



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.IV.1964 (P 104 464)

Pierwszeństwo: 13.VI.1963 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 8.II.1967

65,15/00
Kl. 39 ~~12/01~~

MKP C 08 g 15/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Teodor Waag, dr Gerhard Wolter,
dr inż. Heinz Müller

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Re-
publika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania nowych tworzyw sztucznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania no-
wych tworzyw sztucznych.

Znane są sposoby wytwarzania żywic z acetonu
i formaldehydu, przy czym najczęściej postępuje
się w ten sposób, że po wstępnej kondensacji w
środowisku alkalicznym, reakcję prowadzi się do
końca w środowisku obojętnym lub kwaśnym,
a uzyskany produkt reakcji poddaje się obróbce
termicznej. Tworzą się przy tym żywice rozpusz-
czalne w znanych rozpuszczalnikach używanych
powszechnie.

Często prowadzi się kondensację tych żywic
wspólnie z fenolem, aby wpłynąć w ten sposób ko-
rzystnie na ich właściwości.

Według wynalazku stwierdzono, że wytwarza się
wartościowe pod względem technicznym żywice
o najróżnorodniejszych właściwościach, jeśli hy-
droksymetylowe związki ketonów najlepiej związki
hydroksymetylowe acetonu poddaje się reakcji
z amoniakiem i/lub aminami pierwszorzędowymi,
lub prócz tego jeszcze z aminami drugorzędowymi
i/lub z amidami kwasowymi.

Właściwości otrzymywanych żywic można w
bardzo szerokich granicach zmieniać drogą dobo-
ru odpowiednich warunków reakcji, kolejności
stadiów kondensacji oraz temperatury.

I tak drogą reakcji hydroksymetyloketonów
z amoniakiem i/lub aminami pierwszorzędowymi
otrzymuje się produkty wstępnej kondensacji,
które przez dodanie alkali i/lub przez ogrzanie

2

tworzą żywice o konsystencji ciał stałych, odpor-
nych na działanie chemikalii.

Dodanie stężonych ługów sodowego lub potaso-
wego umożliwia wytworzenie piany prowadzące
do piankowych tworzyw sztucznych. Stwierdzono
ponadto, że można także produkty kondensacji
wstępnej, otrzymane przez działanie związków hy-
droksymetyloketonowych na amoniak i/lub pierw-
szorzędowe aminy kondensować na gorąco z ami-
nami drugorzędowymi i/lub amidami kwasowymi,
przy czym tworzą się produkty, które przy ogrza-
niu i/lub w obecności alkali ulegają usiecianiu
do sztucznych żywic o cennych właściwościach.

Praktycznie można takie same produkty otrzy-
mać, jeśli związki hydroksymetyloketonowe naj-
pierw poddaje się kondensacji na gorąco z drugo-
rzędowymi aminami i/lub amidami kwasowymi,
a otrzymane produkty dalej kondensuje z amonia-
kiem i/lub pierwszorzędowymi aminami, ewentual-
nie w obecności alkali. Otrzymane w ten sposób
produkty kondensacji wstępnej można po tym pod-
dać usiecianiu do żywic.

Można dalej w sposób według wynalazku dojść
do sztucznych żywic o dobrej jakości poddając
związki hydroksymetyloketonowe równoczesnej
kondensacji z mieszaninami amoniaku i/lub
pierwszorzędowych amin i/lub dwurzędowych amin,
i/lub amidów kwasowych, a otrzymane produkty
kondensacji wstępnej usieciewać do żywic.

Jako aminy pierwszorzędowe lub drugorzędowe

według wynalazku stosuje się związkami alifatycznymi, aromatycznymi i heterocyklicznymi, zawierającymi pierwszorzędowe lub drugorzędowe grupy aminowe. Związki te jednakże mogą posiadać także i inne grupy funkcyjne.

Jako amidy kwasowe można użyć zarówno amidy kwasów karboksylowych jak i mocznika, guanidyny oraz ich pochodnych.

Także i amidy kwasowe intermolekularne, jak na przykład kaprolaktam nadają się do zastosowania w sposóbie według wynalazku.

Wszystkie te reakcje kondensacji mogą się odbywać w nieobecności rozpuszczalników i wody, w roztworach rozpuszczalników organicznych, a także w obecności wody.

Jako alkaliczne katalizatory sieciujące nadają się 5–60%-owe roztwory silnych zasad, jak na przykład wodorotlenku sodowego, wodorotlenku potasowego, zasady czteroetyloamoniowej, w wodzie lub w rozpuszczalnikach organicznych takich jak i alkoholowe roztwory alkoholów metali alkalicznych. Te alkaliczne katalizatory sieciujące stosuje się w ilościach 0,5–3% już przy sporządzaniu produktów kondensacji wstępnej dla przyspieszenia reakcji z amoniakiem lub pierwszorzędowymi aminami, przy czym jednak reakcje kondensacji trzeba w odpowiednim stadium zatrzymać drogą doboru parametrów, na przykład przez zobojętnienie tych alkali.

Przeważnie jednak stosuje się alkaliczne katalizatory sieciujące w końcowym procesie sieciowania produktów kondensacji wstępnej do żywic sztucznych. Użyty katalizator sieciujący ma przy tym zasadniczy wpływ na właściwości wytworzonych żywic. I tak dodanie 20–60%-owych wodnych roztworów ługu alkalicznego (korzystnie około 50%-owych) przy ogrzaniu do około 100°C powoduje powstanie ciał o konsystencji piankowej, w których rolę środka porotwórczego spełnia powstała para wodna.

Przeciwnie, dodanie 5–20%-owych alkoholowych roztworów ługów lub roztworów alkoholów do produktów kondensacji wstępnej, otrzymanych według wynalazku — powoduje utworzenie się produktów o charakterze laków, które nakłada się na powierzchnie jako powłokę lakierową lub które jako środki klejące po krótkim czasie twardnieją.

Dodatek katalizatorów sieciujących nie jest do usieciowania produktów kondensacji wstępnej konieczny, ponieważ do tego wystarczy już ich ogrzanie na przykład w przypadku lakieru do wypalania. Wprowadzenie amin pierwszorzędowych o dłuższym łańcuchu węglowym najlepiej 4–18 atomów węgla, który może być także rozgałęziony lub połączony z pierścieniem aromatycznym, może spowodować uplastycznienie tworzyw sztucznych. Przez zastosowanie wieloamin, jak etylenodwuaminy, sześciometylenodwuaminy, p-fenylenodwuaminy, polietylenoiminy itp. otrzymuje się tworzywa sztuczne w znacznej mierze usieciowane.

Usieciowane tworzywa sztuczne nie są już rozpuszczalne w zwykłe stosowanych rozpuszczalnikach i wykazują bardzo dobrą odporność termicz-

na i na chemikalia. Nadają się one przeto zwłaszcza do zastosowania w dziedzinie ochrony przed korozją. Wskutek wysokiej ich wartości jako izolatory elektryczne, jak i ich bardzo dobrej przyczepności do powierzchni metalowych, żywice te nadają się także jako lakiery izolacyjne w przemyśle elektrycznym, na przykład do lakierów izolacyjnych na przewodach elektrycznych.

Dalsze interesujące możliwości zastosowania żywic otrzymanych sposobem według wynalazku istnieją w dziedzinie techniki klejenia, zwłaszcza sklejania metali, szkła i kamionki. I tak po zmieszaniu z wypełniaczami uzyskuje się elastyczne, dobrze przyczepne kity, które nadają się na przykład do wypełniania szpar w betonie. Skutkiem dobrej rozpuszczalności produktów wstępnej kondensacji w wodzie i w rozpuszczalnikach można je użyć do wykończania materiałów tekstylnych. W tym przypadku włókna nasycane roztworami produktów kondensacji wstępnej, a kondensację do żywicy prowadzi się już na włóknie.

W ten sposób stosując włókna najrozmaitszego pochodzenia można otrzymać runa posiadające cenne właściwości, które ze względu na ich wielką odporność chemiczną można z korzyścią stosować do celów filtracyjnych. Nasycenie runa z włókien szklanych sztucznymi żywicami, sporządzonymi sposobem według wynalazku, a następnie sprasowanie tego runa przy równoczesnym ogrzaniu powoduje powstanie płyt wykazujących dużą wytrzymałość i bardzo dobrą odporność na chemikalia.

Żywice otrzymane według wynalazku nadają się także do wytwarzania płyt paździerzowych i innych płyt tego rodzaju, przy czym można także przez równomierne spienienie w temperaturze powyżej 100°C otrzymać bardzo lekkie płyty, które można laminować.

Do powlekania papieru lub jako środek wiążący do celulozy, do miazgi drzewnej i podobnych substancji nadają się związki hydroksymetylowe ketonów z aminami samymi lub w obecności alkali, przy czym rozpuszczalność w wodzie produktów kondensacji wstępnej stwarza możliwość zastosowania tych produktów do drewna i do innych materiałów porowatych jako środków impregnujących przez co osiąga się korzystną zmianę właściwości tych materiałów.

Rozpuszczalność w wodzie produktów kondensacji wstępnej umożliwia zastosowanie tych związków do uszczelniania posadzek, do wytwarzania betonów plastycznych oraz jako środek wiążący dla mas do wytwarzania rdzeni formierskich. Sposób według wynalazku objaśniają szczegółowo przykłady.

Przykład I. 100 części wagowych technicznego dwuoksymetyloacetonu miesza się z 40 częściami wagowymi pierwszorzędowej aminy alifatycznej o łańcuchu zawierającym 8 atomów węgla (sporządzonej z przedgonu kwasów tłuszczowych, otrzymanych drogą utlenienia parafin) i oba substraty miesza się w temperaturze 50°C aż do utworzenia się przezroczystego roztworu. W otrzymanym produkcie reakcji rozpuszcza się następnie 20 części wagowych sześciometylenodwuaminy. Z mie-

szaniny tej wykazującej tiksotropowe właściwości wytwarza się zwykłymi sposobami błony, które utwardza się w temperaturze 130°C przez 30 minut. Błony wykazują następujące właściwości: są nierozpuszczalne we wszystkich zbadanych, znajdujących się w handlu rozpuszczalnikach, wytrzymałość na rozerwanie — 2 kilopondy/mm² przy 50%-owym wydłużeniu,

Wartość izolacyjna — stała dielektryczna 3,2

Współczynnik straty przy 0,7 MHz 0,040

Wytrzymałość na przebicie: 800 KV/cm (grubość próby 0,1 mm)

Oporność właściwa: większa niż 10¹³ omów/cm.

Z tego samego materiału naniesiono powłoki lakierowe na blachy: aluminiową, miedzianą, mosiężną, cynkową i stalową (do badania próby tłoczności). Powłoki o grubości 0,5 mm były wpalane przy temperaturze 130°C przez 30 minut. Otrzymuje się powłokę lakierową odporną na ścieranie. Po wykonaniu nacięć w formie siatki zgięto w pierw blachy o kąt 180°, a następnie z powrotem rozprostowano pod prasą. Nacięcie siatkowe zostało utrzymane. Te same blachy poddano próbie Erichsena. We wszystkich przypadkach blacha została zerwana wcześniej niż powłoka lakieru. Powłoka przylega całkowicie także na brzegach pękniętej blachy.

Przykład II. 100 części wagowych technicznego dwuhydroksymetyloacetonu miesza się z 22 częściami wagowymi pierwszorzędowej aminy alifatycznej o przeciętnej długości łańcucha węglowego wynoszącej około 12 atomów węgla i z 100 częściami wagowymi alkoholu n-butyłowego, po czym mieszaninę gotuje się przez 1 godzinę pod chłodnicą zwrotną, dodaje się 9 części wagowych dwuaminodwufenylometanu, a utworzoną w wyniku kondensacji wodę oddestylowuje się wraz z 50 częściami wagowymi butanolu.

Do tak otrzymanego roztworu dodaje się 5 części wagowych adypinianudwubutylu. Roztwór ten jest trwały podczas składowania. Do 100 części wagowych tego roztworu dodaje się 10 części wagowych alkoholowego roztworu ługu sodowego i otrzymany roztwór nakłada w postaci lakieru na nieprzygotowaną uprzednio, zardzewiałą blachę stalową. Po około godzinie powłoka lakierowa jest pyłosucha. Zagruntowanie także zapobiega dalszemu rdzewieniu blachy i można na nią nakładać dalsze warstwy lakieru.

Przykład III. 100 części wagowych technicznego dwuhydroksymetyloacetonu miesza się bardzo dokładnie w temperaturze 50°C z 12 częściami wagowymi sześćcioetylenodwuaminy, po czym smaruje się blachy próbne. Blachy skleja się na zakładkę, po czym pod ciśnieniem utwardza klej w ciągu 15 minut w temperaturze 130°C. Uzyskuje się wytrzymałość na rozerwanie na przykład przy blasze aluminiowej od 1,5 do 2,0 kp/mm².

Przykład IV. 100 części wagowych technicznego dwuhydroksymetyloacetonu miesza się z 10 częściami wagowymi technicznej aminy alifatycznej o przeciętnej długości łańcucha wynoszącej 8 atomów węgla i z 20 częściami wagowymi kaprolaktamu. Mieszaninę podgrzewa się przy stałym mieszanii do temperatury 110°C tak długo aż

pobrana próba po oziębieniu nie wykaże konsystencji podobnej do gumy. Po oziębieniu miesza się otrzymaną masę na walcu z 1,5 częściami wagowymi środka porotwórczego na przykład z hydrazodem kwasu benzenosulfonowego. Po ogrzaniu folii do temperatury 130°C następuje silne wydzielanie się pęcherzy powietrznych i tworzy się gęsta, twar-da pianka.

Przykład V. Do 100 części wagowych technicznego dwuhydroksymetyloacetonu dodaje się 20 części wagowych 25%-owego roztworu amoniaku i miesza około 10 minut aż do zaniku zapachu amoniaku. Następnie dodaje się 7,5 części wagowych 50%-owego ługu sodowego, powstaje piana. Otrzymany blok tnę się na płyty o grubości 5 cm. Ciężar objętościowy produktu wynosi 0,03. Wytrzymałość produktu na ściskanie wynosi 0,2 kp/cm². W płytkach z blachy stalowej o grubości 5 mm frezuje się w pobliżu ich brzegu szczeliny o długości 10 cm i szerokości 5 mm, na płytki nakleja się z jednej strony wyżej opisane płyty piankowe o grubości 5 cm. Szczeliny spawa się autogenicznie przy pionowym i poziomym położeniu płytki, przy czym z pomocą wentylatora wytwarza się silny prąd powietrza. Płytkę piankową przepaliła się na szerokości mniej więcej 4—5 cm wzdłuż spawu. Mimo silnego prądu powietrza płomień gasi w miejscach, gdzie nie było już czerwonego żaru tak, że warstwa piankowa w odległości 3—4 cm od spawu była zupełnie nienaruszona.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych tworzyw sztucznych, **znamienny tym**, że hydroksymetyloketony poddaje się reakcji z amoniakiem i/lub z pierwszorzędowymi aminami samymi lub łącznie z drugorzędowymi aminami i/lub amidami kwasowymi, a otrzymane produkty kondensacji wstępnej sieciuje się do gotowego sztucznego tworzywa.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydroksymetyloketony poddaje się kondensacji z amoniakiem i/lub pierwszorzędowymi aminami, a otrzymane produkty kondensacji wstępnej sieciuje się przez ogrzanie i/lub przez dodanie alkalii do sztucznych żywic.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydroksymetyloketony kondensuje się najpierw z amoniakiem i/lub pierwszorzędowymi aminami, ewentualnie w obecności katalitycznych ilości alkalii, otrzymane produkty poddaje dalszej kondensacji z drugorzędowymi aminami i/lub amidami kwasowymi, a uzyskane produkty kondensacji wstępnej sieciuje do sztucznych żywic przez ogrzanie i/lub przez dodanie alkalii.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydroksymetyloketony poddaje się kondensacji z mieszaninami amoniaku i/lub pierwszorzędowych amin i/lub drugorzędowych amin i/lub amidów kwasowych, a otrzymane produkty kondensacji wstępnej sieciuje do sztucznych żywic przez ogrzanie i/lub dodanie alkalii.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydroksymetyloketony kondensuje się najpierw podczas ogrzewania z drugorzędowymi aminami i/lub amidami kwasowymi i otrzymane produkty poddaje dalszej kondensacji z amoniakiem i/lub pierwszorzędowymi aminami ewentualnie z katalitycznymi ilościami alkali, a uzyskane produkty kondensacji wstępnej sieciuje się do sztucznych żywic przez ogrzanie i/lub przez dodanie alkali.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że produkty kondensacji sieciuje się drugorzędowymi względnie pierwszorzędowymi dwuaminami lub wieloaminami.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że wprowadza się aminy pierwszorzędowe posiadające dłuższe łańcuchy węglowe, zwłaszcza 4—18 atomów węgla.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że jako hydroksymetyloketon stosuje się hydroksymetyloaceton.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że do ostatecznego usieciowania produktów kondensacji wstępnej stosuje się jako alkaliczne katalizatory sieciujące wodne lub organiczne 5—60%-owe roztwory silnych zasad lub 5—20%-owe alkoholowe roztwory alkoholów metali alkalicznych.
10. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że spienia się produkty kondensacji wstępnej 20—60%, korzystnie 50%-owymi ługami alkalicznymi do powstania tworzyw piankowych.
11. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że ostateczne usieciowanie produktów kondensacji wstępnej prowadzi się przez ogrzanie do temperatury wyższej niż 100°C.