

Warszawa, 25 listopada 1933 r.

CO7c 143/58

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18803.

Kl. 12 q, 20/04.

J. R. Geigy A.-G.
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie, wysokocząsteczkowych produktów kondensacji.

Zgłoszono 7 marca 1932 r.
Udzielono 19 sierpnia 1933 r.
Pierwszeństwo: 16 marca 1931 r. (Niemcy).

Z szeregu patentów niemieckich, jak np. Nr 262558, 280233, 282850 i 291457, znane są rozmaite sposoby nadawania rozpuszczalności żywicom. Produkty takie otrzymuje się, np. traktując kwasy sulfonowe fenoli albo naftoli aldehydem mrówkowym albo innymi aldehydami alifatycznymi w warunkach łagodnych, to znaczy w środowisku wodnym, unikając jednocześnie wysokiej temperatury. Ten sam efekt osiąga się również przez traktowanie nierozpuszczalnych żywic siarczynami i aldehydem mrówkowym. Dalej patent angielski Nr 182823 opisuje bezpośrednie sulfonowanie żywic otrzymanych z fenolu i alde-

hydu mrówkowego przez kondensację w środowisku alkalicznym.

Jednakże zapomocą żadnego z tych sposobów nie udaje się przeprowadzić w postaci rozpuszczalną w wodzie produktów kondensacji, które osiągnęły pewien stopień stwardnienia, otrzymanych z fenoli i aldehydu mrówkowego przy użyciu mocnych kwasów lub kwaśnych soli, jako środków przyspieszających kondensację. Jeśli żywice takie potraktować środkami sulfonującymi według znanych metod sulfonowania, to następuje natychmiast gwałtownie reakcja przy jednoczesnym intensywnym zabarwieniu się produktu na czerwono, przy-

czem powstają masy rozpulchnione, jak pianka morska, nierozpuszczalne i nietopliwe.

W przeciwieństwie do tego wykryto, że nadanie rozpuszczalności w wodzie utwardzonym sztucznym żywicom z aldehydu mrówkowego udaje się w zupełności, jeśli żywice te, same albo w mieszaninie z żywicami naturalnymi, poddać obróbce fenolem, jego homologami albo produktami podstawienia i otrzymaną ciecz jednorodną potraktować środkami sulfonującymi, ewentualnie w wyższej temperaturze, aż do osiągnięcia rozpuszczalności w wodzie. Produkty takie są bardzo słabo zabarwione i nadają się jako garbniki, zaprawy i t. d. w przemyśle skórzanym i włókienniczym. Są one szczególnie odpowiednie jako środki rezerwowe podczas barwienia wełny, zwłaszcza zaś przy barwieniu materiałów półwełnianych i pod tym względem bardzo korzystnie wyróżniają się od produktów końcowych, otrzymywanych według patentu angielskiego Nr 182823.

Poniżej podano szereg przykładów wyjaśniających sposób według wynalazku.

Przykład I. 75 części fenolu i 120 części roztworu aldehydu mrówkowego 37%-owego (wag.) ogrzewa się z dodatkiem 1,5 cz. stężonego kwasu siarkowego najpierw w ciągu 2 godz. do 55°C, a następnie do 85°C dopóty, aż masa po ostudzeniu stanie się łamliwa.

85 cz. tej żywicy stapia się z 95 cz. fenolu i w temperaturze 75—100°C miesza się z 95 cz. stężonego kwasu siarkowego aż do osiągnięcia rozpuszczalności w wodzie. Nadmiar kwasu siarkowego usuwa się według jakiegokolwiek znanej metody, a sól sodową żywicznego kwasu sulfonowego otrzymuje się zapomocą sody i wyosabnia przez wysalanie lub odparowanie. Otrzymany związek jest brunatnym proszkiem nieco higroskopijnym. Jego wodny roztwór wykazuje wybitne właściwości strą-

cania kleju i z chlorkiem żelaza barwi się intensywnie niebiesko-czerwonawo.

Przykład II. 80 cz. żywicy, otrzymanej w temperaturze 85°C przez kondensację 100 cz. fenolu, 20 cz. mocznika, 120 cz. 38%-owego roztworu formaldehydu i 2,5 cz. 40%-owego kwasu siarkowego, miesza się ze 100 cz. fenolu w temperaturze 70°C aż do otrzymania jednorodnego roztworu żywicy. Następnie cienkim strumieniem dodaje się w temperaturze od 40° do 110°C 100 cz. kwasu siarkowego o stężeniu 66° Bé i miesza dalej, aż wzięta próbka będzie się rozpuszczać na zimno w takiej samej objętości wody. Po zobojętnieniu nadmiaru kwasu sodą wydziela się rozpuszczalną żywicę zapomocą wysolenia solą kuchenną albo zapomocą odparowania roztworu, poczem otrzymuje się ją w postaci słabo zabarwionej bezkształtnej masy, której roztwory strącają barwniki zasadowe.

Przykład III. 75 cz. aniliny i 25 cz. mocznika miesza się z niewielką ilością wody i dodaje do tego 1,5 cz. kwasu siarkowego 40%-owego. Po dodaniu 90 cz. roztworu formaldehydu 37,5%-owego (wag.) utrzymuje się mieszaninę w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C, a następnie w ciągu 2 do 3 godzin w temperaturze 90°C, aż produkt kondensacji oddzieli się od wody w postaci ciagliwej masy.

90 cz. tej żywicy traktuje się według przykładu II 60 cz. fenolu i do mieszaniny tej wkrapla się 70 cz. stężonego kwasu siarkowego. Dalsza obróbka może się odbywać w sposób opisany powyżej, przyczem sól sodową otrzymuje się w postaci blado-żółtego proszku. Z chlorkiem żelaza powstaje brunatnofioletowy osad.

Przykład IV. 55 cz. fenolu i 20 cz. kałafonji stapia się razem i miesza z 125 cz. 37%-owego roztworu formaldehydu i 35 cz. mocznika na jednorodną emulsję. W temperaturze 40°C dodaje się 2 cz. stężonego kwasu solnego i, skoro rozpoczynająca się natychmiast reakcja dobiegnie do końca,

ogrzewa mieszaninę dopóty w otwartym naczyniu do 85 — 90°C, aż główna zawartość wody wyparuje. Otrzymana żywica jest słabo żółto zabarwiona i na zimno jest krucha.

W celu sulfonowania wprowadza się otrzymaną żywicę do 120 cz. fenolu i poddaje działaniu 125 części stężonego kwasu siarkowego aż dożądanego stopnia rozpuszczalności. Sole alkaliczne tak otrzymanego kwasu sulfonowego rozpuszczają się w wodzie w każdym stosunku, zaś kwasy mineralne ze stężonych roztworów strącają serowaty osad.

Przykład V. W celu otrzymania żywicy kondensuje się 75 cz. fenolu i 68,3 cz. biuretu ze 125 cz. 37,5% -wego roztworu formaldehydu w obecności 2% (w stosunku do ilości fenolu) 40% -wego kwasu siarkowego, przyczem przez pierwsze 3 godz. przeprowadza się ogrzewanie przy 55°C, a potem przez 2,5 godziny przy 85°C. Wypadający produkt kondensacji ma na ciepło postać ciągliwego ciasta, a po oziębieniu przedstawia twardą i kruchą masę o wyglądzie mleczno mętym.

W celu dalszej przeróbki 90 cz. tak otrzymanej żywicy wprowadza się stopniowo do 70 cz. fenolu o temperaturze 75°C, przyczem poszczególne porcje tak się dodaje, ażeby nie wytwarzały się gruzelki, któreby potem nie mogły się rozpuścić. Po wytworzeniu się jednorodnego syropu oziębia się produkt do 40°C i, intensywnie mieszając, wprowadza się cienkim strumieniem 85 cz. stężonego kwasu siarkowego. Po upływie 12 godz. w temperaturze 90° do 100°C reakcja jest zakończona. Zapomocą dodatku wody stężenie roztworu doprowadza się do 65%, a po oziębieniu można wydzielony produkt reakcji oddzielić od rozwodnionego kwasu siarkowego. Po odpowiednim dalszym rozcieńczeniu wodą zobojętnia się ługiem sodowym, a po odparowaniu w próżni otrzymuje się czerwonawą masę o przełomie muszlowym. Roztwory

tej masy wykazują własności garbników i zapraw.

Przykład VI. 75 cz. produktu kondensacji opisanego w przykładzie II rozpuszcza się w temperaturze 70°C w 60 cz. fenolu, następnie w tej samej temperaturze dodaje się mieszaniny kwasów sulfonowych, otrzymanej przez 15-to godzinne sulfonowanie 33 cz. tetraliny i 32 cz. naftalenu zapomocą 70 cz. stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 100 — 120°C. Po upływie kilku godzin masa staje się rozpuszczalna w niewielkich ilościach wody. Wtedy zobojętnia się ją wodorotlenkiem amonu i, zapomocą odparowania roztworu w próżni, wyosabnia się sól amonową w postaci stałej. Przez dodanie roztworu kleju do zakwaszonego roztworu powyższego produktu powstaje obfity biały osad.

Przykład VII. Stapia się 100 cz. fenolu i dodaje do tego 49 cz. mocznika w mieszaninie z 20 cz. wody i 2 cz. 40% -wego kwasu siarkowego. Następnie, mocno mieszając, wprowadza się 150 cz. 37,5% -wego roztworu formaldehydu i ogrzewa dopóty, aż masa reakcyjna na zimno da się sproszkować.

Następnie rozdrabnia się otrzymaną żywicę i rozpuszcza w 150 cz. surowego krezolu (techniczna mieszanina trzech izomerycznych krezoli). Sulfonowanie roztworu uskutecznia się, dodając ostrożnie 180 cz. stężonego kwasu siarkowego i podnosząc stopniowo temperaturę od 40 do 105°C. Po rozcieńczeniu wodą zobojętnia się mieszaninę reakcyjną zapomocą sody i wyosabnia przez odparowanie produkt, wykazujący wybitną zdolność strącania kleju.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie, wysokocząsteczkowych produktów kondensacji, znamienny tem, że sztuczne żywice, których podstawowym składnikiem jest aldehyd mrówkowy, albo

mieszaniny takich żywic z żywicami naturalnymi traktuje się na ciepło fenolem, jego homologami albo produktami podstawienia, a następnie poddaje działaniu środków sulfonujących.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że środki sulfonujące zastępuje się

częściowo jednym lub kilkoma aromatycznymi kwasami sulfonowymi.

J. R. Geigy A. - G.
Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.