

Warszawa, 17 października 1949 r.



007d, 55/50

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 32997

Kl. 12 p. 10

Ciba Société Anonyme

(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania produktów kondensacji z aminotrójazyń, alkoholi i aldehydów

Patent zależny od patentu nr 25870

Zgłoszono 14 października 1937 r.

Udzielono 17 maja 1944 r.

Pierwszeństwo: 19 października 1936 r. (Szwajcaria)

Według patentu nr 25870 reakcję melaminy z aldehydem mrówkowym można przeprowadzać w środowiskach organicznych zamiast w roztworze wodnym, przy czym otrzymuje się bezpośrednio roztwory odpowiednich produktów kondensacji w rozpuszczalnikach organicznych. Jako tego rodzaju rozpuszczalniki stosuje się alkohol etylowy i butylowy, glicerynę i glicerydy kwasu tłuszczowego oleju lnianego.

Okazało się, że przy zastosowaniu różnych alkoholi lub ich pochodnych jako środowiska do przeprowadzania wspomnianej reakcji, związki te wchodzić również w reakcję ze składnikami reakcji i reakcję tę można wykonać w bardzo szerokim zakresie.

Jako aminotrójazyń stosuje się trójazyń, zawierające co najmniej jedną zdolną do reakcji grupę aminową. Oprócz tego stosuje się

również takie trójazyń, które zawierają jeszcze inne podstawniki, jak grupy: wodorotlenowe, chlorowcowe, alkylowe, aryłowe, aralkylo- albo heterocykliczne, przy czym i te grupy mogą również zawierać podstawniki. Najważniejszym przedstawicielem tych związków jest: 2,4,6-trójamino-1,3,5-trójazyna (melamina), ponadto można stosować 2-amino-1,3,5-trójazyne, 2-amino-4-oksy-6-chloro-1,3,5-trójazyne, 2-amino-4-oksy-6-fenyl-1,3,5-trójazyne, 2,4-dwuamino-1,3,5-trójazyne, 2,4-dwuamino-6-(p-oksyfenyl)-1,3,5-trójazyne, 2-metyloamino-4-amino-6-chloro-1,3,5-trójazyne, 2,4-dwuamino-6-fenylamino-1,3,5-trójazyne, 2-amino-4,6-dwufenylamino-1,3,5-trójazyne, 2,4,6-trójmetyloamino-1,3,5-trójazyne, 2,4,6-trójfenylamino-1,3,5-trójazyne, 3-amino-1,2,4-fenotrójazyksyne (pochodna 1,2,3-trójazyń, opisana w Ber. der Deutsch. Chem. Ges. t. 46 str. 3522 (1913). Poza tym można również sto-

sować produkty odamidowania wieloaminotrój-
azyn, np. melaminy, jak: melam, melem, melon.

Jako związki, zawierające grupy alkoholowe, można stosować alkohole jedno — i wielowodorotlenowe o rodnikach alifatycznych, aromatycznych, hydroaromatycznych albo heterocyklicznych. Poza tym można stosować takie związki, które oprócz grup alkoholowych zawierają inne podstawniki zdolne do reakcji, np. grupy aldehydowe, ketonowe, karboksylowe, chlorowcowe albo aminowe, które mogą ewentualnie jeszcze same zawierać podstawniki.

Pośród alkoholi jedno — i wielowodorotlenowych należy np. wymienić alkohole: laurylowy, stearylowy, allylowy, olejowy, etylobutanol, etyloheksanol, glikol, mannit, sorbit, terpineol, borneol, abietynol, alkohole z tłuszczu wełny, np. cetylowy i cerylowy (por. Schönfeld *Chemie und Technologie der Fette* t. 2 str. 366 wiersz 18) i alkohole benzyłowy lub furfurylowy.

Pośród alkoholi jedno i wielowodorotlenowych, zawierających wspomniane podstawniki, należy wymienić np. keto — i aldehydo-alkohole, jak aldol, aldehyd glikolowy, aldehyd glicerynowy; następnie grupę węglowodanów, np. glukozę, cukier trzcinowy, trójheksosan, jak również ich polimery, np. dokstrynę, skrobię, gumę arabską lub tragant; kwasy hydroksykarbonowe, np. kwas winowy, jabłkowy, rycynowy, cukrowy albo ich estry; chlorowcoalkyloalkohole, jak alkohol chloroetyłowy, chlorohydrynę glikolu, chlorohydryny gliceryny, wodzian chlorału; aminoalkohole, np. jedno-, dwu- oraz trójetanoloaminy.

Poza tym spośród alkoholi wielowodorotlenowych zastosowanie do wytwarzania produktów według wynalazku mają jeszcze i te, w których część grup wodorotlenowych jest zetyfikowana, albo zestryfikowana. Jako takie związki należy wymienić jedno etylowy eter glikolu, octan glikolu, eter jednoetyłowy i dwuetyłowy gliceryny, jak dwuetylinę, cykloheksanonoglicerynę (O^1 , O^2 -cykloheksylenoglicerynę), jedno- albo dwu-estry glicerynowe, np. nasyconych albo nienasyconych kwasów tłuszczowych. Można również stosować żywice estrowe z wolnymi grupami wodorotlenowymi typu żywic alkydowych, np. estry glicerynowe kwasów ftalowego, adypinowego, albo sebacynowego, zawierające jeszcze wolne grupy wodorotlenowe.

Zamiast związków, zawierających grupy alkoholowe, można również stosować związki, które w warunkach reakcji przechodzą w związki o grupach alkoholowych; np. acetale,

estry, enolizujące się związki ketonowe itd. Spośród wyżej wyszczególnionych grup związków, szczególnie korzystne są, ze względu na ich łatwą dostępność w przyrodzie, zawierające grupy wodorotlenowe związki typu węglowodanów.

Jako aldehydy, lub związki odszczepiające aldehydy, stosuje się zwłaszcza aldehyd mrówkowy, albo jego polimery, np. paraformaldehyd albo trójoksymetylen; jednakże można również stosować inne aldehydy alifatyczne, np. aldehyd octowy, krotonowy, akroleinę, albo też aldehydy aromatyczne lub heterocykliczne, np. aldehyd benzoesowy lub furfuroł.

Składniki reakcji można mieszać ze sobą w dowolnej kolejności. Można np. dodawać alkohol do mieszaniny aminotrójazy z aldehydem, albo też aldehyd można dodawać do mieszaniny trójazy z alkoholem albo też aminotrójazy można kilkoma porcjami dodawać do mieszaniny alkoholu z aldehydem. Tak samo zamiast jednego składnika można dodawać stopniowo kilka składników.

Stosunki ilościowe składników mogą się wahać w szerokich granicach.

Również można zmieniać w znacznym stopniu i inne warunki, w jakich się przeprowadza kondensację, jak temperaturę, rozpuszczalnik, lub rozcieńczalnik, przyspieszacze reakcji, np. kwasy, środki odszczepiające kwasy lub zasady.

W charakterze rozpuszczalników stosuje się zarówno wodę, jak i rozpuszczalniki organiczne. Jako rozpuszczalnik można także stosować nadmiar związku, służącego jako składnik kondensacji, zawierający grupę alkoholową.

Reakcję wspomnianą można także przeprowadzić w naczyniu zamkniętym (autoklawie), dzięki czemu można temperaturę reakcji podnieść powyżej temperatury wrzenia składników reakcji lub rozpuszczalnika.

Reakcję można również przeprowadzić w nieobecności rozpuszczalników lub rozcieńczalników.

Właściwości wytwarzanych produktów kondensacji są różne, zależnie od rodzaju materiałów wyjściowych, oraz warunków reakcji. Dzięki temu ma się możliwość wytwarzania produktów, wyróżniających się bezbarwnością, a także wybitną odpornością na działanie światła i ciepła, oraz na działanie środków chemicznych. Również ich rozpuszczalność może się zmieniać w szerokich granicach. Niektóre z tych produktów rozpuszczają się w wodzie, niektóre — w rozpuszczalnikach organicznych.

inne zaś nie rozpuszczają się w żadnym ze zwykle używanych rozpuszczalników. Produkty te posiadają przeważnie charakter żywicy i można je zaliczyć zarówno do typu żywic twardniejących, jak i nie twardniejących. W pierwszym przypadku można je za pomocą znanych sposobów, np. przez ogrzewanie lub dodawanie przyśpieszaczy, przeprowadzać w stan utwardzony. Żywice nietwardniejące dadzą się ewentualnie przeprowadzać w twardniejące, np. przez dodanie nowych ilości aldehydu, zwłaszcza aldehydu mrówkowego albo środków odszczepiających aldehyd.

Z tak otrzymanych żywic szybko twardniejących samych, albo razem ze środkami uplastyczniającymi, albo wypełniającymi, np. z materiałami włóknistymi, uzyskuje się mieszaniny zdadne do ślaczania, które można kształtować w gorącej prasie. Tak otrzymane tłoczone produkty są bardzo odporne na działanie wody i ciepła i wykazują dobre właściwości mechaniczne, jak wytrzymałość na ciągnięcie, ciśnienie, zginanie itd.

Produkty kondensacji wytwarzane według wynalazku dzięki wspomnianym swym dobrym właściwościom nadają się jako środki wiążące, np. do klejenia drzewa, papieru, tkanin, do wytwarzania sztucznego drewna z materiału włóknistego, sztucznego korka, kitu pędzlowego, do utrwalania materiałów barwiących, jak również środków, służących do tępienia szkodników itd., na podłożach wszelkiego rodzaju.

Można również produktami wytworzonymi według wynalazku impregnować pasy materiału włóknistego, a następnie w gorącej prasie łączyć je na jednorodne produkty uwarstwione.

Produkty w rodzaju żywicy, otrzymane według wynalazku, a mianowicie twardniejące i nietwardniejące, nadają się do wytwarzania lakierów. Produkty te można stosować jako lakiery, lecz można je również dodawać do innych lakierów w celu ich utwardzania albo lepszego uodporniania wobec wody. Można je również stosować łącznie z olejami schnącymi na powietrzu w celu wytwarzania materiałów powłokowych szybko schnących.

Produkty wytwarzane według wynalazku można w odpowiedni sposób odlewać również w kształtki, przy czym powstają ewentualnie przezroczyste jak szkło wyroby odporne na działanie wody i wykazujące dobrą wytrzymałość mechaniczną.

Również i w przemyśle włókienniczym można stosować nowe produkty w szerokim zakresie, np. do apreturowania, uodporniania ma-

teriałów przeciwko gneczeniu się, do zmniejszania skłonności do pęcznienia, np. celulozy i ich pochodnych, a zwłaszcza wodzianu celulozy, następnie jako zagęstniki albo jako środki usztywniające lub zmiękczające, jako środki do utrwalania środków apreturowych i przy farbowaniu lub drukowaniu materiałów.

Właściwości produktów wytwarzanych według wynalazku można zmieniać w ten sposób, że zamiast stosować do kondensacji aminotrójazyyny oraz substancje, zawierające grupy alkoholowe i aldehydy, kondensację tę przeprowadza się tak, że wprowadza się jednocześnie albo po skończonym dodawaniu składników kondensacji materiały, które mogą reagować z grupami aminowymi, alkoholowymi lub aldehydowymi. Jako takie materiały dodatkowe można np. stosować: aminy, amidy, jak anilinę, mocznik, tiomocznik, sulfamid, fenole, albo chlorki kwasowe. Dodawanie tych materiałów dodatkowych jest np. celowe, jeśli jeden z trzech składników wyjściowych znajduje się w nadmiarze. W tym przypadku mogą powstawać mieszaniny rozmaitych produktów kondensacji.

W razie użycia aminotrójazy, alkoholi i aldehydów, które oprócz grupy aminowej, aldehydowej lub alkoholowej, zawierają jeszcze inne grupy zdolne do reakcji, np. grupy chlorowcowe, karboksylowe, karbonylowe, wodorotlenowe lub aminowe, można te grupy wprowadzać w reakcję całkowicie lub częściowo z innymi związkami, jak chlorkami lub bezwodnikami kwasowymi, alkoholanami, solami kwasów karbonowych, aminami i amidami.

Poza tym można nowe produkty kondensacji mieszać lub kondensować ze sztucznymi lub naturalnymi żywicami w celu osiągnięcia nowych właściwości lub w celu potanienia produktów. Z tych samych względów w każdym stadium kondensacji można dodawać takich substancji jak: barwniki, materiały wypełniające, środki zmiękczające, środki odciągające lub odpychające wodę itd.

Następujące przykłady służą do wyjaśnienia niniejszego wynalazku, przy czym wszystkie dane ilościowe oznaczają części wagowe.

Przykład I. Mieszaninę składającą się ze 126 części melaminy (1 mol), 214 części 42%-owego alkoholowego roztworu aldehydu mrówkowego (3 mole), 200 części alkoholu absolutnego i 1 części stężonego kwasu solnego (około 0.01 mola) ogrzewa się w ciągu godziny do wrzenia. Powstający roztwór zobojętnia się 1,3 częściami 30%-owego ługu sodowego, ewentualnie przesącza i w ciągu 3 godzin utrzymuje w stanie wrzenia, a następnie chłodzi. Powstaje

przezroczysty roztwór produktu kondensacji, z którego po wyschnięciu pozostaje przezroczysty lakier. Roztwór ten można jako taki albo razem z innymi, znanymi w technice lakierów, substancjami, tworzącymi lakier albo uplastyczniającymi, stosować jako lakier.

Jeśli próbkę takiego produktu kondensacji będzie się suszyło na wrzącej kąpieli wodnej w próżni pod ciśnieniem około 10 mm słupa rtęci, aż do stałej wagi, to powstaje pieniący się produkt, którego ciężar jest o 19% większy, niż to odpowiada łącznemu ciężarowi materiałów wyjściowych, to jest melaminy i aldehydu mrówkowego. Uwzględniając powstawanie kilku procent wody reakcyjnej, można wywnioskować, że w produkcie kondensacji na 1 mol melaminy zostało skondensowane około 1 mola alkoholu etylowego.

Przykład II. Mieszaninę składającą się ze 126 części melaminy (1 mol) i 300 części obojętnego 30%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (3 mole) ogrzewa się na wrzącej kąpieli wodnej dopóty, aż z próbki, rozcieńczonej wodą, strąci się żywica. Wówczas roztwór kondensacyjny odparowuje się w próżni do sucha i w dalszym ciągu ogrzewa w próżni w ciągu jednej godziny w temperaturze 100° C.

5 części wyżej opisanego produktu kondensacji poddaje się działaniu 8 części czystego alkoholu benzylowego w temperaturze 130° C. Po kilku minutach wytwarza się przezroczysty roztwór, jednakże próbka tego roztworu podczas oziębiania daje osad. Po kilku minutowym ogrzewaniu do temperatury 130° C próbka podczas oziębiania pozostaje już przezroczysta, jednakże przy dodaniu alkoholu benzylowego tworzy się znowu osad. Roztwór reakcyjny wydziela stale wodę i aldehyd mrówkowy. Po upływie pół godziny lepkość produktu reakcji już znacznie wzrasta. Próbkę można wtedy na zimno rozcieńczać dowolnymi ilościami alkoholu benzylowego oraz ograniczonymi ilościami benzenu, a mimo to pozostaje przezroczysta. Jeżeli się ją osuszy w próżni około 0,07 mm słupa rtęci, w temperaturze 100° C aż do stałej wagi, to otrzymuje się produkt przejrzysty jak szkło o budowie piankowej, którego ciężar przewyższa o 28% ciężar użytego produktu kondensacji melaminy i aldehydu mrówkowego.

Jeśli będzie się kondensowało w dalszym ciągu w temperaturze 130° C, to po dalszych 45 minutach produkt kondensacji staje się bardzo lepki i wykazuje już skłonność do zelatinowania się. Próbka tego produktu, wysuszona na próżek do stałej wagi, w temperaturze

100° C w próżni, wynoszącej 0,04 mm słupa rtęci wykazuje przyrost wagi 38%. Na 1 mol melaminy w nowym produkcie przypada zatem mniej więcej ¾ mola alkoholu benzylowego.

Przykład III. Roztwór 126 części melaminy (1 mol) w 650 częściach ogrzanego do temperatury 90° C obojętnego 30%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (6,5 mola) utrzymuje się w ciągu 5 minut w temperaturze 90° C, a następnie chłodzi. Podczas chłodzenia po osiągnięciu temperatury 60° C dodaje się 600 części alkoholu i dalej chłodzi. Wydzieloną białą masę odsysa się, przemycza 50%-owym rozrodnionym alkoholem i suszy. Produkt otrzymany w ten sposób składa się przeważnie z sześciometylolomelaminy $C_3N_6/CH_2OH/6.H_2O$.

100 części tego produktu rozpuszcza się w temperaturze wrzenia w 200 częściach objętościowych metanolu z dodatkiem 5 części objętościowych jednonormalnego roztworu kwasu solnego w metanolu. Powstały roztwór utrzymuje się w ciągu kilku godzin w stanie wrzenia a następnie odparowuje w próżni. Otrzymuje się jasną żywicę, nadającą się np. jako lakier lub jako dodatek do lakieru.

Z określenia zawartości grup metoksyowych metodą Zeisela wynika, iż z 1 cząstką melaminy skondensowały się 3 cząsteczki alkoholu metylowego.

Przykład IV. 324 części sześciometylolomelaminy (1 mol) otrzymanej według przykładu III ogrzewa się mieszając w roztworze składającym się z 10 części kwasu solnego (0,1 mola), 200 części alkoholu etylowego i 1400 części etylo-2-heksanolu na wrzącej kąpieli wodnej. Po 20 minutach powstaje słabo mętny roztwór. Po godzinie roztwór ten studzi się. Wytworzony produkt reakcji składa się z dwóch warstw. Najpierw w próżni we wrzącej kąpieli wodnej, oddestylowuje się 500 części, które stanowią przeważnie rozpuszczalniki: alkohol etylowy (znaczna ilość) i etylo-2-heksanol (mała ilość) oraz pewna ilość wody reakcyjnej, pozostałość zaś tworzy jednorodny roztwór, który w razie potrzeby przesącza się, a następnie zagęszcza w próżni na gęsty syrop. Ten syrop jest rozpuszczalny w benzenie i benzynie oraz innych rozpuszczalnikach. Otrzymany produkt końcowy jest eterem etylo-2-heksanolowym sześciometylolomelaminy (patrz ust. 1 przykładu III). Jako produkt wysokocząsteczkowy zwęglą się on podczas ogrzewania do temperatury około 300 — 400° C.

Przykład V. 120 części paraformaldehydu (4 mole) rozpuszcza się na ciepło w 1200 częś-

ciach alkoholu etylowego, a następnie do roztworu tego wprowadza się 125 części melaminy (1 mol) i mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia. W ciągu paru minut powstaje przezroczysty roztwór, który utrzymuje się przez 4 godziny w stanie wrzenia, poczym w temperaturze 100° C najpierw w próżni pod ciśnieniem 10 mm słupa rtęci, a następnie — pod ciśnieniem około 0,1 mm odparowuje się aż do zaniku wszelkiego zapachu. Powstaje gęsta żywica ciekła w temperaturze 100° C i krzepnąca na zimno. W temperaturze 150° C żywica ta powoli twardnieje.

Przykład VI. Mieszaninę składającą się ze 126 części mialko zmielonej melaminy (1 mol), 450 części 40%-owego alkoholowego roztworu aldehydu mrówkowego (6 moli) i 1 części stężonego kwasu solnego (0,01 mola) ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 10 — 15 minut aż do całkowitego rozpuszczenia. Następnie do roztworu tego dodaje się 100 części alkoholu cetylowego i mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu jednej do półtorej godziny na wrzącej kąpieli, wodnej, a następnie oziębia. Zamiast alkoholu cetylowego można stosować alkohole: laurylowy, stearylowy, oleylowy, terpineol, alkohole z tłuszczu wełny, np. cerylowy, olej rycynowy, ester dwuetylowy kwasu winowego, dwuetilinę (eter dwuetylowy gliceryny), jednochlorohydrynę gliceryny, cykloheksanoglicerynę (0¹, 0² — cykloheksyліденоглицеринę) i inne. We wszystkich przypadkach powstaje przezroczysty roztwór, który podczas ostygnięcia albo pozostaje przezroczysty albo też, gdy produkt kondensacji jest nierozpuszczalny w rozpuszczalniku, to jest alkoholu etylowym, staje się biały i gęsty aż do konsystencji pasty. Produktem kondensacji jest eter cetylowy melaminowoformaldehydowego produktu kondensacji, lub odpowiednie etery tego produktu kondensacji, powstające przy zastąpieniu alkoholu cetylowego alkoholem laurylowym, stearylowym itd. Wszystkie produkty są przezroczyste jak szkło, jeśli się je rozpuści w acetonie albo, jeśli odparuje się lotny rozpuszczalnik.

Przykład VII. 126 części melaminy (1 mol) kondensuje się z 300 częściami 30%-owego obojętnego roztworu aldehydu mrówkowego (3 mole) dopóty, aż z oziębionej próbki przezroczystego roztworu po rozcieńczeniu wodą otrzyma się osad żywicy. Następnie masę reakcyjną zadaje się 100 częściami gliceryny i destyluje mieszaninę na wrzącej kąpieli wodnej w próżni pod ciśnieniem 12 mm słupa rtęci. Temperatura destylacji wzrasta powoli do 92° C. Odpędzanie wody, praktycznie biorąc, kończy się z chwilą

osiągnięcia tej temperatury, poźmimo to produkt utrzymuje się jeszcze w ciągu 2 godzin w próżni pod ciśnieniem około 12 mm słupa rtęci, a następnie jeszcze w ciągu godziny w próżni pod ciśnieniem około 3 — 4 mm słupa rtęci na wrzącej kąpieli wodnej. Następnie przezroczystą masę wylewa się do form i utwardza w ciągu 20 godzin w temperaturze 110° C. Powstają przezroczyste, bardzo twarde i pod względem mechanicznym bardzo dobre kształtki.

Zamiast gliceryny można również stosować inne alkohole, np. glikol.

Przykład VIII. 126 części melaminy (1 mol) rozpuszcza się w 200 częściami 30%-owego obojętnego roztworu aldehydu mrówkowego (2 mole) ogrzewając na wrzącej kąpieli wodnej i poddaje kondensacji pozostawiając w tej kąpieli tak długo, aż oziębiona próbka po zadaniu równą ilością wody wytworzy natychmiast osad żywicy. Następnie z otrzymanego produktu kondensacji oddestylowuje się w próżni 70 części wody, po czym masę pozostałą miesza się z 55 częściami gliceryny, 110 częściami maki drzewnej oraz barwnikiem, np. z 6 częściami ultramaryny, i ugniata na gorących walcach aż do wytworzenia arkusza, który następnie rozdrabnia się. Otrzymany produkt formuje się w prasie na gorąco, np. w temperaturze 145° C w ciągu 3 minut otrzymując dobre, twarde produkty tłoczone, które po 24-godzinym leżeniu w zimnej wodzie przybierają na wadze 1%, a po gotowaniu w ciągu 10 minut we wrzącej wodzie przybierają na wadze 1,5%.

Przykład IX. Mieszaninę 126 części mialko zmielonej melaminy (1 mol), 450 części 40%-owego alkoholowego roztworu aldehydu mrówkowego (6 moli) i alkoholowy roztwór kwasu solnego (0,01 mola) ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej, aż do całkowitego rozpuszczenia. Następnie roztwór zadaje się 0,01 mola alkoholowego roztworu NaOH (roztwór A).

a) Otrzymany roztwór A zadaje się następnie 372 częściami jednoglicerydu kwasu rycynolowego (1 mol) i 200 częściami absolutnego alkoholu. Powstaje przezroczysty roztwór, który utrzymuje się w ciągu 5 godzin w stanie wrzenia. Jeśli otrzymany produkt wyleje się na podkład i będzie suszyć się w piecu, to powstaje przezroczysta miękka błonka.

b) 148 części bezwodnika kwasu ftalowego (1 mol) i 92 części gliceryny (1 mol) utrzymuje się w ciągu 22 godzin w temperaturze 160° C. Powstaje żywica o liczbie kwasowej 70. Tę żywicę razem z roztworem A oraz z 200 częściami benzenu i 200 częściami alkoholu absolutnego utrzymuje

się w stanie wrzenia w ciągu 5 godzin. Powstaje przezroczysty roztwór, który można stosować jako lakier.

c) 148 części bezwodnika kwasu ftalowego 92 części gliceryny (1 mol) i 200 części alkoholu absolutnego rozpuszcza się w roztworze A i otrzymany roztwór cienko rozsmarowany na jakimś podłożu, np. na blasze lub na szkłe ogrzewa się w piecu. Otrzymuje się w ten sposób bardzo twardy lakier.

Przykład X. Mieszaninę 146 części kwasu adypinowego (1 mol) oraz 101,2 części gliceryny (1,1 mola) ogrzewa się najpierw w ciągu godziny do temperatury 155 — 160° C, następnie powoli w ciągu półtorej godziny do 230° C, aż do rozpoczęcia tworzenia się żelu oraz osiągnięcia liczby kwasowej = 30,7. Wówczas produkt reakcji od razu się ochładza i rozpuszcza w mieszaninie 100 części absolutnego alkoholu i 100 części benzenu.

63 części melaminy (0,5 mola) gotuje się pod chłodnicą zwrotną na wrzącej łaźni wodnej z 225 częściami 40%-owego alkoholowego roztworu aldehydu mrówkowego (3 mole) aż do wytworzenia prawie przezroczystego roztworu.

Oba roztwory miesza się ze sobą i gotuje w ciągu 12 godzin.

Otrzymany roztwór suszy się na podkładzie i otrzymuje się przezroczysty lakier.

Przykład XI. Mieszaninę 126 części melaminy (1 mol), 126 części mannitu i 500 części 36%-owego roztworu technicznego aldehydu mrówkowego (6 moli) kondensuje się na łaźni wodnej w ciągu półtorej godziny w temperaturze 70° C, a następnie odparowuje w próżni do sucha. Otrzymany produkt stłacza się w ciągu 6 minut w gorącej prasie w temperaturze 150° C, otrzymując przezroczyste kształtki, które po 24-godzinnym leżeniu w zimnej wodzie, przybierają na wadze 1%, a po 10 minutowym traktowaniu wrzącą wodą przybierają na wadze 1,8%.

Przykład XII. Mieszaninę 126 części melaminy (1 mol), 126 części cukru trzcinowego, 600 części 30%-owego obojętnego roztworu aldehydu mrówkowego (6 moli) ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej, dopóty, aż z próbki przezroczystego roztworu po rozcieńczeniu wodą otrzyma się właściwy osad żywicy. Roztwór kondensacyjny suszy się w próżni na produkt o budowie piankowej, rozdrabnia go i dopóty ogrzewa w temperaturze 100 C, aż zostanie osiągnięta rozplwliwość sprzyjająca w formowaniu w prasie na gorąco.

Jeśli produkt stłacza się w ciągu 6 minut w temperaturze 145° C, to powstaje twarda przezroczysta jak szkło kształtka tłoczona, która po 24-godzinnym leżeniu w wodzie przybiera na wadze 0,1%, a po 10 minutowym gotowaniu w wodzie przybiera na wadze 2,3%.

Jeśli zamiast cukru będzie się stosować trójkheksosan (porównać *Helv. Chim. Acta* tom 5, str. 642, 1922) albo rozpuszczalną skrobię i będzie się postępować w taki sam sposób, to otrzymuje się również kształtki przezroczyste jak szkło, które po 24-godzinnym leżeniu w wodzie przybierają na wadze 0,4 — 0,5%, a po 10 minutowym traktowaniu wodą wrzącą przybierają na wadze 0,6 — 2,6%. Podczas następującego po tym magazynowania tych kształtek potraktowanych w ten sposób wodą, nowa ich waga zmienia się nieco, nigdy jednak nie zmniejsza się poniżej wagi pierwotnej.

Przykład XIII. Mieszaninę 126 części melaminy (1 mol), 126 części trójkheksanu i 600 części obojętnego 30%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (6 moli) ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 40 minut. Następnie otrzymany roztwór kondensacyjny odparowuje się w próżni do sucha. Wytworzony produkt kondensacji jest przezroczysty i rozpuszcza się w zimnej wodzie w stosunku 1:1

100 części otrzymanego produktu miesza się z 6 częściami siarczanu amonowego, a następnie rozpuszcza w 50 częściach wody. Następnie tym roztworem smaruje się kanadyjski fornier brzozy o grubości 2 mm i w zwykły sposób wytwarza dyktę, złożoną z trzech warstw, przy czym tak nawarstwione fornierzy stłacza się w ciągu 10 minut pod ciśnieniem co najmniej 4 kg/cm² w temperaturze 100° C. Dzięki temu osiąga się sklejenia odporne na działanie wrzącej wody i bardzo mocne.

Przykład XIV. Mieszaninę 252 części melaminy (2 mole), 400 części 30%-owego roztworu technicznego aldehydu mrówkowego (4 mole) i 370 części cukru trzcinowego ogrzewa się na kąpieli wodnej w ciągu 15 minut. Po upływie tego czasu z próbki rozcieńczonej wodą otrzymuje się osad żywicy. Następnie roztwór kondensacyjny zgniata się z 270 częściami celulozy, suszy i miele.

Jeśli tak otrzymany proszek będzie się stłaczać, np. w ciągu 2 minut w temperaturze 175° C, to otrzymuje się kształtki, które po 24-godzinnym leżeniu w zimnej wodzie przybierają na wadze 4%, a po 10 minutowym traktowaniu we wrzącej wodzie wykazują przyrost wagi 2,2%.

Przykład XV. Mieszaninę 12,6 części melaminy (0,1 mola), 60 części glukozy (0,33 mola), 160 części wody i 10 części kwasu solnego jednonormalnego (0,01 mola) ogrzewa się do wrzenia w ciągu 4 godzin. Powstaje mętny roztwór, z którego podczas oziębiania wydzielają się osady: kłaczkowaty oraz ziarnisty. Całą masę zadaje się 60 częściami 30%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (0,6 mola), a następnie jeszcze w ciągu 2 godzin ogrzewa się do wrzenia. Powstaje zupełnie przezroczysty roztwór, który podczas oziębiania krzepnie na przezroczystą bardzo lepłą masę. Można ją rozcieńczać wodą, otrzymując słabo opalizujący roztwór; za pomocą ługów potasowcowych strąca się zeń osad.

Produkt ten można stosować np. jako zagęstnik w różnych gałęziach przemysłu, np. we włókiennictwie.

Przykład XVI. Mieszaninę 126 części melaminy (1 mol), i 131 części paraformaldehydu (4,4 mola) rozpuszcza się w 1250 częściach stopionego wodzianu chloralu i utrzymuje w ciągu około 2 godzin w stanie wrzenia dopóty, aż roztwór stanie się gęsty. Następnie ogrzewa się produkt w próżni pod ciśnieniem około 10 mm słupa rtęci na wrzącej kąpeli wodnej, aż do stwardnienia i uzyskania produktu, zdatnego do sproszkowania. Część otrzymanego proszku uwalnia się od nadmiaru chloralu w temperaturze 100° C w próżni pod ciśnieniem 0,1 mm słupa rtęci. Po upływie 10 godzin osiąga się, praktycznie biorąc, stałą wagę, także i zapach chloralu prawie zupełnie znika. Licząc w stosunku do całkowitej ilości materiałów, użytych do reakcji, (melaminy, paraformaldehydu i wodzianu chloralu) otrzymany w ten sposób produkt końcowy składa się z około 500 części, czyli że z 1507 części wagowych materiałów wyjściowych otrzymano 500 części wagowych produktu końcowego, a zatem otrzymany produkt kondensacji zawiera mniej więcej dwa razy więcej chloralu, niż melaminy.

Przykład XVII. Mieszaninę 126 części mialko sproszkowanej melaminy (1 mol), 450 części 40%-owego alkoholowego roztworu aldehydu mrówkowego (6 mole) i 0,01 mola alkoholowego roztworu kwasu solnego ogrzewa się na wrzącej kąpeli wodnej aż do całkowitego rozpuszczenia. Następnie do roztworu tego dodaje się 120 części mocznika (2 mole) i mieszaninę reakcyjną ogrzewa w ciągu pół godziny na wrzącej kąpeli wodnej. Otrzymany roztwór jest na zimno gęsty. Można go jeszcze rozcieńczać alkoholem i stosować jako lakier.

Przykład XVIII. Mieszaninę 126 części me-

laminy (1. mol) 180 części paraformaldehydu (6 mole) i 660 części chlorohydryny gliceryny poddaje się kondensacji w ciągu 3 godzin w temperaturze 90° C, po czym przezroczysty roztwór zadaje się 3000 części wody i dobrze miesza. Wydziela się żywica o jedwabistym połysku. Następnie, ugniatając mieszaninę, chłodzi się ją lodem, przy czym żywica przybiera konsystencję ciagliwą. Znajdującą się poniżej prawie przezroczystą wodę zlewa się i w celu dalszego wymycia żywicy ponownie wygniata się ją z 500 częściami wody. Żywicę oddzieloną od wody, służącej do mycia, suszy się obecnie w próżni w umiarkowanej temperaturze, a następnie rozpuszcza w 900 częściach jednometylowego eteru glikolu. Tak otrzymany przezroczysty roztwór A zawiera około 30% żywicy, a sama żywica zawiera około 1% chloru. A zatem na 1 mol melaminy weszło do żywicy więcej niż jeden mol chlorohydrynygliceryny.

1300 części roztworu A (zawierającego około 1 mola melaminy) oraz roztwór 320 części suchej soli potasowej kwasu linolowego (1 mol) w 320 częściach jednometylowego eteru glikolowego miesza się razem i ogrzewa do wrzenia. Po 2,5 godzinach, jak wynika z ilości wydzielonego chlorku potasowego, większa część mydła potasowego wchodzi w reakcję. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 9 godzin w stanie wrzenia. Po upływie tego czasu reakcja jest prawie zakończona. Otrzymany przezroczysty roztwór oddziela się od strąconego chlorku potasowego; roztwór ten może być stosowany jako lakier.

Przykład XIX. Mieszaninę 202 części 2,4-dwuamino-6-fenylamino-1,3,5-trójazyny (1 mol) i 318 części aldehydu benzoowego (3 mole) rozpuszcza się w temperaturze wrzenia w 250 częściach butanolu i poddaje kondensacji w ciągu pół godziny w temperaturze 100° C. Powstaje roztwór przezroczysty nawet na zimno i krzepnący w piecu na twardy przezroczysty lakier.

Przykład XX. Mieszaninę 278 części 2-amino-4,6-dwufenylamino-1,3,5-trójazyny (1 mol), 300 części 40%-owego alkoholowego roztworu aldehydu mrówkowego (4 mole) i 300 części alkoholu absolutnego utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu pół godziny. Powstaje przezroczysty roztwór, który po wyschnięciu daje przezroczysty lakier.

Przykład XXI. Mieszaninę 200 części 2-amino-4-oksy-6-fenyl-1,3,5-trójazyny (1 mol) oraz 90 części paraformaldehydu (3 mole)* poddaje się kondensacji w 600 częściach glikolu w sta-

nie wrzenia, najpierw w ciągu około 10 minut, aż do wytworzenia przezroczystego roztworu, a następnie jeszcze w ciągu pół godziny w temperaturze 150° C. Powstaje roztwór, który i na zimno jest przezroczysty.

Przykład XXII. Mieszaninę 163 części 3-amino-1,2,4-fenotrójazosyny (1 mol), 300 części 30%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (3 mole), 100 części kwasu solnego jednonormalnego (0,1 mola) i 1000 części wody ogrzewa się na kąpieli wodnej. Po kilku minutach tworzą się w mieszaninie reakcyjnej żywcowate grudki. Mieszaninę przy ugniataniu ogrzewa się jeszcze w ciągu 15 minut na kąpieli wodnej, a następnie studzi. Wytworzona żywica krzepnie przy tym, po czym rozdrabnia się ją, odsyca, przemywa i suszy.

Jedną część tej żywicy oraz 0,6 części glikolu rozpuszcza się na ciepło w 50 częściach etylo-2-butanolu. Z roztworu tego przy oziębianiu, wypada z powrotem ta sama żywica. Roztwór utrzymuje się w ciągu 8 godzin w stanie wrzenia, po czym podczas ostygnięcia osad już się nie wydziela. Otrzymany roztwór jest przezroczysty, a po odparowaniu go uzyskuje się nową przezroczystą, zabarwioną żywicę, która na zimno jest twarda.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji z aminotrójazyń, alkoholi i aldehydów, znamieny tym, że aminotrójazyń i aldehydy, lub związki odszczepiające aldehydy,

wprowadza się jednocześnie albo w dowolnej kolejności w reakcję ze związkami, zawierającymi jedno lub wiele grup alkoholowych lub estrowych z wyjątkiem alkoholu etylowego, butylowego, gliceryny i estru glicerynowego kwasu linolowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związki, zawierające grupy alkoholowe, stosuje się węglowodany.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że obok wyższych alkoholi lub ich pochodnych, stosuje się równocześnie niższe alkohole lub ich pochodne.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że stosuje się aminotrójazyń, związki zawierające grupy alkoholowe oraz aldehydy, które oprócz grup aminowych, alkoholowych i aldehydowych zawierają inne, zdolne do reakcji, grupy, np. chlorowec, grupę karbonylową lub karbonylową.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że do reakcji dodaje się substancji, które mogą reagować z produktami kondensacji lub z ich składnikami, np. bezwodniki kwasowe, alkoholany, sole kwasów karbonylowych, aminy i amidy.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w obecności przyspieszaczy, np. kwasów lub środków odszczepiających kwasy.

Ciba Société Anonyme

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy