

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29763

Kl. 12 p, 15
MKP co 7 d, 231

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

Sposób wytwarzania mas sztucznych, zawierających azot i odpornych na działanie ługów potasowcowych i kwasów

Zgłoszono 27 czerwca 1938

Udzielono 24 kwietnia 1941

Pierwszeństwo: 4 sierpnia 1937 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania mas sztucznych, zawierających azot i odpornych na działanie ługów potasowcowych i kwasów.

Wiadomo, że w wyniku reakcji etylenoiminy z cyjanianem fenylowym w roztworze eterowym otrzymuje się mocznik fenyłowinylowy w postaci igieł o punkcie topnienia 82°C; związek ten ulega łatwo rozkładowi pod działaniem kwasów i ługów potasowcowych.

Stwierdzono, że można wytwarzać produkty odporne na działanie ługów potasowcowych i kwasów, jeżeli kondensację etylenoiminy, jej polimerów lub homologów z izo- lub izotiocyjanianami przeprowadza

się tak, aby jednocześnie następowała polimeryzacja. W ten sposób otrzymuje się substancje o charakterze żywic. Polimeryzację przeprowadza się w podwyższonej temperaturze. Reakcja przebiega najlepiej w roztworze. Jako rozpuszczalnik etylenoiminy można stosować wodę, alkohole oraz rozpuszczalniki nie zawierające grup wodorotlenowych. W ten sposób otrzymuje się żywice całkowicie odporne na działanie kwasów i ługów potasowcowych, zawierające około 15 — 20% azotu i rozpuszczalne jedynie w anilinie lub alkoholach wysokowrzących. Aby wytworzyć takie produkty, można np. do 50%-owego wodnego roztworu etylenoiminy dodawać kroplami 1/2

mola izocyjanianu fenyłowego. Następnie, gdy temperatura dojdzie do 40°C, utrzymuje się ją możliwie na tej wysokości. Po dodaniu izocyjanianu fenyłowego masę tę powtórnie silnie się miesza, a następnie pozostawia w spokoju. Po upływie kilku godzin następuje dalsza polimeryzacja, przy czym może nastąpić ogrzanie do temperatur powyżej 200°C.

Mieszaninę otrzymaną po polimeryzacji oczyszcza się przez gotowanie z 10%-owym gorącym kwasem siarkowym i z wodą. Przeprowadzanie kondensacji etylenoiminy w roztworze wodnym z aromatycznymi izo- względnie izotiocyjanianami jest niedogodne przez to, że część cyjanianu reaguje z wodą, co wpływa na zmniejszenie wydajności czystego produktu polimeryzacji. Z tego powodu korzystniej jest stosować zamiast wody alkohole albo też rozpuszczalniki nie zawierające grup wodorotlenowych, jak np. benzen, anilinę lub trójchloroetylen. Zwłaszcza ostatni ze wspomnianych rozpuszczalników nadaje się szczególnie dobrze, ponieważ trójchloroetylen przyłącza się do etylenoiminy i w ten sposób znacznie przyspiesza polimeryzację.

Otrzymywane produkty można stosować jako materiały sztuczne, które dają się barwić bezpośrednio. Produkty te, stosowane jako dodatek do włókien przędzonych, nadają również tym włóknom pod względem barwierskim charakter wełny, a więc stanowią one środek animalizujący.

Poniżej podano kilka przykładów wytwarzania opisanych materiałów.

Przykład I. Do 5 kg wodnego 50%-owego roztworu etylenoiminy wkrapla się powoli przy jednoczesnym mieszaniu 5 kg izocyjanianu fenyłowego. Najpierw powstaje biała emulsja, która staje się coraz bardziej gęsta, przy czym pod koniec reakcji wytworzony produkt zastyga na nierozpuszczalną masę białą. Otrzymany produkt reakcji uwalnia się przez odessa-

nie od niewielkiej ilości zawartego w nim jeszcze roztworu, po rozdrobnieniu ogrzewa się go w ciągu 15 minut do temperatury 70° z 10%-owym kwasem siarkowym i bezpośrednio po tym wygotowuje dokładnie w wodzie. Produkt o charakterze żywicy jest zupełnie nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i ługach potasowcowych.

Przykład II. 500 cm³ wodnego 80%-owego roztworu etylenoiminy rozpuszcza się w 2,5 litrach metanolu. Do tego roztworu w warunkach, opisanych w przykładzie I, dodaje się 1,1 kg izocyjanianu fenyłowego. Otrzymany produkt zawiera 16% azotu i jest zupełnie nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i ługach potasowcowych.

Przykład III. 1 liter etylenoiminy rozcieńcza się 1 litrem benzenu i 1 litrem trójchloroetyleny. Do tej mieszaniny, chłodzonej i znajdującej się pod chłodnicą zwrotną, wkrapla się 2,5 litra izocyjanianu fenyłowego. Jest rzeczą ważną, aby podczas wkraplania temperatura nie przekroczyła 40°C, w razie zaś stwierdzenia nagłego wzrostu temperatury należy natychmiast przerwać dodawanie izocyjanianu fenyłowego. Podczas trwania reakcji należy mieszaninę reakcyjną mieszać powoli. Ciągły roztwór o żółtym kolorze miodu pozostawia się w spokoju w ciągu 24 godzin przy jednoczesnym chłodzeniu, przy czym następuje dalsza polimeryzacja i reakcja dodatkowa. W wyższych temperaturach ciągły roztwór przechodzi w produkt o charakterze żywicy i o wyglądzie bursztynu, który w odróżnieniu od roztworów nie rozpuszcza się już w benzenie, natomiast rozpuszcza się tylko w cykloheksanolu i anilinie.

Przykład IV. Do roztworu 1190 g fenyloizocyjanianu w 1190 g trójchloroetyleny, mieszając powoli, wkrapla się 530 cm³ wodnej 80%-owej etylenoiminy, przy czym należy zważać, aby temperatura nie

przekroczyła 40°C. Po skończonej reakcji całą masę pozostawia się w ciągu paru godzin w spokoju i ogrzewa na łaźni parowej w ciągu 4 godzin. Otrzymany biały szklisty produkt polimeryzacji o zawartości 11,72% azotu również nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach i ługach potasowcowych.

Przykład V. Do 100 cm³ wodnego 98,5%-owego roztworu etylenoiminy wprowadza się 100 cm³ trójchloroetylenu i 100 cm³ benzenu. Do tego roztworu wkrapla się powoli z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej i przy jednoczesnym mieszaniu 180 cm³ fenyloizotiocyanianu. Podczas dodawania tego związku temperatura nie powinna przekroczyć 40°C. Otrzymana bardzo lepka biała emulsja po ogrzaniu w ciągu krótkiego czasu do 60°C staje się zupełnie przezroczysta. Z tego bezbarwnego roztworu można również łatwo otrzymać produkty o charakterze żywic, jeżeli po opisanej reakcji spowoduje się dalszą polimeryzację przez podniesienie temperatury.

Przykład VI. Do 500 cm³ roztworu wodnej 98%-owej etylenoiminy w 1 litrze benzenu w kolbie z okrągłym dnem przy jednoczesnym chłodzeniu wodą wkrapla się 500 cm³ izocyjanianu fenyłowego, oczyszczonego przez destylację, przy czym otrzymuje się roztwór zupełnie przezroczysty. W roztworze, pozostawionym w spokoju w ciągu dłuższego czasu w temperaturze pokojowej, zachodzi dalszy przebieg kondensacji, przy czym lepkość produktu kondensacji wzrasta z każdym dniem. Po upływie 4 dni polimeryzacja przebiega już w tak dalekim stopniu, że rozpuszczalnik w postaci oddzielnej warstwy oddziela się od produktu, który jest już nie rozpuszczalny w benzenie. Po odlaniu benzenu pozostaje przezroczysta, czysta, gęsta masa ciekła, która daje się wyciągać w cienkie nitki. Otrzymany produkt jest nie rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i ługach

potasowcowych i wykazuje bardzo dobre powinowactwo do kwaśnych barwników, barwiących wełnę.

Produkt ten można jeszcze raz poddać przemianę za pomocą 1/2 mola izocyjanianu fenyłowego. Otrzymuje się przy tym pomarańczowo zabarwioną żywicę, topniejącą w temperaturze 112°C i rozpuszczalną w gorącym cykloheksanolu.

Przykład VII. 30%-owy wodny roztwór etylenoiminy polimeryzuje się przepuszczając dwutlenek węgla, a do otrzymanego gęstego roztworu wkrapla się 1 mol izocyjanianu fenyłowego. Otrzymuje się biały proszek, który w temperaturze 215°C topnieje, tworząc żywicę brązową. Otrzymany produkt zawiera 16,8% azotu; rozpuszcza się on w pirydynie, cykloheksanolu, cykloheksanonie, butyloglikolu i w etylenochlorohydrynie, jest natomiast nie rozpuszczalny w rozcieńczonych ługach potasowcowych i kwasach.

Przykład VIII. Do 1 mola *N* - benzyloetylenoiminy wkrapla się ostrożnie 1 mol izocyjanianu fenyłowego, przy czym następuje bardzo mocne wydzielanie się ciepła. Cała masa pozostawiona w spokoju przez noc polimeryzuje się na żółtą, szklistą żywicę, topniejącą w temperaturze 45°C i następnie zestalającą się. Stopiona żywica po ochłodzeniu staje się szklisto brązowa. Temperatura topnienia tego ostatniego produktu kondensacji wynosi 185°C.

Przykład IX. Roztwór 100 cm³ wodnej 98%-owej etylenoiminy w 100 cm³ benzenu i 100 cm³ aniliny poddaje się kondensacji z 200 cm³ świeżo przedestylowanego izocyjanianu fenyłowego w temperaturze 40 — 45°C. Dodawanie tego izocyjanianu trwa 2 godziny. Otrzymane kryształy odsysa się i stapia. Krzepną one na białą masę o charakterze żywicy. Ta żywica sztuczna posiada bardzo wysoki punkt topnienia, gdyż dopiero powyżej 200°C zaczyna ona brązowieć nie topniejąc przy tym.

Przykład X. Do roztworu 100 cm³

wodnej 98%-owej etylenoiminy w 100 cm³ benzenu i 100 cm³ tróchloroetyleny dodaje się powoli w temperaturze 45°C 275 cm³ izocyjanianu fenyłowego. W celu spowodowania reakcji całą masę pozostawia się w ciągu 4 godzin w temperaturze 60 — 70°C na łaźni wodnej. Powstały roztwór ciągliwy reaguje ze 100 cm³ aniliny, wydzielając znaczną ilość ciepła, przy czym powstaje twarda, mocna masa, która jest tylko częściowo rozpuszczalna w alkoholach wyższych i pirydynie. Otrzymany produkt reakcji rozpuszcza się na gorąco w cykloheksanolu; po ochłodzeniu powstaje białe mleczne zmętnienie. Produkt ten po przetopieniu tworzy jasnobrązową żywicę szklistą.

Przykład XI. Do roztworu 45 g wodnej 98%-owej etylenoiminy i 200 g benzenu w 93 g aniliny w kolbie z okrągłym dnem, zaopatrzonej w chłodnicę, wkrapla się 238 g izocyjanianu fenyłowego w temperaturze 10°C. Otrzymany produkt przepatnia się. Utworzona w ten sposób żywica sztuczna jest żółta i przejrzysta. W stanie stopionym daje się ona wyciągać w nitki.

Przykład XII. Do roztworu 100 cm³ 98%-owej etylenoiminy w 200 cm³ benzenu wkrapla się 120 cm³ izocyjanianu fenyłowego (1/2 mola) w temperaturze 10°C. Po dodaniu około 100 cm³ izocyjanianu fenyłowego mieszanina reakcyjna zaczyna się zestalać. Otrzymałą papkę zadaje się 100 cm³ lodowatego kwasu octowego przy jednoczesnym mocnym chłodzeniu. Po dodaniu około 20 cm³ lodowatego kwasu octowego temperatura wzrasta nagle z 5° na 70°C (temperatura polimeryzacji). Przy dalszym dodawaniu lodowatego kwasu octowego wytwarzany produkt reakcji zbija się stopniowo na ciągliwą masę. Otrzymała w ten sposób żywica jest nie rozpuszczalna w benzenie, jednakże rozpuszcza się w gorącym cykloheksanolu.

Przykład XIII. Do roztworu wodnej 100 cm³ 98%-owej etylenoiminy w 200 cm³

benzeniu wprowadza się 120 cm³ izocyjanianu fenyłowego. Po pozostawieniu tej mieszaniny reakcyjnej w spokoju w ciągu 2 dni dodaje się 25 cm³ kwasu etylosiarkowego, przy czym temperatura wzrasta do 70°C. Po ochłodzeniu wytworzoną masę ogrzewa się do stopienia, przy czym otrzymuje się białą masę o charakterze żywicy.

Przykład XIV. Do roztworu 100 cm³ etylenoiminy (98%-owej) w 200 cm³ benzenu wprowadza się 120 cm³ izocyjanianu fenyłowego w temperaturze 5°C. Należy zważać, aby temperatura nie przekroczyła 10°C. Do tej mieszaniny reakcyjnej dodaje się stopniowo 100 cm³ kwasu mlekowego, przy czym temperatura nagle wzrasta do 60°C. Żywica utworzona pod działaniem ciepła polimeryzacji jest nie rozpuszczalna w benzenie, jednakże rozpuszcza się w cykloheksanolu.

Przykład XV. Roztwór 100 cm³ 98%-owej etylenoiminy w 200 cm³ benzenu poddaje się reakcji w temperaturze 5°C z 240 cm³ izocyjanianu fenyłowego. Po dodaniu 160 cm³ izocyjanianu fenyłowego całą masę reakcyjną rozcieńcza się ponownie za pomocą 200 cm³ benzenu, po czym dodaje się resztę izocyjanianu fenyłowego. Do tej gęstej papki dodaje się powoli 100 cm³ kwasu mlekowego, wskutek czego masa przechodzi do roztworu przy silnym ogrzaniu samorzutnym. Wskutek polimeryzacji kwasowej produkt o charakterze żywicy stał się nie rozpuszczalny w benzenie, przy czym powstają dwie warstwy, które się oddziela przez zlanie.

Przykład XVI. Do roztworu 100 cm³ 98%-owej etylenoiminy w 200 cm³ benzenu wkrapla się 260 cm³ izocyjanianu benzyłowego. Podczas dodawania izocyjanianu benzyłowego należy utrzymywać temperaturę 40°C. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się w spokoju w ciągu kilkunastu godzin, po czym powstaje żółty lepki roztwór. Połowę tego roztworu poddaje się

jeszcze w ciągu dłuższego czasu dalszej polimeryzacji w zwykłej temperaturze, wskutek czego żółty produkt kondensacji staje się nie rozpuszczalny w benzenie. Resztę roztworu zadaje się 50 cm³ kwasu mlekowego, przy czym przy jednoczesnym podniesieniu się temperatury zaczyna się dalsza polimeryzacja, a roztwór odbarwia się.

Przykład XVII. Do roztworu wodnej 100 cm³ 98%-owej etylenoiminy w 100 cm³ benzenu wprowadza się 230 cm³ cykloheksanonu. Temperatura wzrasta przy tym do 50°C. Otrzymuje się produkt w postaci długich igieł, które przy ogrzaniu na łaźni wodnej topnieją; do tego roztworu dodaje się stopniowo 200 cm³ świeżo przedestylowanego izocyjanianu fenyłowego w ciągu 6 godzin. Po ukończeniu reakcji całą masę ogrzewa się jeszcze raz w ciągu 8 godzin na łaźni parowej. Otrzymana brązowa żywica jest zupełnie nie rozpuszczalna w kwasach oraz ługach potasowcowych i daje się bardzo dobrze barwić kwaśnymi barwnikami, stosowanymi do barwienia wełny.

Przykład XVIII. Do roztworu 100 cm³ 98%-owej etylenoiminy w 100 cm³ benzenu wprowadza się ostrożnie kroplami 200 cm³ świeżo przedestylowanego izocyjanianu fenyłowego w temperaturze reakcji 40 — 45°C w ciągu 4 godzin. Do tego roztworu dodaje się 50 cm³ alkoholu etylowego; produkt reakcji stanowi wówczas przejrzysty roztwór, klarowny jak woda. Po dodaniu 5 cm³ lodowatego kwasu octowego mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na łaźni parowej, przy czym temperatura wzrasta do 120°C. Otrzymuje się bardzo lepłą żywicę o wyglądzie czerwopomarańczowym.

Przykład XIX. Do 1 mola etylenoiminy, spolimeryzowanej za pomocą dwutlenku węgla, rozcieńczonej 50 cm³ benzenu, wprowadza się kroplami w ciągu 8 godzin w temperaturze 40 — 45°C jednocześnie

powoli mieszając 1 mol świeżo destylowany izotiocyanian fenyłowy. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 10 godzin na łaźni parowej. Wytworzona żywica czerwobrazowa rozpuszcza się w cykloheksanonie i etylenochlorohydrynie. Zamiast izotiocyanianu fenyłowego w taki sam sposób i z takim samym skutkiem można stosować izocyjanian fenyłowy.

Przykład XX. Do roztworu 120 cm³ 1,3 - propylenoiminy w 100 cm³ alkoholu i 100 cm³ benzenu dodaje się powoli jednocześnie mieszając 235 cm³ izocyjanianu fenyłowego, oczyszczonego przez destylację. Należy uważać, aby podczas dodawania utrzymywała się możliwie stale temperatura 30°C. Pomarańczowoczerwoną mieszaninę reakcyjną pozostawia się w spokoju w ciągu 2 dni w temperaturze 32°C, po czym dodaje się porcjami 50 cm³ czystego kwasu mlekowego. Temperatura wzrasta przy tym do 70°C, przy czym następuje ożywione kipienie. Po upływie 4 godzin dodaje się powtórnie tyle kwasu mlekowego (około 60 cm³), aby roztwór mieszaniny stracił swe czerwone zabarwienie i był zaledwie słabo zabarwiony na żółto. Po upływie następnych 24 godzin roztwór staje się coraz bardziej ciągliwy. Pod koniec reakcji dodaje się 20 cm³ cykloheksanolu. Gotowy produkt kondensacji stanowi wówczas klarowny, bardzo lepki roztwór, słabo zabarwiony na żółto. Przez odparowanie na łaźni wodnej uzyskuje się ładną żywicę przejrzystą.

Przykład XXI. Do mieszaniny 100 cm³ butylenoiminy i 50 cm³ benzenu dodaje się kroplami jednocześnie mieszając 200 cm³ destylowanego izocyjanianu fenyłowego i 100 cm³ alkoholu. Należy zważać, aby podczas wprowadzania izocyjanianu fenyłowego temperatura reakcji wynosiła 40 — 45°C. Po pozostawieniu masy reakcyjnej w spokoju w ciągu kilkunastu godzin wprowadza się ostrożnie 25 g chlorku chloroace-

tylu. Reakcja zachodzi bardzo energicznie. Po pozostawieniu w spokoju w ciągu 24 godzin do masy reakcyjnej wprowadza się 20 g kwasu mlekowego i całą tę masę poddaje się jeszcze raz dalszej polimeryzacji w ciągu 3 dni.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania mas sztucznych, zawierających azot i odpornych na działanie ługów potasowcowych i kwasów, znamienny tym, że aromatyczne izocyjaniany lub izotiocyjaniany poddaje się polimeryzacji razem z etylenoiminą lub jej homologami albo polimerami tych produktów

(np. przez działanie ciepłem lub czynnikami chemicznymi, takimi jak kwas lub potasowcowy związek reagujący zasadowo).

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w rozpuszczalnikach, nie zawierających grup wodorotlenowych, np. w węglowodorach takich, jak benzen, toluen lub w węglowodorach zawierających chlor, np. trójchłoroetylenie, albo w aminach aromatycznych lub też w cykloheksanonie.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy