyspergatora. Ilość dyspergatora tylko nieznacznie jest uzależniona od wielkości szarży, natomiast zależy bardziej od założonej lepkości roztworu i od mieszalności dyspergatora z roztworem polimeru. Zakładając, że dla różnych zastosowań roztwór kwasu poliamidokarboksylowego powinien wykazywać optymalną lepkość zredukowaną o wartości w granicach 2—3, korzystny okazuje się dodatek 5—60% objętościowych, zwłaszcza zaś 20—40% objętościowych dyspergatora w stosunku do całkowitej objętości roztworu, jeśli zawartość substancji stałej w roztworze wynosi około 10% wagowych.

Ścisłe określenie optymalnych ilości dyspergatora jest zależne jeszcze od różnych innych czynników, przykładowo od działania mieszczała, intensywności odprowadzania ciepła reakcji, stężenia roztworu i innych. Muszą one być określane każdorazowo dla nowego układu probierczego.

Ponadto ilość dyspergatora należy dobrać tak, aby po zakończeniu reakcji tworzył on z rozpuszczalnikiem polarnym roztwór jednorodny. Niedopuszczalne jest rozwarstwianie się mieszaniny reakcyjnej. Ogólnie w przypadku stosowania jako dyspergatorów znanych rozpuszczalników niepolarnych, ostatni warunek zostaje spełniony wtedy, gdy zawartość dyspergatora w mieszaninie reakcyjnej jest mniejsza niż zawartość rozpuszczalnika polarnego.

Zasadniczą cechą sposobu według wynalazku jest to, że stosowany jako dyspergator niepolarny rozpuszczalnik organiczny, który z reguły jest nierozpuszczalnikiem względem powstającego kwasu poliamidokarboksylowego, jest do środowiska wprowadzany przed właściwą reakcją i nie służy jako środek wywołujący wytrącanie produktu, co oznacza, że właśnie dyspergator w obecności protonofo-

bowego rozpuszczalnika polarnego nie powinien, zależnie od zawartości substancji stałej kwasu poliamidokarboksylowego, powodować strącania polimeru.

Następną cechą wyróżniającą sposób według wynalazku w porównaniu z dotychczasowym stanem techniki jest to, że dyspergator stosuje się nie w postaci mieszaniny z polarnym rozpuszczalnikiem, lecz dodaje się go do substancji stałych jeszcze przed reakcją, otrzymując zawiesinę, która w zależności od dodanej ilości dyspergatora może stanowić zawiesinę o konsystencji breji lub bardzo rozcieńczoną, przy czym składniki reakcji są w niej dokładnie i równomiernie rozproszone. Do tej wstępnie sporządzonej zawiesiny następnie wprowadza się porcjami protonofobowy rozpuszczalnik, który reaguje głównie z bezwodnikiem z wydzieleniem ciepła, tworząc kompleks o nazwie charge-transfer. Inną cechą sposobu według wynalazku jest odpowiednia szybkość reakcji, która zwłaszcza w procesie wielkoszarżowym stanowi cenną zaletę tego sposobu w porównaniu ze znanymi dotychczas sposobami.

Omawiane różnice mają znaczenie zasadnicze, co wyjaśniono w przykładach porównawczych.

Stosowany jako reagent bezwodnik kwasu czterokarboksylowego, stanowi związek o wzorze 2, w którym R oznacza czterowartościowy rodnik, składający się z grup aromatycznych, alifatycznych lub cykloalifatycznych. Rodnik aromatyczny oraz inne ugrupowania występujące zamiast rodnika aromatycznego, mogą być podstawione dowolnymi podstawnikami, a nadto ugrupowania te mogą zawierać również heteroatomy, takie jak atom azotu, tlenu lub siarki.

Przykładem bezwodnika kwasu karboksylowego o wzorze 2, w którym R oznacza rodnik aromatyczny, jest bezwodnik piromelitowy, dwubezwodnik kwasu naftalenoczwierokarboksylowego-2,3,6,7, dwubezwodnik kwasu naftalenoczwierokarboksylowego-1,2,5,6, dwubezwodnik kwasu fenantrenoczwierokarboksylowego-1,8,9,10, dwubezwodnik kwasu 2,6- lub 2,7-dwuchloronaftalenoczwierokarboksylowego i dwubezwodnik kwasu dwufenyloczwierokarboksylowego-2,2',3,3'.

Przykładem bezwodnika kwasu czterokarboksylowego zawierającego rodnik alifatyczny jest dwubezwodnik kwasu etylenoczwierokarboksylowego, a przykładem bezwodnika zawierającego mieszany rodnik alifatyczno-aromatyczny jest dwubezwodnik 2,2-bis-(3,4-dwukarboksyfenilo)-propanu oraz jego pochodne zawierające heteroatomy, np. dwubezwodnik eteru dwu-(3,4-dwukarboksyfenylowego) i dwubezwodnik sulfonu dwu-(3,4-dwukarboksyfenylowego).

Przykładem dwubezwodnika cykloalifatycznego jest dwubezwodnik kwasu dziesięciowodoronaftalenoczwierokarboksylowego-1,4,5,8 i dwubezwodnik kwasu cyklopentanoczwierokarboksylowego-1,2,3,4.

Stosowana jako drugi reagent dwuamina stanowi związek o ogólnym wzorze $H_2N-R'-NH_2$, w którym R' oznacza dwuwartościowy rodnik składający się z grup aromatycznych, alifatycznych, cykloalifatycznych, które w rodniku ewentualnie mogą występować wzajemnie połączone. Grupy te mogą być

podstawione, a także mogą zawierać heteroatomy. Korzystnie stosuje się dwuaminy aromatyczne, a zwłaszcza takie dwuaminy, w których R' oznacza rodnik zawierający co najmniej 6 atomów węgla.

Przykładem takich dwuamin są m- i p- fenylenodwuamina, 4,4'-dwuaminodwufenylometan, 4,4'-dwuaminodwufenylopropan, 4,4'-dwuaminodwufenylosulfon, 4,4'-dwuaminodwufenyloeter, benzydyna, m- i p-ksylilenodwuamina, 1,5-dwuaminonaftalen, sześciometylenodwuamina i jej homologi oraz ich alkilo- i alkoksy-podstawione produkty, 1,4-dwuaminocykloheksan lub piperazyna, oraz mieszaniny tych związków.

Reagenty stosuje się korzystnie w równomolowych ilościach wtedy, gdy zależy na otrzymaniu kwasu poliamidokarboksylowego o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Nieznaczny nadmiar każdego z obu reagentów w granicach do 5% wagowych, pozwala jednak również na otrzymanie polimeru o wystarczająco wysokim ciężarze cząsteczkowym.

Obróbkę wykończającą i przetwórstwo kwasów poliamidokarboksylowych prowadzi się znanymi, często opisywanymi sposobami, które nie stanowią przedmiotu wynalazku.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej specyfikę sposobu według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 4,00 g (0,02 mola) dwuaminodwufenyloeteru i 4,36 g (0,02 mola) dwubezwodnika piromelitowego miesza się, zadaje 22,5 g ksylenu, a następnie energicznie mieszając wkrapla w ciągu 10 minut 52,5 g dwumetyloformamidu, przy czym temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się w granicach temperatury 20—22°C. Po następnych 20 minutach mieszania, wartość lepkości zredukowanej (0,5% roztworu w dwumetyloformamidzie) jest równa 2,6.

Przykład II. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I. Wartość lepkości zredukowanej otrzymanego produktu jest równa 2,8, co dowodzi, że sposób według przykładu I umożliwia odtwarzanie jednakowego produktu.

Przykład III. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I. Wartość lepkości zredukowanej otrzymanego produktu jest równa 2,6, co dowodzi, że sposób według przykładu I umożliwia odtwarzanie jednakowego produktu.

Przykład IV. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I. Wartość lepkości zredukowanej otrzymanego produktu jest równa 2,9, co dowodzi, że sposób według przykładu I umożliwia odtwarzanie jednakowego produktu.

Przykład V. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I. Wartość lepkości zredukowanej otrzymanego produktu jest równa 2,7, co dowodzi, że sposób według przykładu I umożliwia odtwarzanie jednakowego produktu.

Przykład VI. (Przykład porównawczy). Identyczne jak w przykładzie I ilości dwuaminodwufenyloeteru i bezwodnika piromelitowego w postaci stałych substancji miesza się i energicznie mieszając wkrapla 75 g dwumetyloformamidu. Mimo energicznego mieszania i chłodzenia nie udaje się utrzymać temperatury reakcji w granicach podanych w przykładzie I. Otrzymuje się ciągliwą, gumo-

watą masę, która podczas dalszego rozcieńczania rozpuszcza się bardzo trudno i niezupełnie. Wartość lepkości zredukowanej rozpuszczalnej części polimeru jest równa 1,2.

Przykład VII. (Przykład porównawczy).

a) Poprzednio podaną ilość dwuaminodwufenyloeteru wprowadza się do 75 g dwumetyloformamidu i energicznie mieszając i chłodząc dodaje się porcjami poprzednio podaną ilość bezwodnika piromelitowego. Reakcję prowadzi się w ciągu 60 minut. Wartość lepkości zredukowanej jest równa 3,5.

b) Postępuje się identycznie jak w przykładzie VII a). Otrzymuje się jednak produkt o lepkości zredukowanej równej 1,8.

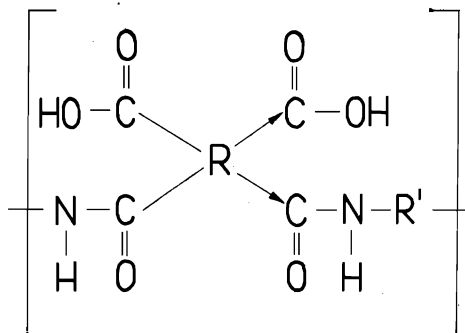
c) Postępuje się identycznie jak w przykładzie VII a). Otrzymuje się jednak produkt o lepkości zredukowanej równej 11,2.

Przykłady porównawcze VI, VII a)—c) i VIII dowodzą, że znane sposoby wytwarzania nie umożliwiają odtwarzania produktu o jednakowych właściwościach.

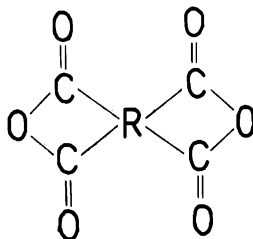
Przykład VIII. Do 75 g dwumetyloformamidu, mieszając i chłodząc wprowadza się kolejno małymi porcjami na zmianę dwuaminodwufenyloeter i bezwodnik piromelitowy, których ilości podano poprzednio. Reakcję prowadzi się w ciągu 90 minut. Wartość lepkości zredukowanej jest równa 1,1.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliamidów zawierających wolne grupy karboksylowe i powtarzający się człon o wzorze 1, w którym znak $\rightarrow$ wskazuje na możliwość wystąpienia odmian izomerycznych, R oznacza czterowartościowy rodnik jedno- lub wielocykliczny lub aromatycznoalifatyczny lub rodnik alifatyczny zawierający co najmniej dwa atomy węgla, przy czym jeden atom węgla rodnika czterowartościowego jest związany z co najwyżej dwiema grupami karbonyłowymi dwubezwodnika, a R' oznacza dwuwartościowy, zawierający co najmniej dwa atomy węgla, rodnik wiążący poprzez swe oddzielne atomy węgla obie grupy aminowe, na drodze poliaddycji co najmniej jednej dwuaminy o ogólnym wzorze $H_2N-R'-NH_2$ w stosunku praktycznie równomolowym, z co najmniej jednym dwubezwodnikiem kwasu czterokarboksylowego o ogólnym wzorze 2, w których to wzorach R i R' mają wyżej podane znaczenie, w temperaturze poniżej $60^\circ C$ w praktycznie bezwodnym środowisku polarnego rozpuszczalnika organicznego, którego grupy funkcyjne nie reagują ani z dwuaminą ani z dwubezwodnikiem w stopniu wyższym niż reagujące ze sobą substraty, **znamienny tym**, że najpierw w niepolarnym rozpuszczalniku organicznym dokładnie rozprasza się substraty, otrzymując ich zawiesinę, a następnie energicznie mieszając do zawiesiny tej powoli w sposób ciągły lub porcjami wprowadza się polarny rozpuszczalnik organiczny.



Wzór 1



Wzór 2