



(54) **Sposób otrzymywania diamidów kwasów aromatycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.11.2003 BUP 23/03

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2008 WUP 01/08

(73) Uprawniony z patentu:
Uniwersytet Śląski, Katowice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
Wiesław Sułkowski, Katowice, PL
Jerzy Ossowski, Siemianowice Śl., PL

(57) Sposób otrzymywania diamidów kwasów aromatycznych, **znamienny tym**, że jako materiał wsadowy stosuje się rozdrobnione poliestry kwasów aromatycznych i odpady tworzyw polimerowych użytkowych wykonane z tych poliestrów (najkorzystniej politereftalan etylenu (PET) i odpady PET takie jak butelki, folie, włókna) oraz aminy pierwszorzędowe alifatyczne $-(CH_2)_{2-17}-CH_3$, aromatyczne $-CH_2Ph$ i cykliczne C_6H_{11} , a także aminy drugorzędowe heterocykliczne $-(CH_2)_{2-5}-$ i alifatyczne $-[(CH)_{2-17}CH_3]_2$ a reakcję prowadzi się z nadmiarem powyżej 100% odpowiedniej aminy, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie od 60 do 900 minut a oczyszczanie uzyskanych diamidów kwasów aromatycznych prowadzi się przez zastosowanie w odpowiedniej kolejności toluenu, octanu etylu i metanolu.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania diamidów kwasów aromatycznych z odpadowych materiałów polimerowych i użytkowych wyrobów zawierających poliestry kwasów aromatycznych i odpowiednich amin.

Diamidy kwasów aromatycznych otrzymywano dotychczas przez reakcję chlorków kwasowych z amoniakiem lub aminami, nityli z alkalicznym roztworem nadtlenku wodoru, acetonitryli z kwasem solnym, soli amoniowych przez ich odwodnienie a także przez reakcję hydrolizy estrów amoniakiem bądź aminą.

Zadaniem wynalazku jest wykorzystanie do produkcji diamidów kwasów aromatycznych materiałów odpadowych lub wyrobów użytkowych, które w dużych ilościach mogą się znajdować na wysypiskach komunalnych i mogą być uciążliwe dla środowiska.

W wyniku licznych badań i doświadczeń udało się powyższe zadanie osiągnąć przez zastosowanie sposobu otrzymywania diamidów kwasów aromatycznych według niniejszego wynalazku. Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że jako materiał wsadowy stosuje się rozdrobnione poliestry kwasów aromatycznych i odpady tworzyw polimerowych użytkowych wykonane z tych poliestrów [najkorzystniej politereftalan etylenu (PET) i odpady PET takie jak butelki, folie, włókna] oraz aminy pierwszorzędowe alifatyczne $-(CH_2)_{2-17}-CH_3$, aromatyczne $-CH_2Ph$ i cykliczne C_6H_{11} , a także aminy drugorzędowe heterocykliczne $-(CH_2)_{2-5}$ i alifatyczne $-[(CH)_{2-17}CH_3]_2$ a reakcję prowadzi się z nadmiarem powyżej 100% odpowiedniej aminy, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie od 60 do 900 minut a oczyszczanie uzyskanych diamidów kwasów aromatycznych prowadzi się przez zastosowanie w odpowiedniej kolejności toluenu, octanu etylu i metanolu.

Zastosowanie w badaniach powyższego sposobu nieoczekiwanie wykazało, że butelki po wodach mineralnych i innych napojach, odpadowe stare włókna oraz inne zużyte materiały z poliestrów mogą korzystnie służyć jako najtańsze źródło surowca do produkcji diamidów kwasów aromatycznych dikarboksylogowych w reakcjach z aminami zarówno alifatycznymi, cyklicznymi i aromatycznymi.

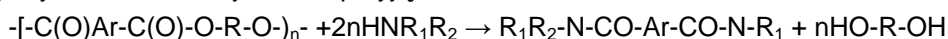
Sposób otrzymywania diamidów kwasów aromatycznych według wynalazku może mieć przykładowo następujący przebieg.

Do reaktora wprowadza się rozdrobniony poliester lub odpad poliestru pochodzący ze składowisk materiałów odpadowych lub materiał przeterminowany oraz nadmiar odpowiedniej aminy. Reaktor zaopatrzony w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną ogrzewa się od kilkudziesięciu do kilkuset minut, tak aby mieszanina w reaktorze była w stanie wrzenia. W tym czasie tworzywo rozpuszcza się, reaguje z aminą, po czym wytrąca się diamid. Kontrolę procesu prowadzi się wykonując widma IR. Niektóre z diamidów częściowo rozpuszczają się w nadmiarze amin. Po zakończeniu reakcji i wychłodzeniu układu, otrzymuje się diamidy kwasów aromatycznych z dobrą wydajnością wahającą się od 60 do 90%. Zazwyczaj diamidy są substancjami stałymi, należy je odsączyć pod próżnią i przemyć rozpuszczalnikiem, w celu usunięcia nadmiaru aminy i powstałego diolu. Jako rozpuszczalnik można stosować toluen, metanol lub octan etylu. Rozpuszczalniki te, użyte w odpowiedniej kolejności, spełniają jednocześnie rolę medium usuwającego zabarwienie z diamidów jeżeli materiał załadowany do reaktora był barwny. Nadmiar stosowanych amin po oddestylowaniu można zawrócić do ponownej syntezy, a powstały diol, na przykład glikol etylenowy rozpuszczony w wodzie, wykorzystać można do produkcji płynów chłodzących, płynów do spryskiwaczy i tym podobnych. Oddestylowany toluen lub octan etylu wielokrotnie można użyć do oczyszczania diamidów z barwnika. Otrzymane diamidy po wysuszeniu są substancjami koloru białego, topią się w wąskim zakresie temperatur. Identyfikację diamidów można przeprowadzić przez analizę elementarną oraz metodą spektroskopii IR i NMR.

W celu otrzymania substancji bardzo czystych można przeprowadzić dodatkowo krystalizację z odpowiednich rozpuszczalników. Szybka kontrola przebiegu reakcji może polegać na wykonaniu widma IR. Na przykład zanik pasma absorpcji przy 1732 cm^{-1} oznacza, że politereftalan etylenu prze-reagował z aminą, a pojawienie się pików w obszarach $3316 - 3331\text{ cm}^{-1}$ dla amin pierwszorzędowych i $1605 - 1627\text{ cm}^{-1}$ dla wszystkich amin świadczy o powstaniu diamidów.

Wszystkie otrzymane diamidy kwasów aromatycznych sposobem według wynalazku dobrze rozpuszczają się w acetylooctanie etylenu, dimetyloformamidzie i pirydynie. Trudniej natomiast rozpuszczają się w alkoholu, chloroformie i octanie etylu. W ksylene rozpuszczalność jest ograniczona i tworzy się zawiesina z wyjątkiem pochodnej benzylowej.

Jako ogólny schemat reakcji można przyjąć równanie:



gdzie:

- Ar - reszta kwasu aromatycznego dikarboksyłowego,
- R - reszta diolu: $(\text{CH}_2)_{2-4}$; polieterole o ciężarze cząsteczkowym 600 - 1800,
- R₂ - reszta aminy pierwszorzędowej: alifatyczne $-(\text{CH}_2)_{2-17}-\text{CH}_3$, aromatyczne $-\text{CH}_2\text{Ph}$ i cykliczne C_6H_{11} ; ($\text{R}_1 = \text{H}$),
- reszta aminy drugorzędowej: heterocykliczne $-(\text{CH}_2)_{2-5}$, alifatyczne $-[(\text{CH})_{2-17}\text{CH}_3]_2$.

P r z y k ł a d 1, dla otrzymywania di-butylotereftaldiamidu. W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza się 10 g PETu (0,052 mola) oraz 37 g świeżo przedestylowanej butyloaminy co stanowi około czterokrotny nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej. Układ utrzymuje się w temperaturze wrzenia przez około 90 minut stale mieszając. Po ochłodzeniu wytworzony diamid kwasu tereftalowego sączy się pod próżnią, przemywa toluenem i suszy. Di-butylotereftaldiamid jest substancją, stałą krystaliczną, barwy białej. Po krystalizacji z etanolu wydajność wynosi 78,5% wydajności teoretycznej.

Temperatura topnienia oznaczona w bloczku 228-231°C.

Masa molowa di-oktylotereftaldiamidu 276,38.

Wzór sumaryczny di-oktylotereftaldiamidu $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$.

Analiza elementarna di-oktylotereftaldiamidu.

Pierwiastek	Obliczono (%)	Oznaczono (%)
C	69,53	69,44
H	8,75	8,84
N	10,14	10,06

P r z y k ł a d 2, dla otrzymania di-heksylotereftaldiamidu. W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza się 10 g PETu (0,052 mola) oraz 53 g świeżo przedestylowanej n-heksyloaminy, co stanowi około czterokrotny jej nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej. Układ utrzymuje się w temperaturze wrzenia przez około 180 minut stale mieszając. Po ochłodzeniu wytworzony diamid kwasu tereftalowego sączy się pod próżnią, przemywa toluenem i suszy. Di-heksylotereftaldiamid jest substancją stałą, krystaliczną, barwy białej. Po krystalizacji z etanolu wydajność wynosi 78,5% wydajności teoretycznej.

Temperatura topnienia oznaczona w bloczku 219-221°C.

Masa cząsteczkowa di-heksylotereftaldiamidu 332,49.

Wzór sumaryczny di-heksylotereftaldiamidu $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$.

Analiza elementarna di-heksylotereftaldiamidu.

Pierwiastek	Obliczono (%)	Oznaczono (%)
C	72,25	72,15
H	9,70	9,75
N	8,42	8,41

P r z y k ł a d 3, dla otrzymania di-oktylotereftaldiamidu. W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza się 10 g PETu (0,052 mola) oraz 54 g świeżo przedestylowanej n-oktyloaminy co stanowi około trzykrotny nadmiar w stosunku do obliczeń stechiometrycznych. Układ utrzymuje się w temperaturze wrzenia przez około 200 minut stale mieszając. Po ochłodzeniu wytworzony diamid kwasu tereftalowego sączy się pod próżnią, przemywa toluenem i suszy. Di-oktylotereftaldiamid jest substancją stałą, krystaliczną barwy białej. Po krystalizacji z etanolu wydajność wynosi 93,3% wydajności teoretycznej.

Temperatura topnienia oznaczona w bloczku 211-214°C.

Masa cząsteczkowa di-oktylotereftaldiamidu 388,59.

Wzór sumaryczny di-oktylotereftaldiamidu $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$.

Analiza elementarna di-oktylotereftaldiamidu.

Pierwiastek	Obliczono (%)	Oznaczono (%)
C	74,17	73,95
H	10,37	10,37
N	7,21	7,22

Przykład 4, dla otrzymania di-dodecylootereftaldiamidu. W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza się 10 g PETu (0,052 mola) oraz 40 gramów n-dodecyloaminy co stanowi jednokrotny nadmiar w stosunku do stechiometrii reakcji. Układ utrzymuje się w temperaturze 180-200°C przez około 60 minut stale mieszając. Po ochłodzeniu wytworzony diamid kwasu tereftalowego sączy się pod próżnią, przemywa toluenem, octanem etylu a na końcu metanolem i suszy. Di-dodecylootereftaldiamid jest substancją stałą, barwy białej. Po oczyszczeniu wydajność wynosi 71,5% wydajności teoretycznej.

Temperatura topnienia oznaczona w bloczku 205-207°C.

Masa cząsteczkowa di-dodecylootereftaldiamidu 500,80.

Wzór sumaryczny di-dodecylootereftaldiamidu $C_{32}H_{65}N_2O_2$.

Analiza elementarna di-dodecylootereftaldiamidu.

Pierwiastek	Obliczono (%)	Oznaczono (%)
C	76,75	76,48
H	11,27	11,20
N	5,59	5,71

Przykład 5, dla otrzymania di-oktadecylootereftaldiamidu. W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza się 10 g PETu (0,052 mola) oraz 50 gramów n-oktadecyloaminy co stanowi około jednokrotny nadmiar w stosunku do obliczeń stechiometrycznych. Układ utrzymuje się w temperaturze 150-160°C przez około 360 minut stale mieszając. Po ochłodzeniu wytworzony diamid kwasu tereftalowego sączy się pod próżnią, przemywa toluenem, octanem etylu a na końcu metanolem i suszy. Di-oktadecylootereftaldiamid jest substancją stałą, barwy białej. Po oczyszczeniu wydajności wynosi 75,0% wydajności teoretycznej.

Temperatura topnienia oznaczona w bloczku 181-184°C.

Masa cząsteczkowa di-oktadecylootereftaldiamidu 669,13.

Wzór sumaryczny di-oktadecylootereftaldiamidu $C_{44}H_{80}N_2O_2$.

Analiza elementarna di-oktadecylootereftaldiamidu.

Pierwiastek	Obliczono (%)	Oznaczono (%)
C	78,98	78,98
H	12,05	11,88
N	4,19	4,20

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania diamidów kwasów aromatycznych, **znamienny tym**, że jako materiał wsadowy stosuje się rozdrobnione poliestry kwasów aromatycznych i odpady tworzyw polimerowych użytkowych wykonane z tych poliestrów (najkorzystniej politereftalan etylenu (PET) i odpady PET takie jak butelki, folie, włókna) oraz aminy pierwszorzędowe alifatyczne $-(CH_2)_{2-17}-CH_3$, aromatyczne $-CH_2Ph$ i cykliczne C_6H_{11} , a także aminy drugorzędowe heterocykliczne $-(CH_2)_{2-5}$ i alifatyczne $-[(CH)_{2-17}-CH_3]_2$ a reakcję prowadzi się z nadmiarem powyżej 100% odpowiedniej aminy, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie od 60 do 900 minut a oczyszczanie uzyskanych diamidów kwasów aromatycznych prowadzi się przez zastosowanie w odpowiedniej kolejności toluenu, octanu etylu i metanolu.