

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52124

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.III.1964 (P 103 925)

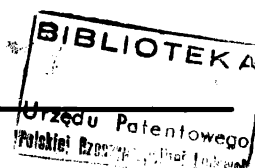
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XII.1966

Kl. 12q, 6/01

MKP C 07 c 101/26

UKD



Twórca wynalazku: Helena Kral

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania estrów jedno- lub dwufunkcyjnych polietyleno-poliaminokwasów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych estrów jedno lub dwufunkcyjnych polietylenopoliaminokwasów o wzorach 1 i 2, w których R i R₁ oznaczają rodniki alkilowe zawierające 1—8 atomów węgla, R', R'', R''', R'₁, R'₁', R''', 5
oznaczają atomy wodoru lub niższe rodniki alkilowe zawierające 1—3 atomów węgla, a x posiada wartość 2—5.

Według wynalazku estry o wzorach 1 i 2 otrzymuje się na drodze reakcji polietylenopoliamin o wzorze 3 z estrami kwasów α - β nienasyconych 10
zwłaszcza z estrami kwasu akrylowego i metakrylowego. Reakcję prowadzi się w temperaturze 10—150°C w czasie od paru godzin do kilkudziesięciu dni z mieszaniem lub bez mieszania w zależności od rodzaju użytej polietylenopoliaminy i od rodzaju użytego estru kwasu α - β nienasyconego. 15

Jeżeli użyje się reagentów w stosunkach molowych 1:1, otrzymuje się produkty o wzorze 1, 20
jeżeli użyje się na 1 mol polietylenopoliaminy 2 lub więcej moli estrów kwasów α - β nienasyconych otrzymuje się produkty o wzorze 2 zawierające do 25% produktów o wzorze 1; jeżeli na 1 mol polietylenopoliaminy użyje się powyżej 1, ale poniżej 25
2 moli estrów kwasów α - β nienasyconych otrzymuje się mieszaninę produktów o wzorach 1 i 2. Obok produktów o wzorach 1 i 2 w omawianych reakcjach mogą powstawać polimery estrów kwasów α - β nienasyconych oraz amidy i poliamidy. 30

2

Polimeryzacji zapobiega użycie do reakcji stabilizowanych estrów kwasów α - β nienasyconych oraz właściwie dobrane parametry reakcji takie jak czas, temperatura reakcji i czystość wyjściowych reagentów, natomiast długie wygrzewanie sprzyja polimeryzacji. Reakcję należy prowadzić w ten sposób, aby otrzymana żywica nie zawierała produktów polimeryzacji. Przy zastosowaniu niewłaściwie dobranych parametrów produkty polimeryzacji wypadają z mieszaniny poreakcyjnej w postaci bardziej lepkich grudek, tworzących w czasie składowania oddzielną półstałą warstwę.

W zależności od warunków reakcji 0—50% estrów może ulec aminolizie z wytworzeniem amidów lub poliamidów.

Ilość wiązań amidowych w estrach o wzorach 1 i 2 równa jest ilości moli powstałego jednocześnie alkoholu. Oznaczając ilość alkoholu oddestylowanego ze środowiska reakcji, oznacza się jednocześnie ilość połączeń amidowych. Dla poszczególnych czystych reagentów można tak dobrać warunki reakcji, by reakcja aminolizy nie przekraczała 0—7%.

W czasie przechowywania estrów o wzorach 1 i 2 zachodzi także powolna reakcja aminolizy. Zawartość połączeń amidowych w estrach o wzorach 1 i 2 zwiększa lepkość uzyskanej mieszaniny.

Estry o wzorach 1 i 2, jako żywice mało lepkie, posiadające reaktywne atomy wodoru w pierwszo- i drugorzędowych grupach aminowych, mogą zna-

leżć szerokie zastosowanie do utwardzania żywic epoksydowych. Na przebieg utwardzania żywic epoksydowych estrami o wzorach 1 i 2 nie wpływa ujemnie zawartość amidów lub poliamidów w tych estrach, ponieważ cząsteczki amidów i poliamidów powstające w reakcji obok cząsteczek estrów o wzorach 1 i 2 posiadają tę samą ilość reaktywnych pierwszo- i drugorzędowych grup aminowych.

Zawartość połączeń amidowych w estrach o wzorach 1 i 2 powoduje szybsze rozwarstwienie otrzymanej mieszaniny w czasie jej składowania. Rozwarstwiona mieszanina użyta do utwardzania żywic epoksydowych powoduje otrzymanie niejednolitego tworzywa. Najdłuższym okresem składowania — do dwu lat — bez rozwarstwienia charakteryzują się estry o wzorze 2 zawierające początkowo nie więcej niż 5% połączeń amidowych. Estry o wzorze 1 mogą być przechowywane bez rozwarstwienia w czasie o połowę krótszym.

Przykład I. 1 mol trójetylenoczteroaminy i 1 mol czystego, stabilizowanego metakrylanu butylu ogrzewa się, mieszając w ciągu 8 godzin w temperaturze 80°C i w ciągu następnych 8 godzin w temperaturze 100°C.

Ze środowiska reakcji oddestylowuje się pod ciśnieniem 2 mm Hg resztki nieprzereagowanych reagentów.

W destylacie nie stwierdzono zawartości alkoholu n-butyłowego. Otrzymuje się ciekłą, przezroczystą żywicę barwy bursztynowej o lepkości 120 cP w temperaturze 20°C, której lepkość po trzech miesiącach składowania wzrasta do 360 cP w temperaturze 20°C.

Przykład II. 7,5 mola trójetylenoczteroaminy (1100 g) i 15 moli stabilizowanego, 98 procentowego metakrylanu butylu (2180 g) ogrzewa się w trakcie mieszania w ciągu 16 godzin w temperaturze 100°C. Z kolby reakcyjnej oddestylowuje się pod ciśnieniem 2 mm Hg z wrzącej łaźni wodnej bardziej lotne substancje zbierając około 350 g destylatu, (destylat zawiera około 50 g alkoholu n-butyłowego i około 250 g nieprzereagowanego metakrylanu butylu). Otrzymuje się przezroczystą żywicę o barwie ciemnego bursztynu, o gęstości 0,9890—0,9891 w temperaturze 20°C, i lepkości 80—100 cP w temperaturze 20°C.

Lepkość żywicy, po trzech miesiącach składowania wzrasta do 150 cP w temperaturze 20°C.

Przykład III. 7,5 mola trójetylenoczteroaminy (1100 g) i 13,5 mola stabilizowanego, 84 procento-

wego metakrylanu butylu (2290 g) ogrzewa się w trakcie mieszania w ciągu 16 godzin w temperaturze 100°C. Z kolby reakcyjnej ogrzewanej do temperatury 100°C oddestylowuje się pod ciśnieniem 2 mm Hg bardziej lotne substancje zbierając około 470 g destylatu (destylat zawiera około 340 g alkoholu n-butyłowego i około 50 g nieprzereagowanego metakrylanu butylu). Otrzymuje się przezroczystą żywicę o barwie ciemnego bursztynu, o gęstości 1,0013—1,0020 w temperaturze 20°C i lepkości 240—250 cP w temperaturze 20°C.

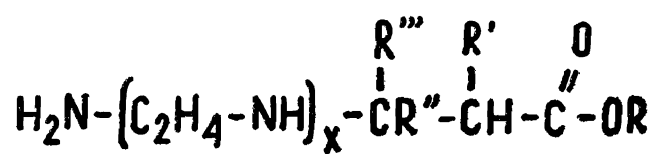
Po 3 miesiącach składowania lepkość wzrasta do 400 cP.

Przykład IV. 1 mol trójetylenoczteroaminy i 2 mole czystego, stabilizowanego akrylanu butylu ogrzewa się w ciągu 10 godzin w temperaturze 80°C i w ciągu 10 godzin w temperaturze 100°C. Ze środowiska reakcji oddestylowuje się z wrzącej łaźni wodnej pod ciśnieniem 2 mm Hg bardziej lotne substancje. Otrzymuje się przezroczystą, jasnożółtą żywicę o lepkości ~ 400 cP w temperaturze 20°C.

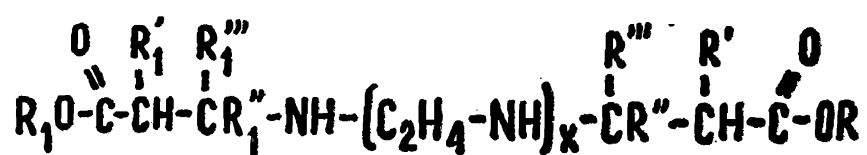
Przykład V. 1 mol dwuetylenotrójaminy i 2 mole czystego, stabilizowanego krotonianu etylu ogrzewa się w ciągu 15 godzin w temperaturze 80°C. Ze środowiska reakcji oddestylowuje się z wrzącej łaźni wodnej pod ciśnieniem 2 mm Hg bardziej lotne substancje i otrzymuje przezroczystą ciekłą żywicę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania estrów jedno- lub dwufunkcyjnych polietylenopoliaminokwasów o wzorze 1 lub 2, w których R i R₁ oznaczają rodniki alkilowe zawierające 1—8 atomów węgla, R', R'', R''', R₁', R₁'', R₁''' oznaczają atomy wodoru lub niższe rodniki alkilowe zawierające 1—3 atomów węgla, a x posiada wartość 2—5, **znamienny tym**, że polietylenopoliaminy o wzorze 3 poddaje się reakcji z estrami kwasów α-β-nienasyconych, zwłaszcza z estrami kwasów akrylowego i metakrylowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stabilizowane estry kwasów α-β nienasyconych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 10—150°C w zależności od rodzaju użytej polietylenopoliaminy i od rodzaju użytego estru kwasu α-β nienasyconego.



wzór 1



wzór 2



wzór 3