

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

008920/04

Nr 31168

Kl. 39 c, 12/01

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania hydrofilowych wieloamidów z kwasów ω — aminokarbonowych

Zgłoszono 11. stycznia 1941

Udzielono 16 listopada 1942

Pierwszeństwo: 12 stycznia 1940 (Niemcy)

Znane są wieloamidy o właściwościach hydrofilowych, które pęcznieją w wodzie, np. w temperaturze pokojowej, i stają się rozpuszczalne w wodzie w podwyższonej temperaturze. Substancje te stanowią produkt mieszanej kondensacji kwasów ω — aminokarbonowych lub ich pochodnych zdolnych do kondensacji i są wytwarzane z przynajmniej dwóch składników, a mianowicie z jednego, zdolnego do kondensacji składnika o przynajmniej 4 atomach węgla między grupą aminową i karboksylową i z hydrohaloidku krótkołańcuchowego kwasu ω — aminokarbonowego z nie więcej jak trzema atomami węgla między grupą aminową a karboksylową.

Dzięki zmianie stosunków ilościowych i zastosowanych chemicznych czynników dają się wprawdzie wytwarzać mieszane wieloamidy o różnym stopniu rozpuszczalności w wodzie.

Okazało się, że można wytwarzać proste nadwieloamidy o właściwościach hydrofilowych, jeżeli znaną kondensację końcowych kwasów aminokarbonowych lub ich zdolnych do kondensacji pochodnych, np. laktamów, estrów, amidów, będzie się przeprowadzało w obecności pewnych ilości kwasów nieorganicznych. Ilość tych kwasów zależy od tego, jaki kwas ω — aminokarbonowy lub jaka zdolna do kondensacji pochodna kwasu ω — aminokarbonowego jest użyta do

kondensacji. Ilość kwasu musi być tak duża, aby w powstającym produkcie końcowym związanych było przynajmniej 0,05 mola danego nieorganicznego anionu kwasowego. Udział anionu kwasowego może wynosić również do 0,3 mola. Chodzi więc o zastosowanie znacznie większych stężeń kwasu od stosowanych dotychczas jako katalizatora przy kondensacji, przy której udział kwasu był bardzo mały (mniejszy od 0,01 mola) i nie odgrywał na ogół żadnej roli w gotowym produkcie kondensacji.

Jak ustalono, rozpuszczalność w wodzie wieloamidów wytworzonych w opisany wyżej sposób jest uwarunkowana istotnie obecnością nieograniczonego anionu kwasowego w cząsteczce wieloamidu. Ze wzrostem zawartości anionu kwasowego, np. chlorowca w przypadku zastosowania kwasu chlorowcowodorowego, wzrasta rozpuszczalność w wodzie wieloamidu, podczas gdy jednocześnie obniża się punkt krzepnięcia ciepłego wodnego roztworu wieloamidu. Jeżeli wieloamid zawiera więcej niż 0,3 mola kwasu chlorowcowodorowego, wówczas powstają rozpuszczalne w wodzie produkty, które w wodnym roztworze przy ochładzaniu wykazują tylko jeszcze bardziej lub mniej silny wzrost lepkości.

Oprócz kwasów chlorowcowodorowych mogą znaleźć zastosowanie inne jednozasadowe kwasy mineralne, jak np. kwas azotowy. Jednak sposób daje się również przeprowadzać także przy użyciu wielozasadowych kwasów nieorganicznych.

Polimeryzację lub kondensację przeprowadza się korzystnie przez nagrzewanie do temperatury 200 — 250° C przy odcięciu dopływu powietrza. Nie jest konieczne stosowanie osobnego katalizatora, ponieważ stosowany kwas mineralny warunkuje już wystarczające przyspieszenie przebiegu kondensacji.

Korzystnie dodaje się kwasu w postaci soli kwasu ω — aminokarbonowego lub pochodnej kwasu ω — aminokarbonowego, które mają być poddane kondensacji. W koniecznym przypadku mogą być dodane środki w celu regulacji lub opóźniania reakcji. Możliwe jest również wytwarzanie wieloamidów mieszanych, przy czym wybór składników uzależnia się od każdorazowego celu zastosowania oraz może odbywać się bez względu na pożądaną wrażliwość na wodę, ponieważ jest ona uwarunkowana całkowicie obecnością kwasu mineralnego.

Co się tyczy położenia anionu kwasowego we wzorze wieloamidu nie mogą być ustalone żadne dane ostateczne. W istocie przyjmuje się jako rzecz pewną, że nie chodzi o proste przyłączenie kwasu mineralnego do azotu, gdyż różne dane wskazują na prawdopodobieństwo silnego związania grupy kwasowej w cząsteczce wieloamidu. Wodny roztwór wieloamidu, wytworzonego sposobem według wynalazku, posiada bardzo słabą reakcję kwaśną, z której nie da się dializować udziału kwasowy. Również nie jest możliwe osiągnięcie przez dodatkową obróbkę kwasem mineralnym wieloamidu rozpuszczalnego w wodzie produktów wytwarzanych sposobem według wynalazku. Wprawdzie pewne wieloamidy dają się gładko rozpuszczać w sześciokrotnym normalnym kwasie chlorowcowodowym, jednak po wysuszeniu roztworu wieloamidy nie wykazują przy tym bądź w ogóle własności żelatynujących, lecz posiadają charakter wieloamidu zdepolimeryzowanego, bądź też dają się strącać, jako niezmienione, z roztworu kwasu solnego przez dodanie wody.

Produkty wytworzone sposobem według wynalazku w zależności od związku wyjściowego, to jest od zastosowanego kwasu ω — aminokarbonowego i od zastosowanej ilości kwasu nieorganicznego,

są zdolne do pęcznienia, aż do rozpuszczenia się w wodzie o temperaturze 40 — 50° C, oraz przy zawartości od 0,1 do 0,2 mola anionu kwasowego posiadają szczególnie wyraźnię właściwość żelatywowania się przy ochładzaniu ich ciepłego roztworu wodnego. Punkt krzepnięcia i charakter tworzącej się galarety (stałej i twardej lub szlamowatej) również są różne w zależności od materiału wyjściowego. Produkty te mogą być stosowane w tych przypadkach, gdy potrzebne są wyżej wymienione wskazane właściwości, oraz nadają się zwłaszcza jako materiały zamienne zamiast żelatyny, jako środki wiążące, środki zgęszczające i inne koloidy liofilowe. Tak więc produkty te można stosować jako środki zgęszczające do past drukarskich, jako środki do klejenia lub innych celów w przemyśle włókienniczym.

Przykład I. 113 g kaprolaktamu (= 1 mol) miesza się dobrze z 17 cm³ stężonego kwasu solnego (37,8 procentów = 0,208 mola) i po starannym odpędzeniu powietrza dwutlenkiem węgla nagrzewa się w ciągu 18 godzin w temperaturze 209—214° C w atmosferze bezwodnika kwasu węglowego. W celu usunięcia ostatniej reszty monomerowej kaprolaktamu wyciąga się acetonem skrzepnięty i rozdrobniony produkt reakcji, który po tym traktowaniu przedstawia sobą biały proszek, prawie nie rozpuszczalny w zimnej wodzie, rozpuszczający się jednak w gorącej wodzie z wytworzeniem roztworu mlecznego, który po ostudzeniu krzepnie na galaretę.

Jeżeli podany stosunek molowy przesunie się z 1:0,2 poprzez 1:0,25 do 1:0,3, wówczas zachowana pozostaje rozpuszczalność w gorącej wodzie, jednak obniża się punkt krzepnięcia.

Przy stosunku 1:0,25 należy stwierdzić przy ochładzaniu roztworu silny jeszcze wzrost lepkości, podczas gdy przy

stosunku 1:0,3 produkt reakcji jest już częściowo rozpuszczalny w zimnej wodzie. Przy stosunku 1:0,08 powstaje produkt zaledwie pęczniący w wodzie.

Przykład II. 70 g kwasu ε - aminokapronowego miesza się ściśle z 30 g chlorowodoru kwasu ε - aminokapronowego oraz kondensuje się tak, jak podano w przykładzie I. Otrzymany produkt jest rozpuszczalny w gorącej wodzie oraz przy oziębianiu krzepnie na mleczną galaretę. Jeżeli zostanie zwiększona ilość chlorowodoru kwasu ε - aminokapronowego, wówczas produkt reakcji rozpuszcza się łatwo w wodzie, jednak jego punkt krzepnięcia obniża się. Przy zmniejszeniu ilości chlorowodoru powstają produkty o coraz to mniejszej rozpuszczalności w wodzie.

Przy stosowaniu zamiast chlorowodoru kwasu ε - aminokapronowego równoważną ilość bromowodoru kwasu ε - aminokapronowego, otrzymuje się produkty tego samego rodzaju.

Przykład III. 2 g kwasu aminooksyizomaśłowego, 14 g ε - kaprolaktamu i 4 g chlorowodoru kwasu ε - aminokapronowego kondensuje się tak, jak podano w przykładzie I. Po wylugowaniu acetonem produkt reakcji przedstawia przezroczysty jasnobrązowy proszek, który jest rozpuszczalny w gorącej wodzie. Roztwór krzepnie przy oziębianiu. Przy zwiększeniu ilości ε - kaprolaktamu przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości obu kwasów aminowych otrzymuje się produkt nierozpuszczalny w wodzie.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania hydrofilowych wieloamidów z kwasów ω - aminokarbonowych o przynajmniej 4 atomach węgla między grupą aminową i karboksylową, znamieny tym, że kondensację kwasów

ω - aminokarbonowych lub ich laktamów, estrów, amidów lub innych zdolnych do kondensacji pochodnych przeprowadza się w obecności takich ilości kwasów nieorganicznych, aby odpowiedni wieloamid zawierał w postaci zwią-

zanej przynajmniej 0,05 mola anionu kwasowego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy