

Warszawa, 15 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

Co7 d 55/50

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25870.

Kl. 12 p, 10.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania aldehydowych produktów kondensacji.

Zgłoszono 25 września 1936 r.

Udzielono 6 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 28 września 1935 r. (Szwajcaria).

Wykryto, że aminotrójazyiny względnie ich pochodne reagują z aldehydami lub substancjami je odszczepiającymi, zwłaszcza z aldehydem mrówkowym albo jego polimerami, tworząc nowe cenne produkty kondensacji.

Z pomiędzy aminotrójazyin wchodzi w grę zwłaszcza 2, 4, 6 - trójamino - 1, 3, 5 - trójazyina, nazywana zwykle melaminą, która okazała się szczególnie korzystną. Oprócz melaminy można stosować do reakcji tej również pochodne melaminy, jak np. te związki, które tworzą się z melaminy przez odamidowanie, jak melam, melem, melon, albo te związki, które powstają przez zastąpienie jednej lub dwóch grup aminowych grupami OH, jak ammelin i ammelid. Można także poddawać reakcji tej

inne pochodne, w których część grup aminowych jest podstawiona innymi grupami najrozmaitszego rodzaju, jak np. wodorem, chlorowcem, grupą aryłową, alkylową lub aralkylową. Jako takie pochodne można wymienić 4, 6 - dwuamino - 1, 3, 5 - trójazyinę (formoguanaminę), 2 - chloro - 4, 6 - dwuamino - 1, 3, 5 - trójazyinę, 2 - (p - oksyfenylo) - 4, 6 - dwuamino - 1, 3, 5 - trójazyinę, 2 - fenyl - 4 - amino - 6 - oksy - 1, 3, 5 - trójazyinę i t. d. Można również jako materiał wyjściowy stosować także amino - trójazyiny, w których atomy wodoru grup aminowych są podstawione całkowicie lub częściowo powyżej wspomnianymi grupami, jak np. symetryczną trójarylomelaminę, jedno-, dwu-, trójalkylomelaminę lub odpowiednie aralkylomela-

miny i t. d. Ponadto stosowane być mogą izo - pochodne aminotrójazyń, przy czym oprócz znanego przekształcenia pierścienia trójązynowego w jego postać izo atomy wodoru, związane z azotem pierścieniowym, mogą być również zastąpione całkowicie lub częściowo podstawnikami wszelkiego rodzaju.

Jako aldehyd wchodzi w grę przede wszystkim aldehyd mrówkowy względnie jego polimery, jak para - formaldehyd. Można jednak stosować również i inne aldehydy, a mianowicie oprócz aldehydów alifatycznych również aldehydy aromatyczne albo heterocykliczne, jak np. benzaldehyd lub furfurol.

W sposobie według wynalazku niniejszego uwzględniono zwłaszcza wytwarzanie produktów kondensacji aldehydu mrówkowego z 2, 4, 6 - trójamino - 1, 3, 5 - trójązyną (melaminą), dotyczy to jednak również innych aminotrójazyń względnie ich pochodnych.

Melamina reaguje nadspodziewanie łatwo z obojętnym wodnym roztworem aldehydu mrówkowego i to we wszelkich możliwych stosunkach cząsteczkowych melaminy i aldehydu mrówkowego. Na zimno tworzą się po dłuższym oddziaływaniu związki metylolowe, które przy odpowiednim stężeniu mogą się wydzielić z roztworu w postaci krystalicznej. Na gorąco związki metylolowe tworzą się już po upływie bardzo krótkiego czasu, np. po kilkuminutowym gotowaniu, i można je wydzielić z roztworu przez ochłodzenie. Przy dalszym ogrzewaniu następuje szybko, wskutek przebiegającej kondensacji, tworzenie się żywicy hydrofilowych i hydrofobowych, z których żywice hydrofobowe wydzielają się przy ochładzaniu, względnie przy dłuższym trwaniu reakcji nawet i na gorąco, tworząc warstwy. Przy dłuższej trwającym ogrzewaniu następuje ztwardnienie tych żywic — poprzez fazę w rodzaju gumy — na nierozpuszczalny produkt polimeryzacji.

Zależnie od żadanego produktu kondensacji można reakcję przerwać w dowolnym stadium kondensacji i produkt kondensacji otrzymać w sposób znany przez odsączenie, odparowanie, osadzanie, dekantowanie, suszenie i t. d. W ten sposób do użytku praktycznego można wprowadzić cały szereg produktów reakcji poczynawszy od związków metylolowych poprzez żywice hydrofilowe i hydrofobowe.

Stężenie jonów wodorowych wywiera bardzo duży wpływ na szybkość reakcji. Przy odczynie obojętnym lub słabo zasadowym kondensacja przebiega na ogół biorąc najwolniej. Przy odczynie słabo kwaśnym osiąga się znaczne przyspieszenie kondensacji. Również i odczyn mocno zasadowy powoduje przyspieszenie kondensacji.

Zależnie od sposobu przeprowadzania kondensacji tworzą się łatwo, przy dowolnych stosunkach cząsteczkowych melaminy i aldehydu mrówkowego, np. od 1 : 1 do 1 : 20, klarowne hydrofilowe lub hydrofobowe produkty kondensacji. Przy tym właściwości hydrofobowe produktów kondensacji zależą w znacznym stopniu od wartości p_H roztworów. Wydzielone, jeszcze nie bardzo spolimeryzowane żywice hydrofobowe posiadają mianowicie tę właściwość, że z kwasami ponownie rozpuszczają się dając roztwór klarowny. W razie dodania ługu żywice wytrącają się z powrotem, po dodaniu zaś kwasu rozpuszczają się ponownie. Właściwość tę wykazują nie tylko żywcowate produkty kondensacji melaminy, lecz również związki melamino - metylowe, można więc ją wyzyskać do różnych celów, jak np. do osadzania produktów kondensacji na włóknach.

W celu wytworzenia technicznych produktów kondensacji często nie potrzeba wprowadzać do reakcji takiej ilości aldehydu mrówkowego, jaka może być związana maksymalnie, gdyż produkty kondensacji, zawierające mniejsze ilości aldehydu

mrówkowego, wykazują również dobre właściwości techniczne.

Kondensację można przeprowadzać również w kilku stadiach stosując początkowo w nadmiarze bądź melaminę, bądź aldehyd mrówkowy i poddając następnie utworzoną mieszaninę reakcyjną w jednym lub kilku stadiach działaniu składnika, znajdującego się w niej w nadmiarze. Np. na jeden mol melaminy można działać $\frac{1}{2}$ mola aldehydu mrówkowego i utworzony produkt traktować nową ilością aldehydu mrówkowego. Można jednak również wytworzyć produkt kondensacji za pomocą dużej ilości aldehydu mrówkowego i produkt ten poddać reakcji z nowymi ilościami melaminy.

Reakcje melaminy z aldehydem mrówkowym można przeprowadzać zamiast w roztworach wodnych również i w środowisku organicznym, przy czym wytwarzają się bezpośrednio roztwory odnośnych produktów kondensacji w rozpuszczalnikach organicznych, które mogą znaleźć zastosowanie przy wytwarzaniu lakierów lub jako dodatki do nich, np. do lakierów nitrocelulozowych. Jako rozpuszczalniki tego rodzaju można wymienić np. alkohol etylowy i butylowy albo glicerydy kwasu tłuszczowego z oleju lnianego. Kondensację można przeprowadzać w rozpuszczalnikach wodno - organicznych, np. w 50% - owym wodnym roztworze alkoholu.

Kondensację melaminy z aldehydem mrówkowym można również przeprowadzać bez rozpuszczalników stosując np. paraformaldehyd.

Przy stosowaniu rozpuszczalników korzystne może być prowadzenie reakcji w naczyniach zamkniętych (autoklawach), dzięki czemu można również obrać temperaturę reakcji wyższą od punktu wrzenia rozpuszczalnika, jak np. przy stosowaniu alkoholu etylowego.

Produkty kondensacji aldehydu mrówkowego z melaminą, otrzymane za pomocą

opisanych reakcji, wykazują właściwość zachowywania twardości na gorąco, to jest pod działaniem ciepła są nietopliwe i nierozpuszczalne; są one odporne na działanie światła i nie posiadają własnego zabarwienia. Można je więc stosować do najrozmaitszych celów, np. do wytwarzania mas plastycznych; jako leirwo; jako środki wiążące do wytwarzania mas, dających się wtlaczać do form, i produktów uwarstwionych, ponadto jako środki do sklejaniania, stosowane zwłaszcza w przemyśle drzewnym; do apreturowania materiałów, do nadawania im odporności na gnienie oraz do matowania, następnie jako środki do nadawania podłożom zabarwionym lub przeznaczonym do zabarwienia odporności na pranie, działanie wody i światła; do impregnacji materiałów odpornych na działanie wody; jako dodatki do lakieru stosowane w przemyśle lakierniczym. Wspomniane produkty kondensacji wykazują nadszpodziewaną odporność na działanie ciepła, to jest można je poddawać działaniu ciepła w wysokiej temperaturze bez obawy ich rozkładu. Okoliczność ta stanowi doniosłą zaletę zwłaszcza przy otrzymywaniu z nich wyrobów wytwarzanych na gorąco, jako to przedmiotów wytłaczanych (tłoczonych) i uwarstwionych, gdyż dzięki wysokiej temperaturze rozkładu wytworzonego produktu temperatura prasy nie koniecznie musi być utrzymywana w wąskich granicach, lecz może się wahać w granicach znacznie rozszerzonych. Żywice melaminowe są pod tym względem podobne do żywic fenolowych. Ponadto produkty kondensacji aldehydu mrówkowego z melaminą wykazują w stanie utwardzonym nadszpodziewanie dobrą odporność na działanie wody.

Podobnie jak melaminę można z aldehydem mrówkowym przeprowadzać w odpowiedniej ilości produktów kondensacji również i inne aminotrójazyiny względnie ich pochodne.

Zamiast stosowania do kondensacji sa-

mych aminotrójazyn można je stosować z dodatkiem związków, tworzących z aldehydami żywice, jak fenoli, mocznika, tiomocznika, aniliny i substancji podobnych albo mieszaniny tych substancji, przy czym otrzymuje się mieszane produkty kondensacji. Również i w tym przypadku kondensację przeprowadza się w kilku stadiach, przy czym np. do produktu kondensacji, otrzymanego w pierwszych stadiach i wytworzonego przy użyciu aldehydu mrówkowego w ilości dostatecznej względnie przy użyciu aldehydu tego w nadmiarze, można dodać składników wprowadzanych w stadiach następnych. Produkty kondensacji aminotrójazyny można również mieszać względnie kondensować dalej z innymi żywicami naturalnymi lub sztucznymi, np. z produktami kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym lub mocznikiem względ-

nie tiomocznikiem. Ponadto w każdym stadium kondensacji można dodawać innych substancji, jak barwników, materiałów wypełniających, zmiekczających, środków odpornych na działanie wody i t. d.

Przykład I. 12,6 części wagowych (0,1 mola) melaminy rozpuszcza się w 75 częściach objętościowych (0,8 mola) 32%-owego (objętościowo) obojętnego aldehydu mrówkowego na kąpieli wodnej i pozostawia na niej w ciągu 10 minut. Następnie mieszaninę tę ochładza się, przy czym już przy ochładzaniu wydzielają się kłaczk. Po upływie dwóch dni odcedza się osad krystaliczny, przemywa dokładnie alkoholem i suszy w ciągu 5 godzin w temperaturze 60°C.

Otrzymany produkt stanowi proszek; pod mikroskopem wydaje się on krystaliczny.

Analiza:	C	H	N
Obliczono jako $C_3H_6N_6 \cdot 6 CH_2 O \cdot H_2O$	33,2	6,2	25,9
Znaleziono	33,2	6,2	26,5

Otrzymany związek topnieje w temperaturze 150°C tworząc ciecz przezroczystą, która przy dalszym ogrzewaniu przechodzi w szklisty, twardy produkt nierozpuszczalny w wodzie.

Zupełnie podobnie zamiast związków heksametylolowych można wytwarzać z mniejszą ilością aldehydu mrówkowego inne związki metylołowe. Te związki metylołowe są rozpuszczalne w gorącej wodzie i wykrystalizowują z powrotem przy ochładzaniu. Przez dodanie kwasu otrzymuje się roztwory, pozostające przezroczystymi i na zimno. Te roztwory związków metylołowych doskonale nadają się również jako środki impregnacyjne, np. do tkanin.

Przykład II. 126 części wagowych melaminy (1 mol) rozpuszcza się na wrzącej kąpieli wodnej pod chłodnicą zwrotną w 424 częściach objętościowych 31,8%-owego (objętościowo) obojętnego aldehydu mrów-

kowego (4½ mola) i doprowadza do reakcji. Po upływie 30 minut w próbce, rozcieńczonej w probówce dużą ilością wody, powstaje osad żywicy, po upływie zaś 40 minut w próbce takiej powstaje osad żywicy już po rozcieńczeniu jej wodą, wziętą w ilości równej jej objętości. Roztwór wówczas ochładza się. 235 części wagowych tego produktu kondensacji melaminy z aldehydem mrówkowym zagniata się z 50 częściami wagowymi błonnika i suszy w suszarce powietrznej w ciągu 2 godzin w temperaturze 70 — 80°C. Otrzymany produkt miele się następnie z 0,5 części wagowej stearynianu cynku i wytłacza z masy tej małe talerzyki w temperaturze 145°C i pod ciśnieniem około 150 kg/cm². Otrzymane wytwory tłoczone, wykazujące przy tłoczeniu w ciągu 3, 1½ i 1 min bardzo dobrą twardość i połyśk, posiadały następującą zdolność pochłaniania wody:

Czas tłoczenia w temperaturze 145°C:	3 min	1½ min	1 min
Pochłanianie wody:			
po 24 godzinnym leżeniu w wodzie w temperaturze pokojowej	0,9%	0,26%	0,34%
po 10-minutowym gotowaniu w wodzie	0,34%	1,0%	1,6%.

Przykład III. Przeprowadzając kondensację według przykładu II i stosując połowę ilości aldehydu mrówkowego, a więc 2¼ mola aldehydu mrówkowego na 1 mol melaminy, otrzymuje się zupełnie podobny proszek, nadający się do tłoczenia. Właściwości wykazywane przy tłoczeniu, jak i właściwości wytworów tłoczonych, są mniej więcej takie same, jak opisano w przykładzie II.

Przykład IV. Z 3 moli wodnego aldehydu mrówkowego i 1 mola melaminy wytwarza się w sposób podobny jak w przykładzie II roztwór kondensacyjny, z które-

go wzięta próbka, rozcieńczona 2 objętościami wody, daje osad żywicy. 200 części wagowych otrzymanego roztworu zagniata się z 40 częściami wagowymi błonnika; mieszaninę tę suszy się w strumieniu powietrza w temperaturze 70 — 80°C i miele z 0,4 części wagowej stearynianu cynku. Poniżej podana tabela wykazuje, że otrzymany proszek jest niewrażliwy na działanie ciepła nawet przy stosowaniu najwyższych temperatur przy utwardzaniu, przy czym stale stosowano — jako czas utwardzania — 2 minuty:

Temperatura tłoczenia:	145°C	190°C
Płynność i twardość przy wytłaczaniu	bardzo dobra	bardzo dobra
Pochłanianie wody:		
a) po 10-minutowym gotowaniu w wodzie	0,3%	0,5%
b) po 10-minutowym gotowaniu w 1%-wym kwasie cytrynowym	0,2%	0,15%
po gotowaniu wszystkie przedmioty wytłoczone pozostały twarde i niezmienione.		
c) po 24 godzinnym leżeniu w zimnej wodzie	0,23%	1,7%
po przechowywaniu w wodzie po 14 dniach przedmioty wytłoczone pozostały niezmienione.		

Produkt kondensacji jest niewrażliwy nie tylko na zmiany temperatury tłoczenia,

lecz również na zmiany czasu trwania tłoczenia, jak wykazują następujące liczby:

	Temperatura tłoczenia: 170 — 175°C	
	Pochłanianie wody przez wytwory tłoczone:	
Czas trwania tłoczenia	Po 10 minutowym przebywaniu we wrzącej wodzie	Po 24 godzinnym przebywaniu w wodzie o temperaturze pokojowej
¼ minuty	0,1%	0,1%
½ "	0,1%	0,1%
1 "	0,1%	0,15%
3 "	0,1%	0,5%.

Wszystkie wytwory, otrzymane przez wytłaczanie na gorąco, są twarde. Pomimo 12-krotnej różnicy w czasie tłoczenia wszystkie one wykazują również jednakowy jasny kolor.

Zamiast suszyć napawany błonnik w przykładach II, III i IV w suszarce w powietrzu przepływającym można również odwodnienie uskutecznić w suszarkach bębnowych lub próżniowych. Można jednak,

jak to zwykle stosuje się przy użyciu żywic fenolowych, suszenie uskutecznić na gorących walcach, najkorzystniej po uprzednim usunięciu części wody przez odparowanie roztworu kondensacyjnego przed napawaniem. Wytwarza się przy tym zwarty kożuch, który zwykle oddziela się od walców za pomocą noża i który po rozdrobnieniu z grubsza daje się stłaczać wykazując dobrą płynność.

Przykład V. Roztwór żywicowy, opisany w przykładzie II, stosuje się do napawania nie klejonego papieru-alfa (A) i nie klejonego papieru-alfa (B), zawierającego litopon. Taśmy papieru, wysuszone na powietrzu, układa się warstwami i stłacza między polerowanymi płytami metalowymi pod ciśnieniem około 150 kg/cm² w temperaturze 145°C w ciągu 10 minut, dzięki czemu otrzymuje się jednolite produkty uwarstwione, które nawet na gorąco są bardzo trwałe. Jeśli płyty te utrzymuje się np. w ciągu 16 godzin w temperaturze 130°C, to ich barwa pozostaje zupełnie niezmieniona. Te produkty uwarstwione wykazują ponadto godną uwagi małą zdolność po-

chłaniania wody i zupełnie się nie zmieniają zarówno po próbie gotowania, jak i po jednodniowym leżeniu w zimnej wodzie.

Przykład VI. 1000 części wagowych mialka zmielonej melaminy (8 moli) traktuje się 2280 częściami objętościowymi 31,5%-owego technicznego aldehydu mrówkowego o $p_H = 3$ (24 molami) mieszając energicznie na łaźni wodnej o temperaturze 75°C. Po upływie 15 minut mieszanina osiąga również temperaturę 75°C. Po upływie następnych 5 minut we wziętej próbce, rozcieńczonej dużą ilością wody, wydziela się osad żywicy. Roztwór reakcyjny natychmiast ochładza się. Otrzymuje się roztwór przezroczysty, w którym wartość p_H stężenia jonów wodorowych wynosi 7.

Roztwór kondensacyjny suszy się na blachach w suszarce próżniowej w ciągu 16 godzin w temperaturze 65°C. Tworzy się suchy produkt piankowaty, który po rozdrobnieniu zostaje stłoczony na gorąco w tłoczni na wytwór szklisty. Te wytwory tłoczone, jak wykazują niżej podane liczby, są bardzo odporne na działanie wody.

Czas tłoczenia	1 minuta	2 minuty	3 minuty
Temperatura tłoczenia:	175°C	145°C	145°C
Pochłanianie wody:			
po 24-godzinym leżeniu w wodzie o temperaturze pokojowej	0,1%	0,1%	0,2%
po 10-minutowym leżeniu we wrzącej wodzie	0,1%	0,2%	0,15%
po 2½-godzinym leżeniu w wodzie wrzącej	—	—	0,7%.

Przykład VII. Roztwór kondensacyjny, wytworzony według przykładu VI, czyni się słabo zasadowym (przy próbie na fenolfaleinę) za pomocą środka zasadowego, np. ługu sodowego, po czym suszy się dokładnie jak w przykładzie VI. Otrzymuje się w tym przypadku suchy produkt, który łatwo rozpuszcza się ponownie w zimnej wodzie. Tego rodzaju roztwory można stosować do lakierowania lub napawania e-

wentualnie stosując potem tłoczenie na gorąco.

Przykład VIII. 126 części wagowych melaminy (1 mol), 360 części objętościowych 41,8%-owego alkoholowego roztworu aldehydu mrówkowego (5 moli), 300 części objętościowych alkoholu i 1 część objętościową stężonego kwasu solnego (0,01 mola) ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia. Po upływie około 15 min składni-

ki mieszaniny rozpuszczają się; po upływie 45 min przezroczysty roztwór reakcyjny ochładza się. Jeśli wziętą próbkę rozcieńczy się wodą, wydziela się natychmiast żywica. Z próbki, wylanej na szkło i utwardzonej w temperaturze 150°C, tworzy się twarda przezroczysta błona.

Przykład IX. 50 części wagowych związku metylolowego melaminy, wspomnianego w przykładzie I, dodaje się do 80 części objętościowych alkoholu butylowego i 0,5 części objętościowej stężonego kwasu solnego i ogrzewa do wrzenia w ciągu $\frac{1}{4}$ godz. Tworzy się prawie przezroczysty roztwór, który w cienkiej warstwie na gorąco wysycha i twardnieje na twardy lakier. Tego rodzaju roztwory w alkoholu butylowym mogą być dodawane np. do lakierów nitrocelulozowych w celu nadania im twardości i zdolności wypełniania.

Przykład X. 126 części wagowych melaminy (1 mol) kondensuje się w stanie wrzącym pod chłodnicą zwrotną, ogrzewając płomieniem w ciągu 30 minut z 280 częściami objętościowymi obojętnego 32%-owego (objętościowo) aldehydu mrówkowego (3 molami) i otrzymany roztwór reakcyjny odparowuje w próżni w temperaturze około 60°C na gęsty syrop. Syrop ten, najkorzystniej po dodaniu środka zmiękczającego, jak np. gliceryny, wlewa się do formy i utwardza w temperaturze wzrastającej powoli. Otrzymuje się jasne, przezroczyste masy odlewnicze (leiw) o dobrej twardości i odporności na działanie wody.

Przykład XI. 63 części wagowe melaminy ($\frac{1}{2}$ mola) i 120 części wagowych mocznika (2 mole) rozpuszcza się na wrzącej kąpieli wodnej w 435 częściach objętościowych obojętnego 31%-owego (objętościowo) aldehydu mrówkowego (4,5 mola) i poddaje reakcji w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny. Z wziętej próbki wydziela się przy ochładzaniu żywica. Cały roztwór zagnięta się wówczas ze 120 częściami wagowymi błonnika,

suszy i miele. Otrzymany proszek do stłaczania wykazuje przy stłaczaniu w ciągu 3 min w temperaturze 145°C bardzo dobrą płynność i daje wytwory tłoczone typu żywicy karbamidowej. Zamiast mocznika można, rozumie się, stosować mieszaninę mocznika i tiomocznika albo sam tiomocznik.

Przykład XII. Mieszaninę wytworzoną z 50 części wagowych (0,4 mola) melaminy, 37,7 części wagowych fenolu (0,4 mola) i 119 części objętościowych 40,3%-owego (objętościowo) aldehydu mrówkowego (1,6 mola) w roztworze słabo kwaśnym poddaje się reakcji w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny w temperaturze około 95°C. Wytworzony roztwór reakcyjny tworzy wówczas dwie warstwy. Cały produkt kondensacji ugniata się z 60 częściami wagowymi błonnika, miele i suszy. Otrzymany proszek do stłaczania posiada dobrą płynność i daje się stłaczać w sposób znany pod ciśnieniem i na gorąco.

Przykład XIII. W celu wykazania znacznego oddziaływania stężenia jonów wodorowych roztworu reakcyjnego na szybkość tworzenia się żywicy wykonano następujące doświadczenia.

$\frac{1}{4}$ mola melaminy rozpuszczono w temperaturze wrzenia w $\frac{3}{4}$ mola obojętnego 31%-owego (objętościowo) wodnego roztworu aldehydu mrówkowego i poddano reakcji pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono. Otrzymany roztwór produktu kondensacji daje się rozcieńczać wodą, przy czym otrzymuje się roztwór jeszcze przezroczysty. Każde 5 cm² tego roztworu zadano substancją, przytoczoną w rubryce drugiej niżej podanej tabeli, i kondensowano dalej na wrzącej kąpieli wodnej oraz obserwowano czasy trwania reakcji: 1. do chwili, w której mieszanina reakcyjna wydziela przy ochładzaniu żywicę; 2. do chwili, w której ona już mętnieje na gorąco względnie daje osady i 3. do chwili, w której mieszanina reakcyjna krzepnie na gorąco w temperaturze reakcji.

nr	Dodatek	Odczyn	P_H około	Zjawiska kondensacji	względnie zachowywanie się roztworu kondensacyjnego	
1.	1 cm ³ <i>NaOH</i> n/1	fenolfaleina mocnoczerwona	12,5	po 3' ochłodzony roztwór mętny	po 6' na gorąco mętny	po 15' na gorąco wydziela się płynna żywica
2.	0,05 cm ³ <i>NaOH</i> n/1	fenolfaleina czerwona	11,0	po 60' ochłodzony roztwór mętny	po 140' " "	—
3.	Roztwór produktu kondensacji	lakmus—niebieski tiazol—bezbarny	7,5	po 45' " "	po 90' " "	—
4.	0,05 cm ³ <i>HCl</i> n/1	lakmus - słabo niebieski	7,0	—	po 3' " "	po 6' na gorąco twardy, biały
5.	0,2 cm ³ <i>HCl</i> n/1	lakmus—obojętny	6,0	—	—	po 2' "
6.	1,0 cm ³ <i>HCl</i> n/1	lakmus—słabo kwaśny	5,5	—	—	po 1' "
7.	0,3 cm ³ stęż. <i>HCl</i>	kongo—czerwone	5,0	—	—	po 1/2' "
8.	1,0 cm ³ stęż. <i>HCl</i>	kongo—czerwono- brunatne	3,0	—	—	po 2 1/2' na gorąco przezroczysty, żelatynowały
9.	2,0 cm ³ stęż. <i>HCl</i>	kongo—niebieskie	1,0	—	—	po 3' "

Ze zjawisk kondensacji, mętnienia na zimno i na gorąco oraz przy krzepnięciu produktów kondensacji wynika jasno, iż najmniejszy dodatek kwasu, nie wywołujący prawie zmiany wartości p_H , zwiększa już nadspodziewanie szybkość reakcji. Większe ilości kwasu wywołują ponownie przyspieszenie, które jednak utrzymuje się w normalnych granicach. Z drugiej zaś strony jest rzeczą nadspodziewaną, że również za pomocą dodatków substancji zasadowych można osiągnąć przyspieszenie reakcji, które jednak nie występuje przy użyciu tak małych ilości zasad, jak przy użyciu kwasu.

Przykład XIV. 126 części wagowych melaminy (1 mol), 90 części wagowych paraformaldehydu (3 mole aldehydu mrówkowego), 145 części wagowych mączki drzewnej, jak również $1\frac{1}{2}$ części wagowej stearynianu cynku miesza się dokładnie w młyńnię kulowym i z otrzymanego proszku wytłacza się w temperaturze 145°C pod ciśnieniem około 200 kg/cm^2 w ciągu 2 minut jakikolwiek przedmiot. Przy dobrej płynności otrzymuje się twardy wytwór tłoczony o dobrym połysku, który pochłania 1,1% wody przebywając w ciągu 10 minut w wodzie wrzącej.

W sposób podobny można z mączką drzewną przerabiać związki metylolowe melaminy na proszek do stłaczania, przy czym mieszaninę najkorzystniej ujednorodnia się na gorąco (homogenizuje) za pomocą walców. Otrzymany „kożuch” można sproszkować grubo, przy czym otrzymuje się higroskopijny proszek do tłoczenia. Otrzymane wytwory tłoczone przy 10-cio-minutowym gotowaniu w wodzie pochłaniają 0,5% wody.

Przykład XV. 252 części wagowe melaminy (2 mole) ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną płomieniem w ciągu 25 minut z 850 częściami objętościowymi 32%-owego (objętościowo) aldehydu mrówkowego. Otrzymany roztwór, przezroczysty

jak woda, odparowuje się w próżni na łaźni wodnej w temperaturze $60 - 70^{\circ}\text{C}$ na syrop. 385 części wagowych tego syropu, odpowiadających 260 częściom wagowym suchej substancji, zarabia się 90 częściami wagowymi gipsu i w celu rozcieńczenia dodaje taką ilość 50%-owego alkoholu, iż tworzy się klej dający się rozsmarowywać. Pięć cienkich płytek drewnianych powleka się jednostronnie tym klejem i układa na krzyż (słojami) jedną na drugą tak, iż dolna i górna powierzchnie stosu nie posiadają powłoki kleju. Właściwe sklejenie uskutecznia się za pomocą prasy dyktowej pod ciśnieniem kilku kg/cm^2 i w temperaturze utwardzania $= 100^{\circ}\text{C}$ w ciągu 30 minut. Otrzymuje się doskonale sklejoną dyktę, która nawet we wrzącej wodzie wykazuje całkowitą odporność na działanie wody.

Przykład XVI. 50 części wagowych nitrocelulozy („ $\frac{1}{2}$ -sekundową wełnę”) rozpuszcza się w mieszaninie 10 części wagowych fosforanu trójkrezyłowego, 10 części wagowych alkoholu butylowego, 50 części wagowych estru octowego i 40 części wagowych toluenu. Otrzymany bardzo gęsty roztwór w postaci pasty zarabia się 100 częściami wagowymi alkoholowego roztworu melaminy (patrz przykład III). Otrzymany roztwór, przezroczysty jak woda, przed użyciem rozcieńcza się mieszaniną utworzoną z równych ilości toluenu, alkoholu absolutnego i estru octowego. Roztwór ten po wylaniu na szkło lub metal wysycha na jasne błony, które przy utwardzaniu w temperaturze powoli wzrastającej i utrzymywaniu pod koniec utwardzania w ciągu $\frac{1}{2}$ godz w temperaturze 120°C wykazują bardzo dobrą twardość i odporność na działanie wody.

Przykład XVII. Wybieloną tkaninę bawełnianą napawa się następującą cieczą apreturową:

80 części wagowych skrobi ziemniaczanej zarabia się zimną wodą i po dodaniu 1000 części wagowych wody gotuje. Po

ochłodzeniu tej masy dodaje się 10 części wagowych roztworu żywicy melaminowej, opisanej w przykładzie IV. Wspomnianą tkaninę po napawaniu wyżyma się i suszy w temperaturze zwykłej. Następnie żywicę melaminową ogrzewa się w celu utwardzania w ciągu 4 minut w temperaturze 140°C. Próba prania tkaniny, w ten sposób apreturowanej, wykazała, iż tkanina ta nawet po czterokrotnym praniu jest sztywna w dotyku, podczas gdy to się nie zdarza przy stosowaniu zwykłej apretury skrobiowej.

Przykład XVIII. Wytwarza się żywicę melaminową z 1 mola melaminy i 4½ moli aldehydu mrówkowego, jak opisano w przykładzie II. Po 30 minutach trwania kondensacji roztwór odparowuje się w próżni w temperaturze 60 — 70°C na syrop, który przez noc krzepnie na twardą galaretę, rozpadającą się po kilkudniowym suszeniu na łamliwą masę szklaną. Otrzymany produkt rozdrabnia się, utwardza w ciągu 1 godz w temperaturze 120°C. Jest on nierozpuszczalny w wodzie, lecz rozpuszcza się w kwasie.

2 części wagowe tego produktu utwardzonego rozpuszcza się w 10 częściach objętościowych stężonego kwasu solnego w temperaturze 70°C, po czym powstały roztwór rozcieńcza się 400 częściami wagowymi wody o temperaturze 35°C i zobojętnia ługiem sodowym. Tworzy się biała rozproszyna. Kapielą tą o temperaturze 35°C traktuje się 10 części wagowych przędzy z jedwabiu sztucznego w ciągu 10 min, dodaje następnie 2% krystalicznej soli glauberskiej (w stosunku do przędzy) i przędzę przeciąga przez kąpiel tę w ciągu 30 minut. Po tym przędzę płucze się wodą i suszy. Jedwab sztuczny, obrobiony w ten sposób, wykazuje zmatowienie średnie, które się nie zmywa przy praniu z mydłem na gorąco.

Przykład XIX. 63 części wagowe melaminy (½ mola) poddaje się reakcji,

wstrząsając od czasu do czasu z 300 częściami wagowymi 30%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego (3 mola) na kąpeli wodnej w ciągu 10 min. Następnie masę reakcyjną ochładza się, przy czym otrzymany roztwór melaminometylowy krzepnie na białawą pastę.

96 części wagowych tej pasty zarabia się 100 częściami objętościowymi gorącej wody i ogrzewa, aż do otrzymania przezroczystego roztworu, po czym roztwór ten ochładza się i dopełnia wodą do 190 części objętościowych. Jako środek zmiękczejący dodaje się następnie do roztworu 1,35 części wagowych estru kwasu jednokarbonowego, otrzymanego z kwasu sulfoftalowego i alkoholu cetylowego, w 10 częściach wagowych wody. Wybieloną tkaninę bawełnianą napawa się tym roztworem w temperaturze zwykłej, wyciska tak dalece, aby tkanina na 100 części wagowych swej suchej substancji zawierała 70 części roztworu. Następnie tkaninę obrobioną suszy się i ogrzewa na płycie metalowej w ciągu 4 min w temperaturze 150°C, przy czym metylolomelamina twardnieje. Wreszcie tkaninę namydla się za pomocą pięciu części wagowych mydła marsylskiego i 1 części objętościowej amoniaku w 1000 częściach objętościowych wody. Otrzymana tkanina jest miękka w dotyku i wykazuje znaczne polepszenie odporności na gnecenie w porównaniu z tkaniną bawełnianą, nie traktowaną w powyższy sposób.

Przykład XX. 1,1 części wagowej formoguanaminy (4 - 6 - dwuamino - 1,3,5, - trójazyny, *Berichte der deutsch. chem. Ges.* 25, 534, 1892), czyli 0,01 mola traktuje się 3 częściami wagowymi obojętnego aldehydu mrówkowego 30%-owego (0,03 mola) w ciągu 4½ godz na wrzącej kąpeli wodnej, po czym masę reakcyjną ochładza się. Tworzy się roztwór przezroczysty, który po rozcieńczeniu wodą wydziela żywicę. Jeśli roztwór ten umieści się na podłożu, wysuszy w temperaturze wyższej i utwar-

dzi, otrzymuje się przezroczystą, twardą powłokę, odporną na działanie wody.

Przykład XXI. 25,4 części wagowych ammeliny (2 - oksy - 4,6 - dwuamino - 1,3,5 - trójazyny) (0,2 mola) zawieszają się w 188 częściach wagowych 32%-owego (objętościowo) aldehydu mrówkowego (2 molach), dodaje 8,6 części wagowych stężonego kwasu solnego (0,1 mola) i całą masę gotuje się w ciągu 6 godz pod chłodnicą zwrotną ogrzewając płomieniem. Przezroczysty roztwór zadaje się ługiem sodowym do rozpoczynającego się zmętnienia i napawa tym roztworem 20 części wagowych zmielonego błonnika. Otrzymany gąszcz zobojętnia się całkowicie ugniatając z $n/1$ $NaOH$ i masę tę suszy w suszarce w temperaturze $70^{\circ}C$. Wytworzony produkt miele się i stłacza w temperaturze $145^{\circ}C$ pod ciśnieniem 300 kg/cm^2 w ciągu 3 minut. Otrzymuje się twarde, przeświecające produkty wytłaczane.

Przykład XXII. 70,8 części wagowych (0,2 mola) symetrycznej trójfenyloaminy ogrzewa się z 63,5 części objętościowych 42,6%-owego (objętościowo) obojętnego alkoholowego aldehydu mrówkowego (0,9 mola CH_2O), 0,6 części objętościowych stężonego kwasu siarkowego i 63,5 części objętościowych 95%-owego (objętościowo) alkoholu pod chłodnicą zwrotną na kąpieli wodnej w temperaturze wrzenia. Po upływie kilku minut tworzy się przezroczysty roztwór, który po ochłodzeniu opalizuje. Utworzony produkt kondensacji zobojętnia się alkoholowym roztworem $NaOH$ i następnie wytrąca całkowicie przez dodanie wody lodowatej. Następnie wytworzony produkt kondensacji odsącza się od wody i suszy w temperaturze $60^{\circ}C$ w suszarce. Otrzymuje się biały proszek, który po stopieniu w temperaturze $150 - 200^{\circ}C$ przechodzi w kruchą przezroczystą żywicę, nierozpuszczalną w alkoholu i benzynie, lecz rozpuszczalną w toluenie, acetonie i t. d.

Przykład XXIII. Mieszaninę 7,3 części

wagowych ($1/20$ mola) mialka sproszkowanej 2 - chloro - 4,6 - dwuamino - 1,3,5 - trójazyny (jednochloroaminy), 22,0 części objętościowych 40,8%-owego (objętościowo) aldehydu mrówkowego, 12 części objętościowych 95%-owego alkoholu i 1 części objętościowej 50%-owego (objętościowo) kwasu siarkowego ogrzewa się do wrzenia na kąpieli wodnej pod chłodnicą zwrotną i rozpuszcza całkowicie w ciągu kilku minut. Następnie roztwór staje się mętny, wobec czego gotuje się go w dalszym ciągu pod chłodnicą zwrotną, ogrzewając płomieniem, w ciągu około $1/2$ godz, aż utworzy się roztwór przezroczysty, który następnie odparowuje się w próżni, przy czym otrzymuje się produkt kondensacji w postaci syropu krystalicznego. Przy rozcieńczaniu wodą, alkoholem lub ługiem wydziela się on w postaci białego osadu bezpostaciowego.

Jeśli np. biały osad, otrzymany przez zobojętnienie ługiem 10 części wagowych syropu, zmiela się z 15 częściami wagowymi alkoholu, to otrzymuje się zawiesinę dającą się rozsmarowywać. Jeśli się tę zawiesinę rozsmaruje na fornierach, ułoży je na krzyż warstwami i ogrzeje w ciągu $1/2$ godz w temperaturze $100^{\circ}C$ pod ciśnieniem $5 - 10\text{ kg/cm}^2$, otrzymuje się płytę dyktową o dobrej odporności na działanie wody.

Jeśli np. 15 części wagowych kwaśnego syropu żywcowego chloromelaminy zmiesza się z 7 częściami wagowymi mączki drzewnej, wysuszy w temperaturze $60^{\circ}C$ i zmiela z 0,6 części wagowej $CaCO_3$, otrzymuje się proszek, z którego przez stłaczanie w temperaturze $150 - 160^{\circ}C$ pod ciśnieniem około 300 kg/cm^2 otrzymuje się jasnobrunatne przeświecające wytwory tłoczne o dobrej odporności na działanie wody, bardzo mocne pod względem mechanicznym.

Przykład XXIV. 6,3 części wagowych melaminy ($1/20$ mola), 15 części objętościowych 41,8%-owego alkoholowego roztworu

aldehydu mrówkowego ($\frac{4}{20}$ mola), 15 części objętościowych alkoholu absolutnego, 0,1 części wagowej stężonego kwasu solnego ($\frac{1}{100}$ mola) i 6 części wagowych jednoglicerydu kwasu linolenowego poddaje się reakcji w ciągu $3\frac{1}{2}$ godz na wrzącej kąpieli wodnej pod chłodnicą zwrotną. Tworzy się nieco mętna, żółtawa ciecz oleista, która przy dalszym odparowywaniu wreszcie krzepnie na przezroczystą masę gumowatą. Jeśli zaś oleisty produkt kondensacji przed skrzepnięciem rozcieńczy się nieznacznią ilością benzenu, najkorzystniej po dodaniu sykatywy, i umieści na podłożu, wysycha on na powietrzu po pewnym czasie na jasną, przezroczystą powłokę, nie dającą się już rysować gwoździem.

Przykład XXV. 4,7 części wagowych melamu (Kahlbaum'a) ($\frac{2}{100}$ mola) ogrzewa się z 20 częściami objętościowymi kwasu mrówkowego i 8,5 częściami objętościowymi 42,8%-owego (objętościowo) alkoholowego roztworu aldehydu mrówkowego ($\frac{12}{100}$ mola) jak również z jedną częścią objętościową 50%-owego kwasu siarkowego na kąpieli olejowej w temperaturze 110°C , wskutek czego większa część alkoholu ulatnia się. Po upływie około 30 minut tworzy się prawie przezroczysty roztwór produktu kondensacji, który szybko staje się oleisty i wreszcie żelatynuje się.

Jeśli utworzony roztwór kondensacyjny, zanim się żelatynuje, wyleje się na szkło i wytrzyma w piecu w temperaturze 60°C , wówczas roztwór początkowo żelatynuje się, potem zaś twardnieje na twardą przezroczystą błonę (film).

Jeśli roztwór kondensacyjny zada się alkoholem, wodą, roztworem zasad i t. d., to wytrąca się biały produkt bezpostaciowy.

Jeśli zaś roztwór kondensacyjny np. rozcieńczy się kwasem mrówkowym na gorąco, to otrzymuje się roztwory, które dają się, zależnie od stopnia rozcieńczenia, rozcieńczać wodą całkowicie lub też tworzą po rozcieńczeniu wodą opalizujące (do bia-

ławych) roztwory koloidalne, z których przez wysolenie lub zobojętnienie wytrąca się bezpostaciowy produkt kondensacji melamu.

Przykład XXVI. 27,8 części wagowych zmielonej melaminy (0,8 mola), 52,8 części wagowych aldehydu octowego (1,2 mola) i 200 części objętościowych 95%-owego alkoholu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po upływie $1\frac{3}{4}$ godz użyta melamina jest już rozpuszczona. Powstały roztwór utrzymuje się dalej w stanie wrzenia jeszcze w ciągu $\frac{3}{4}$ godz, po czym się go ochładza. Otrzymany roztwór jest przezroczysty. Po odparowaniu pozostaje przezroczysta krucha żywica.

Przykład XXVII. 25,2 części wagowych zmielonej melaminy (0,2 mola) i 63,6 części objętościowych aldehydu benzenowego (0,6 mola) ogrzewa się do wrzenia w kolbce z chłodnicą powietrzną, tak iż woda reakcyjna może uchodzić. Po upływie $\frac{1}{2}$ godz melamina jest już rozpuszczona. Wzięta próbka roztworu krzepnie na zimno na kruchą żywicę rozpuszczalną w alkoholu benzylovym. Masę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia jeszcze w ciągu $\frac{1}{2}$ godz i potem ochładza. Przezroczysta żywica jest w dalszym ciągu rozpuszczalna w alkoholu benzylovym.

Jeśli zamiast 63,6 części wagowych alkoholu benzylovego zastosuje się 127 części wagowych, a więc podwójną jego ilość, wówczas otrzymuje się żywicę o właściwościach podobnych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania aldehydowych produktów kondensacji, znamienny tym, że aldehydy względnie substancje odszczepiające aldehydy wprowadza się w reakcję z aminotrójazynami względnie ich pochodnymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako aminotrójazynę stosuje się

2,4,6 - trójamino - 1,3,5 - trójazynę (melaminę).

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że jako aldehyd stosuje się aldehyd mrówkowy lub jego polimery.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się środek kondensacyjny o charakterze kwaśnym lub zasadowym.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zna-

mienny tym, że dodając ponadto substancji innych niż aminotrójazyna, tworzących z aldehydami produkty kondensacji, wytwarza się żywice mieszane.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.