

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70466

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵, 17/14

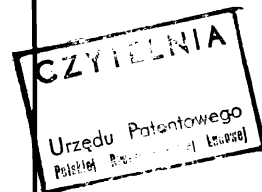
Zgłoszono: 19.02.1970 (P. 138 891)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 17/14

Zgłoszenie ogłoszono: 31.10.1972

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1974



Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Ryszard Ostrysz, Anna Malinowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania poliestroimidów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliestroimidów przez polikondensację hydroksykwasów z glikolem, z tereftalanem dwumetylowym lub politereftalanem etylenu oraz z gliceryną, trójmetyloloetanem lub trójmetylolopropanem.

Poliestroimidy przeznaczone głównie do wytwarzania powłok o wysokiej odporności termicznej na powierzchniach metali wytwarza się znanymi sposobami przez polikondensację aromatycznych kwasów dwukarboksylowych lub ich pochodnych funkcyjnych, na przykład estrów, z glikolami i alkoholami trójwodorotlenowymi oraz zawierających pięcioczłonowy pierścień imidowy aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, hydroksykwasów aromatycznych lub glikoli, przy czym wymienione związki zawierające pięcioczłonowe pierścień imidowy tworzą się ze składników wyjściowych w mieszaninie reakcyjnej podczas polikondensacji lub są dodawane w postaci uprzednio otrzymanych produktów. Jako składniki wyjściowe do wytwarzania związków, zawierających pięcioczłonowy pierścień imidowy, stosowanych w znanych sposobach wytwarzania poliestroimidów, stosuje się co najmniej trójfunkcyjne związki aromatyczne z pięcioczłonowymi pierścieniami bezwodnikowymi, a mianowicie bezwodnik piromelitowy, bezwodnik trójmelitowy, dwubezwodniki kwasów naftaleno- i czterokarboksylowych i dwubezwodniki aromatycznych kwasów czterokarboksylowych z dwoma pierścieniami benzenowymi w cząsteczce, oraz co najmniej dwufunkcyjne związki alifatyczne i aromatyczne, zawierające w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową, na przykład dwuaminy, jak etylenodwuamina, butylenodwuamina, sześciometylenodwuamina, dziewięćmetylenodwuamina, benzydyna, dwuaminodwufenylo- i metan, dwuaminobenzofenon, dwuaminodwufenylosulfon, fenylenodwuaminy, toluilenodwuaminy, ksylilenodwuaminy, 4,4'-dwuaminodwucykloheksylometan, wieloaminy, jak żywice anilinowo-formaldehadowe, aminokwasy, jak kwas aminooctowy, aminopropionowy, aminokapronowy i p-aminobenzeoesowy, oraz alkoholoaminy, jak etanoloamina, propanoloaminy i dwumetyloetanoloamina. Jako przykład znanego sposobu wytwarzania poliestroimidów można wymienić polikondensację mieszaniny składającej się z tereftalanu dwumetylowego, glikolu etylenowego, trójmetylolopropanu, bezwodnika trójmelitowego i p,p'-dwuaminodwufenylo- i metanu. W poliestroimidach wytwarzanych znanymi sposobami pierścień imidowy jest skondensowany z pierścieniem aromatycznym.

Jeżeli związek z pierścieniem imidowym jest hydroksykwasem, to w znanych sposobach jest to hydroksykwas aromatyczny, w którym pierścień imidowy jest skondensowany z pierścieniem aromatycznym. Jako

przykład można podać hydrokwas uzyskany przez reakcję bezwodnika trójmelitowego z etanolaminą z zamknięciem pierścienia imidowego.

Znane sposoby wytwarzania poliestroimidów o dużej zawartości pierścieni aromatycznych mają tę wadę, że uzyskuje się produkty o wysokiej temperaturze topnienia, co utrudnia mieszanie i spust produktu reaktora, a poza tym — trudnorozpuszczalne w pospolitych rozpuszczalnikach i mieszaninach rozpuszczalników o dużej zawartości tanich rozcieńczalników.

Obecnie stwierdzono, że poliestroimidy o niezbyt wysokiej temperaturze topnienia i o zwiększonej rozpuszczalności w pospolitych rozpuszczalnikach uzyskuje się przez polikondensację hydroksykwasów z glikolami, z tereftalanem dwumetylowym lub politereftalanem etylenu oraz z gliceryną, trójmetylooctanem lub trójmetylopropanem, w ten sposób, że jako hydroksykwasy stosuje się produkt reakcji kwasu maleopimarowego lub technicznego adduktu kwasów żywicznych kalafonii i bezwodnika maleinowego z 2-aminoetanolem, 1-aminopropanolem-2 lub 2-aminopropanolem, a polikondensację prowadzi się w temperaturze 150–270°C, korzystnie 200–260°C.

Hydroksykwasy stosowane w sposobie według wynalazku są to następujące związki: kwas N-(2-hydroksyetylo)maleimidopimarowy, kwas N-(2-hydroksypropylo-1) maleimidopimarowy i kwas N-(1-hydroksypropylo-2) maleimidopimarowy. Uzyskuje się je łatwo przez reakcję odpowiednich aminoalkoholi z kwasem maleopimarowym, który jest głównym składnikiem produktów ogrzewania kwasów żywicznych kalafonii z bezwodnikiem maleinowym. Hydroksykwasy stosuje się w ilości 5–60% wagowych, korzystnie 20–40% sumarycznej ilości substratów.

Korzystnie stosuje się następujące zestawy składników wyjściowych: kwas N-(2-hydroksyetylo)maleimidopimarowy lub N-(2-hydroksypropylo)maleimidopimarowy, tereftalan dwumetylowy, glikol etylenowy, 1,2-propylenowy, 1,3-propylenowy lub neopentylowy oraz gliceryna lub trójmetylopropan albo jeden z wymienionych powyżej hydroksykwasów, politereftalan etylenu, glikol etylenowy lub 1,2-propylenowy i gliceryna lub trójmetylopropan.

Składniki wyjściowe do polikondensacji wprowadza się albo jednocześnie albo w odpowiednio dobranej kolejności. Na przykład najpierw przeprowadza się częściową polikondensację mieszaniny estru kwasu dwukarboksylowego z glikolem i alkoholem trójwodorotlenowym, a następnie dodaje się hydroksykwasy i kontynuuje się polikondensację. Przy użyciu politereftalanu etylenu jako jednego ze składników wyjściowych można najpierw ogrzewać politereftalan etylenu z glikolem, a następnie dodać hydroksykwasy i alkohol trójwodorotlenowy i prowadzić polikondensację.

Polikondensację sposobem według wynalazku przeprowadza się korzystnie w obecności znanych katalizatorów, na przykład związków cynku, ołowiu i cyny. Podczas polikondensacji oddestylowuje się produkty uboczne, na przykład wodę lub metanol. Poliestroimidy wytwarzane sposobem według wynalazku są termoutwardzalnymi rozgałęzionymi polimerami o niezbyt dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierającymi przeważnie hydroksylowe, a w mniejszej ilości karboksylowe grupy końcowe. Polikondensację prowadzi się korzystnie do uzyskania poliestroimidu o ciężarze cząsteczkowym 900–6000, a najkorzystniej 1100–3000. Poliestroimidy wytwarzane sposobem według wynalazku są przeznaczone głównie do wytwarzania powłok o wysokiej odporności termicznej na powierzchniach metalu.

Przykład I. W kolbie kulistej zaopatrzonej w mieszało, termometr i chłodnicę destylacyjną umieszcza się 150 g krystalizowanego kwasu N-(2-hydroksyetylo)maleimidopimarowego o temperaturze topnienia 231–232°C, 292 g tereftalanu dwumetylowego, 140 g glikolu etylenowego, 45 g gliceryny i 2 g octanu cynku i ogrzewa mieszając początkowo w ciągu 2 godz. w temperaturze 160°C, a następnie w ciągu 5 godzin w temperaturze 240°C, przy czym oddestylowuje metanol. Uzyskuje się poliestroimid o ciężarze cząsteczkowym 2 000 i temperaturze mięknienia 125°C w postaci kruchej brunatnożółtej żywicy.

Przykład II. W kolbie kulistej zaopatrzonej w mieszało, termometr i chłodnicę destylacyjną umieszcza się 300 g politereftalanu etylenu w postaci odpadów folii, 30 g glikolu etylenowego i 2 g octanu cynku i ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 250°C. Następnie dodaje się 225 g krystalizowanego kwasu N-(2-hydroksypropylo)maleimidopimarowego o temperaturze topnienia 198–200°C i 40 g gliceryny i ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 260°C. Uzyskuje się poliestroimid o ciężarze cząsteczkowym 1800 i temperaturze mięknienia 120°C w postaci kruchej brunatnożółtej żywicy.

Przykład III. W warunkach podanych w przykładzie I wytwarza się poliestroimid ze 160 g kwasu N-(1-hydroksypropylo-2)-maleimidopimarowego, 292 g tereftalanu dwumetylowego, 78 g glikolu 1,2-propylenowego, 50 g trójmetylooctanu i 1,5 g tlenku dwubutylocyny. Uzyskuje się poliestroimid o ciężarze cząsteczkowym 1600 i temperaturze mięknienia 116°C w postaci kruchej brunatnożółtej żywicy.

Przykład IV. W warunkach podanych w przykładzie I wytwarza się poliestroimid ze 150 g kwasu N-(2-hydroksyetylo)maleimidopimarowego, 292 g tereftalanu dwumetylowego, 70 g glikolu etylenowego, 52 g

glikolu neopentylowego, 60 g trójmetyloloopropanu i 2,5 g octanu ołowiawego. Uzyskuje się poliestroimid o ciężarze cząsteczkowym 1700 i temperaturze mięknięcia 122°C w postaci kruchej brunatnożółtej żywicy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliestroimidów przez polikondensację hydroksykwasów z glikolami, z tereftalanem dwumetylowym lub politereftalanem etylenu oraz z gliceryną, trójmetyloloetanem lub trójmetyloloopropanem, znamienny tym że jako hydroksykwas stosuje się produkt reakcji kwasu maleopimarowego lub technicznego adduktu kwasów żywicznych kalafonii i bezwodnika maleinowego z 2-aminoetanolem, 1-aminopropanolem-2 lub 2-aminopropanolem, a polikondensację prowadzi się w temperaturze $150\text{--}270^{\circ}\text{C}$, korzystnie $200\text{--}260^{\circ}\text{C}$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym że stosuje się hydroksykwas w ilości 5–60%, korzystnie 20–40% wagowych sumarycznej ilości substratów.