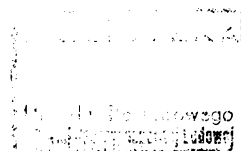


URZĄD PATENTOWY

C07c 37/20



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18065.

Kl. 12 q, 20/01.

Rheinisch - Westfälische Sprengstoff - Actien - Gesellschaft
(Wiedeń, Austria).

Sposób otrzymywania produktów kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym bezbarwnych i przezroczystych jak szkło.

Zgłoszono 11 lutego 1929 r.

Udzielono 9 marca 1933 r.

Znane są sposoby otrzymywania produktów kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym, polegające zasadniczo na tem, że z jednej strony przez zwiększenie ilości aldehydu w roztworze wyjściowym, zwiększa się cząsteczkę żywicy, z drugiej zaś strony dalszy proces prowadzi się tak, ażeby roztwór kondensacyjny był przezroczystym solem, z którego tworząca się hydrofilowa żywica nie tylko się nie wytrąca, lecz przy powolnem zagęszczaniu pod wpływem obecnych jeszcze środków rozpraszających, wody, krzepnie na galarete. Przez utwardzenie tej galarety pod działaniem ciepła otrzymuje się twardy żel, którego pory zawierają kropelki cieczy,

które nadają masie biały wygląd podobny do kości słoniowej.

Wynalazek wykonywa się w sposób następujący. Kondensację roztworu, zawierającego conajmniej 1 mol fenolu na $2\frac{1}{2}$ mola aldehydu mrówkowego, przynajmniej w ostatniej fazie prowadzi się w obecności znacznej ilości zasadowo działających środków kondensacyjnych, przyczem tworzący się produkt kondensacji nie wytrąca się, lecz pozostaje w roztworze, poczem roztwór się zubożetnia i przez oddestylowanie wody zagęszcza w takim stopniu, ażeby tworzący się sol żelatynował się na ciepło.

A zatem zgodnie z powyższem, aby otrzymać nieprzezroczyste białe produkty,

odciąga się wodę tylko w stopniu umożliwiającym zżelatynowanie roztworu kondensacyjnego; dalsze badania wykazały, że można również otrzymać przeświecające, opalizujące masy, jeżeli odpędzić wodę możliwie dokładnie. Jednakże próby otrzymania na tej drodze produktów przezroczystych jak szkło, nie dały pożądanego wyniku, ponieważ nawet po najenergiczniejszym odciągnięciu wody, produkty wytworzone z roztworów przygotowanych dotychczasowym sposobem, zawsze opalizują.

Niespodzianie okazało się, że przy odpowiednim wyborze zasady, służącej jako środek kondensacyjny, oraz kwasu niezbędnego do zobojętnienia tej zasady otrzymuje się produkty przezroczyste jak szkło. Stosując, na przykład, wodorotlenek potasowy jako środek kondensacyjny oraz kwas ftalowy do jego zobojętnienia, prowadząc przytem oddestylowanie wody do takiego stopnia, ażeby roztwór kondensacyjny posiadał jeszcze konsystencję płynną, otrzymuje się produkt ostateczny przezroczysty jak szkło. Liczne próby prowadzone w tym kierunku dały następujące wyniki.

Przy przejściu koloidu, zawierającego sól, ze stanu solu w stan żelu, występują zjawiska podobne jak przy krzepnięciu ciekłego stopionego szkła. A więc żel, zawierający sól zachowuje się podobnie, jak znane stałe roztwory. Cały szereg soli rozpuszcza się w stopionem szkłem, i przy jego krzepnięciu nie wpływa ujemnie na jego przezroczystość, natomiast cały szereg innych soli, również rozpuszczalnych w stopionem szkłem zbija się podczas jego krzepnięcia na większe cząstki i powoduje zmętnienie szkła. W tym ostatnim przypadku następuje również rozdzielenie mieszaniny, a zjawisko to, jak wiadomo, wyzyskuje się w celu otrzymywania szkła opalizującego. Obecnie ustalono z całą pewnością, że roztwór żywicy w stanie solu rozpuszcza większość soli, jednakże przechodząc w stan

żelu, zależnie od rodzaju użytych soli, daje produkt albo zupełnie przezroczysty jak szkło, albo mętny. Sole, dające produkt ostateczny, przezroczysty jak szkło, oznaczone będą w dalszym ciągu opisu terminem „sole rozpuszczalne w żelu” zaś sole zmętniające produkt ostateczny—terminem „sole nierozpuszczalne w żelu”.

Analogja zachowania się roztworów stałych (np. szkła) z jednej strony i żelów z drugiej strony w stosunku do soli, dotyczy soli o tyle, że również i przy żelach nie można ogólnie wskazać, które z soli są w nich rozpuszczalne, a które nierozpuszczalne. Dlatego też do celów niniejszego wynalazku należy każdorazowo stwierdzić, czy sól, tworząca się podczas reakcji, rozpuszcza się w żelu, czy nie. W tym celu np. przy próbie wstępnej wykonywa się kondensację przy pomocy odpowiedniej zasady i kwasu sposobem według wynalazku i roztwór żywicy oddestylowuje się tak, ażeby pozostałość dała się jeszcze odlewać. Jeśli z takiego roztworu kondensacyjnego otrzyma się produkty przezroczyste jak szkło, to sól, tworząca się z danej zasady i kwasu, jest rozpuszczalna w żelu, w przeciwnym razie jest ona nierozpuszczalna. Dzięki stwierdzeniu, że istnieją sole rozpuszczalne i nierozpuszczalne w żelach, może każdy fachowiec ustalić drogą prób z jakimi zasadami i kwasami otrzymuje się produkty mętne, a z jakimi — przezroczyste jak szkło.

Z badań naukowych, stanowiących podstawę wynalazku, okazuje się, że sole, rozpuszczalne w żelach, mają specjalną zdolność rozpraszania się w żelach tak drobno, że cząstki ich są mniejsze od długości fal świetlnych, zaś sole nierozpuszczalne w żelach wykazują skłonność łączenia się w większe kropelki roztworu, rozproszone jeszcze koloidalnie w masie, lecz skutkiem swej wielkości zmętniające produkt końcowy. Oczywiście jest więc, że przy solach rozpuszczalnych w żelach, ma się do

czynienia z jednofazowym układem, a przy solach nierozpuszczalnych w żelach — z układem dwufazowym, czego dowodzi również fakt, że przy solach nierozpuszczalnych w żelach, nawet przy możliwie daleko posuniętem odpedzeniu wody, otrzymane produkty nigdy nie są przezroczyste.

W zasadzie więc sposób otrzymywania produktów kondensacji aldehydu mrówkowego z fenolem zgodnie z wynalazkiem polega na tem, że co najmniej w ostatniej fazie procesu kondensacji mieszaninę reakcyjną, złożoną w przybliżeniu z 1 mola fenolu na każde $2\frac{1}{2}$ mola aldehydu mrówkowego ogrzewa się w obecności znacznych ilości zasadowego środka kondensacyjnego, przyczem produkt kondensacji nie wytrąca się, lecz pozostaje w roztworze, poczem roztwór ten zobojętnia się względnie zakwasza takimi kwasami, które z danemi zasadami tworzą sole rozpuszczalne w żelach, następnie roztwór przez destylację uwalnia się możliwie dokładnie od wody, zagęszczony sol odstawia się do zżelatynowania, wreszcie żel utwardza się, korzystnie przy reakcji słabo kwaśnej.

Odpowiednimi zabiegami do możliwie dokładnego odciągnięcia wody są: destylacja w próżni aż do zżelatynowania, destylacja przy znacznej zwiększonej powierzchni roztworu kondensacyjnego oraz podobne środki. W tym celu nadaje się zwłaszcza dodatek rozpuszczalników organicznych, jak np. gliceryny. Jeśli takie organiczne rozpuszczalniki dodać do roztworu kondensacyjnego przed destylacją albo podczas destylacji, to masa nawet przy dłuższem ogrzewaniu pozostaje rzadko-płynna, dzięki czemu woda daje się bardzo dobrze odpedzić.

Oczywiście nie należy używać zbyt wielkich ilości środków kondensacyjnych, aby przy późniejszym zobojętnieniu nie tworzyły się zbyt wielkie ilości soli. Jeśli nawet zasadę i kwas dobrać tak, ażeby tworzyły się z nich sole rozpuszczalne w

żelach, to jednak, jak i w innych zjawiskach rozpuszczania, może nastąpić przesylenie tak, iż nawet sole rozpuszczalne w żelach, o ile istnieją w nadmiarze, mogą wywołać zmętnienie.

Okazało się, że zobojętnianie zasadowych roztworów kondensacyjnych prowadzi do wytwarzania soli, rozpuszczalnych w żelach, zwłaszcza przy użyciu kwasów organicznych, których stała dysocjacji wynosi od 10^{-2} do 10^{-5} , i których sole alkaliczne łatwo rozpuszczają się w wodzie.

Jako szczególnie odpowiednie okazały się przytem kwasy organiczne o wyżej podanej kwasowości, które oprócz grupy karboksylowej zawierają jeszcze w cząsteczce inną grupę z zawartością tlenu, a więc np. kwasy dwu- i wielokarbonowe, oksykarbonowe, alkoholokwasy.

Dobre wyniki otrzymuje się przy użyciu, jak zasady, wodorotlenku potasowego, a jako kwasu — kwasu ftalowego, glikolowego, migdałowego, octowego lub salicylowego. Przy użyciu zasad organicznych do procesu kondensacji można stosować większość kwasów. Okazało się jednak, że nie warto posługiwać się temi zasadami, ponieważ, skutkiem nietrwałości mocnych zasad organicznych w temperaturach stosowanych zgodnie z wynalazkiem przy utwardzaniu, trudno jest otrzymać duże kawałki produktu o dobrych właściwościach.

W praktyce przy wykonaniu sposobu według wynalazku, postępuje się jak niżej.

Przykład I. 100 części wagowych aldehydu mrówkowego 30%-go (na wagę) i 23,2 cz. wag. dwunormalnego ługu potasowego ogrzewa się przez $\frac{3}{4}$ godz. pod chłodnicą zwrotną. Zachodzi przytem reakcja silnie egzotermiczna. Do gorącego jeszcze roztworu dodaje się 5,8 cz. wag. kwasu ftalowego, rozpuszczonego w alkoholu, przyczem mieszanina się odbarwia. Następnie odparowuje się możliwie dobrze,

tak jednak, ażeby masa dała się wlać do form, i utwardza się już w temperaturze od 60 do 100°C aż do całkowitego stwardnienia. W ten sposób otrzymuje się produkt bardzo jasno zabarwiony o dużej wytrzymałości i elastyczności i znacznie lepszy od znanych produktów kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym pod działaniem alkaliów, a także znacznie zdutniejszy od nich do obróbki. Jest on zwłaszcza bardzo trwały na działanie światła.

Przykład II. 100 cz. wag. krystalicznego kwasu karbolowego, 300 cz. wag. 30%-owego (na wagę) aldehydu mrówkowego i 47,5 cz. wag. dwunormalnego ługu potasowego ogrzewa się jak w przykładzie I. Reakcja ustaje po 15 min. Wówczas do masy dodaje się 70 cm³ dwunormalnego kwasu mlekowego i utwardza, jak w przykładzie I. Otrzymany produkt jest prawie bezbarwny i wykazuje te same wybitne właściwości, co i produkt otrzymany według przykładu I.

Sposobem powyższym otrzymuje się produkty dające się łatwo obrabiać, przy zastosowaniu dodatkowo niezbyt wielkiej ilości środków rozpuszczających względnie rozcieńczających. Te ostatnie mogą również służyć do ułatwiania całkowitego odpędzenia wody z masy przy destylacji. W wielu przypadkach jest pożądané, aby uniknąć późniejszego wysychania i kurczenia się masy. Można jednakże stosować rozpuszczalniki, działające jedynie rozcieńczająco albo też rozpuszczalniki, które z masą lub z wodą tworzą pożądané związki.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I i II, z tą różnicą, że roztworu kondensacyjnego dodaje się 25 cz. wag. 80%-wej gliceryny. Gotowanie musi tu trwać nieco dłużej skutkiem rozcieńczania roztworu gliceryną. Produkty, dające się otrzymać w ten sposób, są w porównaniu z produktami, otrzymanymi bez dodatku gliceryny bardzo giętkie i dają się łatwo

obrabiać. Można je obrabiać mechanicznie jak galalit, a także można je znacznie szybciej i z lepszym wynikiem obrabiać na tokarce. Dają się one również sztancować i frezować, co było niemożliwe przy użyciu dotychczas znanych produktów kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I, jednak zamiast ługu potasowego bierze się odpowiednią ilość dwunormalnego roztworu piperydyny, a następnie zamiast kwasem organicznym wysyca się teoretyczną ilością kwasu solnego. Otrzymuje się produkt jasno zabarwiony, przezroczysty i dający się dobrze obrabiać.

Można również zacząć kondensację w środowisku kwaśnem i prowadzić dalej w alkalicznem. Taki wielofazowy proces prowadzi również do otrzymywania produktów zupełnie przezroczystych.

Chcąc rozpoczynać kondensację w środowisku kwaśnem, postępuje się jak niżej.

Przykład V. 100 cz. wag. kwasu karbolowego ogrzewa się z 300 cz. wag. aldehydu mrówkowego i około 1 cz. 2*n* HCl. Wytrąconą w kwasie białą żywicę rozpuszcza się przez dodanie około 500 cm³ 2*n* KOH, a następnie kondensuje w środowisku alkalicznem około 25 min, poczem dodaje się około 12 g kwasu ftalowego (15%) i 35 g gliceryny, destyluje się a po obróbce na gorąco otrzymuje się zupełnie jasny produkt.

Oczywiście zamiast wolnych zasad można do kondensacji stosować również sole, które z wolnym fenolem na gorąco przetwarzają się na fenolany, ponieważ jest to równoznaczne z użyciem wolnej zasady. Np. można użyć w tym przypadku węglanów alkaliów lub zasad organicznych.

Sposób według wynalazku można zmieniać, nie przekraczając jego zakresu. Tak więc, na przykład można do kondensacji stosować wszystkie inne nadające się do

tego celu fenole oraz wszelkie inne aldehydy, a zwłaszcza ich polimerony.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku są zupełnie przezroczyste jak szkło, są trwałe na działanie światła, dają się doskonale obrabiać i są niełamliwe.

Jeśli przy wykonaniu niniejszego sposobu nie odpędzać wody możliwie dokładnie, to również i tutaj otrzymuje się produkty mętne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania produktów kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym bezbarwnych i przezroczystych jak szkło, zapomocą którego przynajmniej w ostatniej fazie kondensacji ogrzewa się mieszaninę reakcyjną złożoną mniej więcej z 1 mola fenolu i $2\frac{1}{2}$ moli aldehydu mrówkowego, przyczem żywica powstała podczas kondensowania zapomocą środków alkalicznych pozostaje w roztworze, a na-

stępnie całą mieszaninę poddaje się destylacji i utwardzaniu, znamieny tem, że wymieniony roztwór kondensacyjny zobojętnia się, względnie zakwasza takimi kwasami, które z użytymi zasadami tworzą sole rozpuszczalne w żelu, poczem roztwór ten możliwie uwalnia się od wody zapomocą jej oddestylowania, pozostawia zagęszczony żel do zakrzepnięcia, a wreszcie utwardza go przy odczynie słabo kwaśnym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako zasady stosuje się wodorotlenek potasowy lub zasady organiczne, a jako kwasy — kwas ftalowy, glikolowy, migdałowy, octowy lub salicyłowy.

Rheinisch-Westfälische
Sprengstoff-
Actien-Gesellschaft.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.