



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28. X. 1963 (P 102 850)

Pierwszeństwo: 08. XI. 1962 Szwajcaria

Opublikowano: 14. IV. 1966

Kl. 12q, 1/01

MKP C 07 c

103 | 30

UKD BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: dr Markus Marti, dr Manfred Hoppe

Właściciel patentu: Inventa A. G. für Forschung und Patentverwertung, Zurych (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania dwuamidowieloamin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dwuamidowieloamin przez reakcję biuretu z wieloaminami.

Jako wieloaminy wchodzi w grę przede wszystkim wszystkie alifatyczne i aromatyczne związki, które zawierają przynajmniej dwie pierwszorzędowe grupy aminowe jak. np. etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczteroamina i fenylenodwuamina. Biuret można otrzymać w znany i prosty sposób, przez ogrzewanie mocznika.

Według wynalazku związki dwuamidowe wieloamin otrzymuje się w ten sposób, że 1 mol biuretu ogrzewa się z przynajmniej 2 molami wieloaminy.

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 100—300°C. w atmosferze obojętnego gazu, aby przeszkodzić reakcjom ubocznym i zabarwianiu produktu końcowego. Temperatura reakcji jest oczywiście zależna od rodzaju związków uczestniczących w reakcji, można ją ustalić za pomocą wstępnych prób. W większości przypadków wystarczają już temperatury od 130—200°C. Podczas reakcji zostają wydzielone 2 mole amoniaku, który ze środowiska reakcji zostaje odprowadzony. O końcu reakcji świadczy zaprzestanie wydzielania się amoniaku.

Reakcja zachodzi całkowicie w wyżej podanych temperaturach w ciągu około 2 godzin, po czym ewentualnie oddziela się nadmiar wieloaminy za pomocą destylacji. Otrzymywanie produktów kondensacji sposobem według wynalazku można pro-

2

wadzić w sposób ciągły lub periodyczny. Przy zastosowaniu alifatycznych wieloamin otrzymuje się produkty kondensacji w postaci cieczy lekko żółtawo zabarwionych, które dają się dobrze mieszać z płynnymi żywicami epoksydowymi.

Przy wprowadzeniu aromatycznych wieloamin, jak na przykład fenylenodwuamin powstają ciemne, stałe produkty kondensacji.

Związki dwuamidowieloamin otrzymywane sposobem według wynalazku mogą być stosowane na przykład jako produkty pomocnicze lub produkty przejściowe dla uzyskiwania tworzyw sztucznych, a szczególnie jako utwardzacze dla żywic epoksydowych. W takim przypadku szybkość utwardzania zależy od liczby aminowej produktu mającego być użytym jako utwardzacz. Liczba aminowa jest definiowana liczba miligramów wodorotlenku potasu, który odpowiada ilości kwasu solnego niezbędnego do zobojętnienia wolnych grup aminowych w jednym gramie substancji.

Przez zmianę stosunków molowych produktów wyjściowych można według życzenia nastawić liczbę aminową produktu kondensacji. Gdy pracuje się z dużym nadmiarem poliaminy, na przykład 4 mole poliaminy na 1 mol biuretu, można uzyskać dowolną liczbę aminową leżącą ponad 400 przez nie całkowite oddzielenie nadmiaru aminy z produktu kondensacji. Usuwając cały nadmiar aminy, uzyskuje się produkt kondensacji o liczbie aminowej 400 mg KOH/g substancji. Można również ilość pro-

duktów wyjściowych tak dobrać, aby osiągnąć od razu produkt kondensacji o zamierzonej liczbie aminowej bez konieczności usuwania nadmiaru aminy. Produkty kondensacji biuretu i poliamin mogą być magazynowane dowolnie długo bez rozkładu lub zmian właściwości.

Przykład I. W 3-litrowej kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, rurę doprowadzającą gaz i chłodnicę zwrotną, ogrzewano 515 g biuretu (5 moli) i 2060 g dwuetylenotrójaminy (20 moli) podczas słabego przepływu azotu. W temperaturze 128°C. rozpoczęło się wydzielanie amoniaku i temperatura w ciągu 2 godzin podniosła się do 200°C. Po upływie tego czasu amoniak nie wydzielał się więcej i reakcja była zakończona. Nadmiar dwuetylenotrójaminy odprowadzono pod próżnią przy 30 torr do uzyskania pozostałości wykazującej temperaturę 160°C. Jako pozostałość uzyskano 1455 g klarownego, jasnego, lekko żółtawego produktu kondensacji, który wykazywał lepkość 176,5 cP (absolutna) w temperaturze 25°C, a liczba aminowa wynosiła 501.

Przykład II. W aparaturze opisanej w przykładzie I ogrzewano 103 g biuretu (1 mol) z 206 g (2 mole) dwuetylenotrójaminy przy słabym przepływie azotu. W temperaturze 130°C. zaczęło się wydzielanie amoniaku, które zakończyło się po upływie 2 godzin przy temperaturze 200°C. Z pozostałości nie można było wydzielić przez destylację dwuetylenotrójaminy. Otrzymano 262 g jasnego, lekko żółtawego, przezroczystego produktu kondensacji, który wykazywał lepkość 834 cP (absolutna) w temperaturze 25°C, a liczba aminowa wynosiła 406.

Przykład III. W aparaturze opisanej w przykładzie I ogrzewano 103 g biuretu (1 mol) i 228 g dwuetylenotrójaminy (2 mole + 22 g) w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C. Po oddzieleniu 2 moli amoniaku reakcja była zakończona i otrzymano przezroczysty, jasny produkt kondensacji o liczbie aminowej 468.

Przykład IV. W aparaturze opisanej w przykładzie I ogrzewano 103 g biuretu (1 mol) z 378 g czteroetylenopięcioaminy przy słabym przepływie azotu. W temperaturze 130°C. zaczęło się wydzielanie amoniaku, które zakończyło się po upływie 2 godzin przy temperaturze 200°C. Z pozostałości nie można było wydzielić przez destylację czteroetylenopięcioaminy. Otrzymano 420 g przejrzystego ciemnożółtego produktu kondensacji, którego liczba aminowa wynosiła 510.

Przykład V. W aparaturze opisanej w przykładzie I ogrzewano 51,5 g biuretu (1/2 mola) z 116 g

(1 mol) sześciometylenodwuaminy przy słabym przepływie azotu. W temperaturze 130°C. zaczęło się wydzielanie amoniaku, które zakończyło się po upływie godziny przy temperaturze 200°C. Z pozostałości nie można było wydzielić przez destylację wolnej sześciometylenodwuaminy. Otrzymano 148 g krystalicznego produktu kondensacji, którego liczba aminowa wynosiła 384.

Przykład VI. W aparaturze opisanej w przykładzie I ogrzewano 51,5 g biuretu (1/2 mola) z 216 g (1 mol) wieloaminy osiągniętej przez kondensację 1 mola ϵ -kaprolaktamu z 1 molem dwuetylenotrójaminy przy słabym przepływie azotu. W temperaturze 140°C. zaczęło się wydzielanie amoniaku, które zakończyło się po upływie około 90 minut przy temperaturze 200°C. Z pozostałości nie można było wydzielić przez destylację żadnego spośród substratów. Otrzymano 234 g jasnożółtego przejrzystego gęstszego produktu kondensacji, którego liczba aminowa wynosiła 152.

Przykład VII. W aparaturze opisanej w przykładzie I ogrzewano 51,5 g biuretu (1/2 mola) z 108 g (1 mola) p-fenyleneodwuaminy przy słabym przepływie azotu. W temperaturze 130°C. zaczęło się wydzielanie amoniaku, które zakończyło się po upływie 1 godziny przy 180°C. Z pozostałości nie można było wydzielić p-fenyleneodwuaminy. Otrzymano 142,5 g ciemnego krystalicznego produktu kondensacji, którego liczba aminowa wynosiła 376.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania dwuamidowieloamin, **znamienny tym**, że 1 mol biuretu ogrzewa się z przynajmniej 2 molami wieloaminy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 100—300°C., korzystnie w 130—200°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej prowadzi się w atmosferze obojętnego gazu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się alifatyczne wieloaminy zawierające przynajmniej dwie pierwszorzędowe grupy aminowe.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się aromatyczne wieloaminy, zawierające przynajmniej dwie pierwszorzędowe grupy aminowe.
6. Sposób według zastrz. 1 i 4, **znamienny tym**, że stosuje się dwuetylenotrójaminy.