

20 stycznia 1930 r.

C08g 37/04

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 11048.

Robert Arnot
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. 39 b 22

39 b⁵ 37/04

Sposób otrzymywania mas żywicowych.

Zgłoszono 14 stycznia 1928 r.

Udzielono 23 września 1929 r.

Celem wynalazku niniejszego jest otrzymywanie ciał żywicowych o wysokim ciężarze cząsteczkowym, a zatem o dużej trwałości. Powyższe ciała żywicowe zachowują raz nadaną im konsystencję, ponieważ zawarte w nich zdolne do reakcji albo swobodnie związane grupy żywic prostych albo produktów kondensacji przez połączenie z odpowiednimi nowymi składnikami utraciły swą zdolność do reakcji. Te nowe związki żywicowe wykazują tę dalszą zaletę, że są albo mogą być pozbawione zapachu, jeżeli pierwotne produkty kondensacji, zawierające wolne fenolowe grupy wodorotlenowe, zostaną połączone ze składnikami, wykazującymi duże powinowactwo względem wymienionych grup.

Herzog i Kreidl zwrócili uwagę na podobieństwo między tworzeniem się barwni-

ków i żywic i przeciwstawiają oni grupę chromoforową w barwnikach grupie rezy-noforowej w żywicach. Analogję tę można przeprowadzić jeszcze dalej: np. w analogiczny sposób, jak się otrzymuje barwniki dwuazowe lub wieloazowe z barwników azowych przez dalsze sprzęganie, tak samo można syntetyczne lub naturalne żywice sprzęgać lub kondensować z dodatkami na ciała żywicowe o większej cząsteczce. Osiąga się to np. przy pomocy związków karbonylowych, jak np. aldehydów, które są zdolne do łączenia żywic niższego rzędu z innymi odpowiednimi ciałami, albo przez kondensację produktów żywicowych, zawierających zdolną do reakcji grupę wodorotlenową, aminową lub inną i dających z innymi składnikami nowe produkty kondensacji.

Liczne znane żywice sztuczne, ukazujące się od czasu do czasu na rynku, zawierają dodatki, uważane wprost za środki do osiągnięcia pewnych odmian albo za tak zwane „suche” rozpuszczalniki. Natomiast wynalazek niniejszy polega na tym, że do naturalnych albo syntetycznych żywic lub ich składników wprowadza się dodatki, które tak wpływają na kondensację, iż tworzą się żywice o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Dodatki wprowadza się w podanych poniżej ilościach i warunkach i otrzymuje się nowe związki chemiczne, w postaciach od ciekłej aż do stałej i o budowie bardziej złożonej, niż prostsze żywice wyjściowe, stanowiące jakby cegiełki, z których się składają produkty natury bezpostaciowej o dużej trwałości. Zależnie od rodzaju składników, z którymi łączy się prostsze żywice, otrzymuje się żywice wyższego rzędu najrozmaitszego rodzaju, które można zmieniać, w zależności od dobieranych składników.

Przedewszystkiem zbadano kondensację mocznika, aldehydu mrówkowego i kwasu salicylowego i stwierdzono, że jako pierwszy produkt kondensacji otrzymuje się olej, jeżeli na 1 gramo-cząsteczkę mocznika użyć $\frac{3}{8}$ do 3 gramo-cząsteczek kwasu salicylowego w obecności co najmniej $3\frac{1}{4}$ gramo - cząsteczki aldehydu mrówkowego (licząc na 100% CH_2O). Przy użyciu mniejszej ilości kwasu salicylowego albo aldehydu mrówkowego otrzymuje się białe nierozpuszczalne masy, podobne do mas, otrzymywanych w pewnych warunkach przy kondensacji mocznika z samym aldehydem mrówkowym. Kondensację można prowadzić w obecności albo bez katalizatorów. Amonjak we wszystkich przypadkach daje masy białe. W poniższej tablicy przytoczono kilka kondensacji próbnych między mocznikiem, aldehydem mrówkowym i kwasem salicylowym, w których zmieniają się ilości wagowe obu ostatnich składników.

Mocznik	Kwas salicylowy	CH_2O 40%	Katalizator	Produkt kondensacji
60,6	23,5	250	—	biały nierozpuszczalny osad;
60	28	125	$POCl_3$	półstała nierozpuszczalna biała papka;
60	35	112	—	biała elastyczna nierozpuszczalna masa;
60	35	150	$POCl_3$	biała nierozpuszczalna papka;
60	35	420	„	przezroczysta ciecz, która po odparowaniu daje masę lepłą, podobną do wosku;
60	52,5	250	NH_3	nierozpuszczalny, biały, ziarnisty osad;
60	52,5	250	—	przezroczysty olej;
60	60	215	—	biała twarda masa, rozpuszczalna w alkoholu;

Mocznik	Kwas salicylowy	CH_2O 40 ⁰ / ₀	Katalizator	Produkt kondensacji
60	70	250	—	przezroczysty olej;
60	70	250	$POCl_3$	" "
60	70	250	$NaOH$	" "
60	70	300	$POCl_3$	ciągliwy olej;
60	70	300	NH_3	substancja biała, żelatynowata, rozpuszczalna w alkoholu;
60	84	300	—	przezroczysty olej, który po ochłodzeniu jest podobny do wosku i po 12-godzinnem ogrzewaniu przekształca się na niepekającą przezroczystą żywicę, trudno rozpuszczalną w alkoholu;
60	105	375	—	biała lepka żywica, która przy dalszym ogrzewaniu przekształca się w twardą przezroczystą żywicę, trudno rozpuszczalną w alkoholu;
60	140	300	—	przezroczysty olej po długim ogrzewaniu przechodzi w twardą żywicę, nierozpuszczalną w alkoholu, ani w $NaOH$;
60	140	300	$POCl_3$	przezroczysta, lepka ciecz;
60	140	450	—	bardzo gęsty lepki olej;
60	140	500	—	przezroczysty olej, który po 12-godzinnym ogrzewaniu przekształca się na przezroczystą żywicę kruchą, lecz miękką, rozpuszczalną w $NaOH$;
60	210	225	—	biała masa, która po dłuższym ogrzewaniu przechodzi w białą, kruchą żywicę, rozpuszczalną w alkoholu albo alkaliach;
60	210	450	—	przezroczysty olej po 6-godzinnym ogrzewaniu przechodzi w żółtą, przezroczystą, kruchą żywicę, rozpuszczalną w alkoholu lub alkaliach;

Mocznik	Kwas salicylowy	CH_2O 40%	Katalizator	Produkt kondensacji
60	210	675	—	jak poprzednio;
60	420	450	—	jak poprzednio;
60	420	900	—	przezroczysty olej; długie ogrzewanie przetwarza go w bezbarwną, bardzo twardą przezroczystą żywicę, rozpuszczalną w alkoholu lub alkalkach;
60	420	1350	—	przezroczysta ciecz, która po odparowaniu i dłuższem ogrzewaniu daje przezroczystą, żółtawą żywicę, rozpuszczalną w alkalkach lub alkoholu.

Odnośny sposób otrzymywania syntetycznych żywic z mocznika, aldehydu mrówkowego i kwasu salicylowego wyjaśniają 2 podane poniżej przykłady; oczywiście, warunki można zmienić w bardzo szerokich granicach, aby w ten sposób otrzymywać żywicę o różnej rozpuszczalności, twardości lub innych żądanych właściwościach. Również można zmieniać kolejność kondensowanych składników.

Przykład I. 60 części wagowych mocznika rozpuszcza się w 250 częściach wagowych 40%-owego aldehydu mrówkowego i do zimnego roztworu dodaje się, dobrze mieszając, zimną mieszaninę 70 części wagowych kwasu salicylowego w 60 częściach wagowych technicznego alkoholu. Zachodzi reakcja egzotermiczna i temperatura mieszaniny podnosi się do około 40°C. Mieszanina znajduje się w emaljowanej, podwójnościennej panwi, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i po 15-sto minutowem mieszananiu ogrzewa się ją do 70°C i, dalej mieszając, utrzymuje się ją w tej temperaturze przez godzinę. Otrzymana przezroczysta kleista ciecz wydziela po oziębieniu substancję oleistą, którą się oddziela od zebranej na powierzchni warstwy wodnej.

Olej można wysuszyć przez odparowanie albo oddestylowanie w próżni alkoholu i wody; jako pozostałość otrzymuje się substancję żelatynową, rozpuszczalną w alkoholu, amonjaku albo alkalkach. Ten produkt kondensacji można stosować do wyrobu lakierów, kształtek tłoczonych albo też, ponieważ jest bardzo lepki, jako klej (szczególniej jego roztwór amonjakalny). Dalsze ogrzewanie przekształca go w przezroczystą, elastyczną żywicę.

Przykład II. 75 części wagowych mocznika rozpuszcza się w 375 częściach wagowych 40%-owego aldehydu mrówkowego i do ogrzanego roztworu dodaje się 195 części wagowych kwasu salicylowego. Mieszaninę przy ciągłym mieszananiu utrzymuje się w temperaturze 70°C około 6-ciu godz. Po ostygnięciu wydziela się bardzo lepki olej, który po kilku dniach nabiera konsystencji woskowej. Suszenie odbywa się, jak w przykładzie poprzednim.

Przy dalszych badaniach nad procesami sprzęgania mocznika z aldehydem mrówkowym i aromatycznymi kwasami oksykarbonowymi stwierdzono, że otrzymuje się bardzo cenne lepkie produkty kondensacji, jeżeli zamiast kwasów kondensować ich

rozpuszczalne sole, jak np. sól sodową kwasu salicylowego z mocznikiem i aldehydem mrówkowym. Sposób wykonywa się, jak następuje:

Przykład III. W panwi, zaopatrzonej w pokrywę, mieszadło i chłodnicę zwrotną, przy ciągłym mieszaniu rozpuszczono 170 części wagowych salicylanu sodowego w około 270 częściach wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego przy temperaturze około 60°C. Po 15 min do roztworu dodano stopniowo około 60 części mocznika i temperaturę podniesiono do około 95°C. Po upływie około godziny ogrzewanie przerwano, otwarto wąż, pozwalając w ten sposób na częściowe ulotnienie się wody, aż otrzymano bardzo lepki, mętny produkt kondensacji, nadający się do wyrobu tłoczonych kształtek. Jeżeli produkt ten wlać do rozcieńczonego kwasu solnego, to wydziela się kłaczkowata biała żywica, która po dobrym przemyciu i wysuszeniu może służyć do wyrobu lakierów i kształtek. Jest łatwo rozpuszczalna w alkoholu, acetonie lub słabych alkaljach.

Przykład IV. W celu otrzymania z powyższego produktu kondensacji kleiwa, odpornego na działanie wody, należy produkt ten doprowadzić do ciężaru właściwego 1,265 przy 20°C. Do mieszaniny około 940 części wagowych krwi i 430 części wagowych zhydrolizowanego kleju, zawierającego dodatkowo 220 części wody, otrzymywanego sposobem, podanym w patencie Nr 4695, mieszając, dodaje się około 400 części wagowych wyżej opisanego produktu kondensacji. Po mieszaniu przez pewien czas i przeprowadzeniu mieszaniny przez młynek otrzymuje się jednorodną kleistą ciecz. Chcąc otrzymać klej bardziej gęsty, do powyższej mieszaniny dodaje się ciepły roztwór około 90 części wagowych kazeiny w około 450 częściach wagowych wody i około 9 częściach wagowych amonjaku o ciężarze właściwym 0,88. Tak otrzymany

produkt jest kleiwem, które się szczególnie nadaje do wyrobu sklejek (Sperrholz). Może ono służyć również do otrzymywania materiałów, nadających się do wyrobu kształtek tłoczonych.

Zamiast mocznika można do otrzymywania wyżej opisanego kleiwa stosować cyjanamidak wapnia, biorąc zamiast 60 części wagowych mocznika 80 części wagowych 100% cyjanamidku wapniowego, co odpowiada właśnie 60 częściom wagowym mocznika. Ponieważ jednak techniczny cyjanamidak wapnia zawiera tylko 19% azotu, więc 150 części wagowych tego produktu odpowiada 80 częściom wagowym czystego cyjanamidku wapniowego. Produkt kondensacji z technicznego cyjanamidku wapnia stanowi kleisty, czarny muł, który bez uprzedniego sączenia można dodać do mieszaniny krwi i zhydrolizowanego kleju.

Wyżej podane stosunki dotyczą ilości wagowych. Badania rozciągnięto dalej na kondensacje między roztworami mocznika i aldehydu mrówkowego z fenolanami i naftolanami i naogół otrzymano wyniki podobne. Uczyniono tu jednak niespodziewane spostrzeżenie, że do połączenia fenolanów z mocznikiem na ciała żywicowe potrzeba o wiele mniej aldehydu, niż przy wytwarzaniu żywicy z mocznika z samym aldehydem mrówkowym. W tym celu konieczne jest 3—6 cząsteczek aldehydu mrówkowego na 1 cząsteczkę mocznika, natomiast przy użyciu 1 cząsteczki krezolanu sodowego do przeprowadzenia 1 cząsteczki mocznika na ciekłą żywicę wystarcza 1 cząsteczka aldehydu mrówkowego. Liczne doświadczenia wykazały, że aminy oraz amidy kwasowe, jak np. anilina albo karbamid, w obecności niewielkiej ilości aldehydu dają z fenolami i naftolami związki żywicowate. Np. 1 mol aldehydu mrówkowego kondensuje się z 1 molem mocznika i 1 molem krezolanu sodowego na ciecz

bardzo kleistą, która w temperaturze od 80—100°C stopniowo przekształca się na twardą masę, nierozpuszczalną w żadnym ze zwykłych rozpuszczalników. Fenolany wchodzi w reakcję w stadium początkowym i skoro to nastąpi, co można rozpoznać po wzroście temperatury, nie dadzą się one już wyciągnąć środkami ekstrakcyjnymi. Produkty kondensacji początkowej są bardzo lepkie, żółto do pomarańczowo zabarwione ciecz o dużej sile sklejan, wykazujące zaledwie ślady zapachu fenoli. Po dodaniu kwasów do takich cieczy strącają się substancje żywicowate, które, zadane wodą, po kilkodniowym staniu dają substancje żelatynowate, podobne do galaretowatych roztworów mydeł. Te produkty kondensacji nie strącają białka, co umożliwia ich łączenie z klejami, albuminami, kazeiną, skrobią i tym podobnymi substancjami, użytymi osobno lub po kilka jednocześnie w celu otrzymania cennego kleiwa, które się nie rozkłada i po ogrzaniu daje nieprzemakalne sklejanie. Poniżej podano kilka przykładów sposobu otrzymywania wymienionych uprzednio produktów kondensacji. Stosunki wagowe można zmieniać w szerokich granicach bez znaczącego wpływu na właściwości produktu ostatecznego.

Przykład V. 60 części wagowych mocznika rozpuszcza się w 100 częściach wagowych 30% roztworu aldehydu mrówkowego i do tego roztworu przy ciągłym mieszananiu dodaje się mieszaninę 108 części wagowych krezolu w 100 częściach wagowych 40% ługu sodowego. Mieszaninę tę nagrzewa się nieco, a następnie ogrzewa się ją około godziny na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Otrzymuje się żółtą ciecz o konsystencji miodu, którą w otwartej parownicy na łaźni wodnej można doprowadzić do konsystencji żądanej. Po dłuższym ogrzewaniu ciecz nabiera konsystencji stopionej żywicy.

Przykład VI. 108 części wagowych krezolu rozpuszcza się w 170 częściach wagowych 23,5% ługu sodowego; do tej mieszaniny dodaje się, mieszając, 150 części wagowych 40% aldehydu mrówkowego, a wkońcu jeszcze 60 części wagowych mocznika. Mieszaninę przy ciągłym mieszananiu ogrzewa się przez godzinę na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Pierwotna bezbarwna mieszanina zabarwia się na kolor pomarańczowy i staje się lepka. Po ostygnięciu pozostaje gęsta, przezroczysta i bardzo lepka ciecz.

Przykład VII. Do 400 części wagowych surowego ługu fenolanowego (alkaliczny wyciąg ze smoły z węgla kamiennego, przez który w celu oczyszczenia przepuszcza się parę), zawierającego 30% fenolanów sodowych, dodaje się, ciągle mieszając, 200 części wagowych 40% aldehydu mrówkowego, a wreszcie 160 części wagowych cyjanamidku wapniowego, zawierającego około 19% azotu. Mieszaninę nagrzewa się nieco, następnie przy ciągłym mieszananiu ogrzewa się ją pod chłodnicą zwrotną, a po godzinie stężeje w otwartej panwi na łaźni wodnej, aż do osiągnięcia żądanej lepkości.

Przykład VIII. 400 części wagowych ługu fenolanowego, jak w przykładzie VII, miesza się z 90 częściami wagowymi aniliny i dodaje się przy ciągłym mieszananiu 150 części wagowych 40% aldehydu mrówkowego. Następuje reakcja silnie egzotermiczna, a po jej zakończeniu mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej, aż do otrzymania lepkiej żywicowatej masy.

Produkty kondensacji aminów albo amidów kwasowych z fenolami i aldehydami można używać nie tylko jako kleiwo, lecz można je stosować z powodzeniem oddzielnie lub łącznie z odpowiednimi dodatkami zamiast innych żywic syntetycznych.

W celu otrzymania hydrofilowych pro-

duktów kondensacji, jak to opisano w przykładach od V—VIII, niewykazujących zapachu fenoli, nie jest konieczne przeprowadzanie całej ilości fenoli w sole, ponieważ nawet mieszanina fenolanów z fenolami daje również produkty podobne.

Dalsze wykonane kondensacje sprzęgania zostały podane w poniższej tablicy. Otrzymano żywice bardzo różnorodne o specjalnych właściwościach, które w wielu przypadkach można było określić zgóry, dobierając odpowiednie składniki. Spostrzeżono np., że produkty kondensacji początkowej aldehydu mrówkowego z kwasami oksytluszczowymi lub aromatycznymi oksykwasami przy dalszej kondensacji z mocznikiem dają twarde, jak szkło, przezroczyste żywice albo, że żywice, złożone co najmniej z trzech składników w postaci ostatecznej, są bardzo ciągliwe, jeżeli jednym ze składników jest amina aromatyczna.

Trzeba zaznaczyć, że przy kondensacji takich amin aromatycznych z aldehydem mrówkowym stosuje się katalizatory alkaliczne, jak np. alkalia ziemne, tlenki lub wodorotlenki metali ziem alkalicznych, w skróceniu dalej nazywane alkalkami ziemnymi, ponieważ przebieg zżywiczania można łatwiej kontrolować, niż bez użycia katalizatorów, których brak powoduje często tworzenie się nieżywicowych anhydroformamidów. W celu otrzymywania żywic o wysokim ciężarze cząsteczkowym można zmieniać nie tylko fenole, aminy, węglowodory i inne substancje organiczne, dające żywice z aldehydami, lecz także aldehydy albo ketony, które według Herzog'a i Kreidl'a służą jako środek, wiążący (chemicznie) powyższe cząsteczki.

Sprzęganie już utworzonych żywic ze składnikami dodatkowymi następuje czę-

sto już przy zmieszaniu na zimno i po dłuższym staniu. Przemiana następuje wtedy powoli, natomiast przy ogrzaniu mieszanina szybko zmienia swe właściwości, staje się bardziej lepka, zmienia zabarwienie i traci rozpuszczalność w rozpuszczalnikach poszczególnych składników.

W pewnych przypadkach reakcja między składnikami jest bardzo gwałtowna, jak np. między oleistymi produktami kondensacji aniliny i aldehydu mrówkowego z krezolem. Liczne doświadczenia wykazały, że składniki dodatkowe wiążą się nie z ewentualnym nadmiarem tego czy innego składnika, który mógłby być obecny w prostej żywicy pierwotnej, lecz że udział w reakcji bierze faktycznie sama żywica. Żywicę w wielu przypadkach specjalnie oczyszczano przed sprzęganiem i uwalniano od ewentualnych nadmiarów jej składników. Następujący przykład wykazuje wyraźnie, że reakcja rzeczywiście przebiega tak, jak powiedziano powyżej.

Przykład IX. Do 30 części wagowych sproszkowanej kalafonji dodano 9 części wagowych aniliny i mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej aż do całkowitego rozpuszczenia. Następnie do stopu dodano 15 części wagowych 40% aldehydu mrówkowego i całość ogrzewano przez $\frac{1}{2}$ godziny na łaźni wodnej. Otrzymano gęstą ciecz, która po ostudzeniu zakrzepła na kruchą żywicę. Jest ona słabo rozpuszczalna w mieszaninie alkoholu z benzenem i przy destylacji z parą wodną daje bardzo niewiele aniliny. Główna ilość aniliny została za pomocą aldehydu mrówkowego sprzężona z kalafonją na zupełnie inną żywicę, która pod względem rozpuszczalności różniła się zarówno od aniliny, jak i od kalafonji.

Dalej podano wspomnianą powyżej tablicę:

Pierwsza kondensacja	Produkt	Sprzężono z:	Produkt	Dalsze sprzężanie	Produkt
60 części 40% aldehydu mrówkowego 3 — tlenku wapnia 24 — aniliny	Reakcja egzotermiczna, wydzielenie się oleju z mętnej mieszaniny, który przy ogrzewaniu zagęszcza się i po 24 godz krzepnie	27 częściami krezolu	Gwałtowna reakcja; tworzy się pomarańczowo-bronzowa lepka masa, która przy ogrzewaniu krzepnie na żywicę		
480 części 40% aldehydu mrówkowego, 24 części tlenku barowego 190 części aniliny	Reakcja egzotermiczna; wydziela się żółty olej bez ogrzewania z zewnątrz	220 krezolu	Lepki olej, który przy ogrzewaniu daje kruchą żywicę, ledwie rozpuszczalną w mieszaninie alkoholu z eterem naftowym, w roztworze sody, rozpuszczalną w benzenie, który to roztwór daje elastyczny, połyskujący lakier		
30 części 40% aldehydu mrówkowego 5 części wodorotlenku barowego 15 części aniliny	Przy ogrzewaniu tworzy się woskowata masa	15 częściami krezolu	Elastyczna żółta żywica, twardniejąca przy dalszym ogrzewaniu		
120 części 40% aldehydu mrówkowego 6 części tlenku barowego 48 części aniliny	Jak poprzednio	30 częściami mocznika	Bardzo kleista, miękka żywica		
180 części 40% aldehydu mrówkowego 3 części tlenku baru 95 części aniliny	Lepki olej po jednogodzinnem ogrzewaniu	140 częściami kwasu salicylowego 75 częściami aldehydu mrówkowego	Po kilku minutach ogrzewania wydzielenie pomarańczowo-czerwonego lepkiego, kleistego oleju, tworzącego po długim ogrzewaniu twardą żółtą żywicę. Nierozpuszczalny w alkoholu		
180 części 40% aldehydu mrówkowego 3 części tlenku baru 95 części aniliny	Lepki olej po jednogodzinnem ogrzewaniu	200 częściami naftolu, rozpuszczonego w 360 częściach gorącego alkoholu	Wydzielenie brązowego wosku, który przy dalszym ogrzewaniu z 250 częściami alkoholu daje przezroczysty brązowy roztwór, wydzielający po oziębieniu bardzo kleisty olej, który po pewnym czasie zamienia się na twardy wosk. Długie ogrzewanie daje nierozpuszczalną żywicę	140 części kwasu salicylowego 75 części 40% aldehydu mrówkowego	Wydzielenie ciemnego lepkiego oleju z brązowej cieczy po ostygnięciu

Pierwsza kondensacja	Produkt	Sprężono z:	Produkt	Dalsze sprężanie	Produkt
250 części 40%-owego aldehydu mrówkowego 12 części tlenu baru 109 części o-toluidyny	Gęsty olej po 10-godzin- nem ogrzewaniu, który na- stępnego dnia stał się pół- twardy	110 częściami krezolu	Bardzo kleisty olej, który po dłuższym ogrzewaniu twardnieje; dalsze ogrze- wanie daje nierozpuszczal- ną żywicę		
500 części 40%-owego al- dehydu mrówkowego 25 części tlenu baru 109 części p-toluidyny	Gęsty olej po 10-godzin- nem ogrzewaniu	110 częściami krezolu	Bardzo kleisty żółty olej, który daje po dalszem o- grzewaniu elastyczną ży- wicę, a wreszcie twardnie- je i staje się nierozpu- szczalny		
50 części 40%-owego al- dehydu mrówkowego 12 części tlenu baru 90 części chlorowodorku α -naftyloaminy	Przy ogrzewaniu z czerw- nego roztworu wydziela się czerwona żywica	55 częściami krezolu	Czerwona żywica rozpu- szcza się w krezolu i po dłuższym ogrzewaniu two- rzy się elastyczna żywica ledwie rozpuszczalna w al- koholu		
50 części 40%-owego al- dehydu mrówkowego 12 części tlenu baru 75 części β -naftyloaminy	Przy ogrzewaniu następu- je wkrótce wydzielenie o- leju i żywicy. Żywica nierozpuszczalna w alko- holu, rozpuszcza się w benzenie, acetonie, kre- zolu	55 częściami krezolu	Po półgodzinnem ogrzewa- niu tworzy się przezroczy- sta bardzo kleista żywica, która po dalszem ogrze- waniu twardnieje zupeł- nie		
50 części 40%-owego al- dehydu mrówkowego 12 części tlenu baru 90 części benzydyny	Daje przy ogrzewaniu nie- rozpuszczalny proszek	110 częściami krezolu	Po długim ogrzewaniu tworzy się gęsty przezro- czysty olej, który przy dalszem ogrzewaniu prze- kształca się na twardą ży- wicę		
60 części 40%-owego al- dehydu mrówkowego 3 części tlenu barowego 30 części o-toluidyny	Reakcja egzotermiczna. Po 12 godzinach tworzy się kleisty olej, który po kil- ku miesiącach staje się do pewnego stopnia wosko- waty	50 częściami kwasu sali- cylowego 25 częściami 40% alde- hydu mrówkowego	Po krótkim ogrzewaniu wydziela się ciężki olej, który się staje twardy i ciągliwy. Trudno rozpu- szczalny w alkoholu, łatwo w mieszaninie alkoholowo- benzynowej		

Pierwsza kondensacja	Produkt	Sprężono z:	Produkt	Dalsze sprężanie	Produkt
60 części aldehydu mrówkowego 40% 3 części tlenku baru 30 części <i>p</i> -toluidyny	Reakcja egzotermiczna, po 12 godzinach tworzy się ciemna smoła	50 częściami kwasu salicylowego 25 częściami aldehydu mrówkowego 40%	Długie ogrzewanie zamienia go na kruchą, nierozpuszczalną żywicę Po krótkim ogrzewaniu z pomarańczowo-brązowego roztworu wydziela się ciemno-czerwony olej, który przez długie ogrzewanie przechodzi w żółtą żywicę, nierozpuszczalną w alkoholu		
60 części aldehydu mrówkowego 40% 3 części tlenku baru 30 części <i>vic-m</i> -ksylidyny	Po 12 godzinach tworzy się dość kleisty olej	50 częściami kwasu salicylowego 25 częściami aldehydu mrówkowego 40%	Przy ogrzewaniu otrzymuje się przezroczysty roztwór, przy dalszym ogrzewaniu wydziela się ciemny olej, który po dłuższym ogrzewaniu przechodzi w nierozpuszczalną żywicę		
60 części aldehydu mrówkowego 40% 3 części tlenku baru 30 części jedno-metylo-aniliny	Po kilkomiesięcznym stanie następuje kondensacja na gęstą żółtą ciecz	50 częściami kwasu salicylowego 25 częściami aldehydu mrówkowego 40%	Przy ogrzewaniu następuje zżyzwienie ze zjawiskiem pienienia się podczas reakcji. Utworzona żywica po dłuższym ogrzewaniu staje się krucha i nierozpuszczalna		
60 części aldehydu mrówkowego 40% 3 części tlenku baru 30 części dwu-metylo-aniliny	Po kilkomiesięcznym stanie tworzy się biała, przezroczysta papka krystaliczna	50 częściami kwasu salicylowego 25 częściami aldehydu mrówkowego 40%	Przy ogrzewaniu z przezroczystego płynu wydzielą się zielony olej. Po kilkodniowym stanie olej tworzy białą, podobną do papki skrobiowej masę, rozpuszczalną w alkoholu z zabarwieniem czerwonego wina. Po kilkogodzinnym ogrzewaniu do 150°C masa ta daje nierozpuszczalną, kruchą żywicę		

Pierwsza kondensacja	Produkt	Sprężono z:	Produkt	Dalsze sprzęganie	Produkt
48 części aldehydu mrówkowego 40% 2,4 części tlenu baru 11 części <i>m</i> -aminofenolu	Reakcja egzotermiczna. Wypada produkt bezpostaciowy	22 częściami krezolu	Długie ogrzewanie do 150° daje elastyczny film		
300 części aldehydu mrówkowego 40% 140 części kwasu salicylowego	Ogrzewano do rozpuszczenia	60 częściami mocznika $POCl_3$, jako katalizator	Tworzenie się białej papki, rozpuszczającej się przy ogrzewaniu	50 części aniliny	Wydziela się czerwony bardzo kleisty olej, który wkrótce zastyga na miękką żywicę

Pierwsza kondensacja		Sprężono z:	Produkt
70 części kwasu salicylowego 250 części aldehydu mrówkowego 40% 100 części gorącej wody	Ogrzewano	93 częściami aniliny	Gwałtowna reakcja, strąca się czerwony olej, który wkrótce zastyga na kleistą żywicę, przekształcającą się po dłuższym ogrzewaniu w żywicę czerwoną, bardzo twardą, ciągliwą i nierozpuszczalną.
70 części kwasu salicylowego 225 części aldehydu mrówkowego 40%	Ogrzewano do rozpuszczenia	46,5 częściami aniliny	Natychmiast strąca się kleista żywica. Trudno rozpuszcza się w alkoholu albo kwasie octowym lodowatym. Dłuższe ogrzewanie zamienia ją na żywicę ciągliwą, twardą, nierozpuszczalną w większości rozpuszczalników
70 części kwasu salicylowego 225 części aldehydu mrówkowego 40%	Jak poprzednio	75,6 częściami naftylo - aminy, rozpuszczonej w 100 częściach alkoholu	Strąca się czerwono-brunatna miękka żywica, która po 12-godzinnym ogrzewaniu przetwarza się na kruchą żywicę pomarańczowo-czerwoną

Pierwsza kondensacja		Sprężono z:	Produkt
70 części kwasu salicylowego 225 części aldehydu mrówkowego 40%	Ogrzewano do rozpuszczenia	54 częściami <i>p</i> -aminofenolu	Po 10-cio-godzinnym ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną pozostaje ciemnobronzowy roztwór, który po odparowaniu daje ciemnobrunatną kruchą żywicę, zaledwie rozpuszczalną w alkoholu
70 części kwasu salicylowego 225 części aldehydu mrówkowego 40%	Jak poprzednio.	46 częściami fenolu	Po 6-cio-godzinnym ogrzewaniu tworzy się żółty gęsty olej, który po dłuższym ogrzewaniu przetwarza się na żywicę kruchą, nierozpuszczalną
70 części kwasu salicylowego 225 części aldehydu mrówkowego 40%	Jak poprzednio	85 częściami dwu - fenylo - aminy	Gwałtowna reakcja, tworzy się natychmiast ciemnozielona żywica, która po dłuższym ogrzewaniu staje się nadzwyczaj twarda. Nierozpuszczalna we wszystkich rozpuszczalnikach organicznych

Pierwsza kondensacja		Sprężono z:	Produkt
85 części kwasu gallusowego 225 części aldehydu mrówkowego 40%	Ogrzewano do rozpuszczenia	60 częściami mocznika 120 częściami wody	Z przezroczystego czerwonego roztworu po krótkim ogrzewaniu wydziela się żółta miękka żywica. Dłuższe ogrzewanie przetwarza tę żywicę na żywicę ciągliwą, twardą i nierozpuszczalną
90 części kwasu mlecznego 300 części aldehydu mrówkowego 40%		60 częściami mocznika	Przy ogrzewaniu pod chłodnicą (zwrotną) tworzy się przezroczysta lepka ciecz, która po dłuższym ogrzewaniu przekształca się w szklistą przezroczystą ciągliwą masę

Podobne przezroczyste masy otrzymano przez kondensację aldehydu mrówkowego z ilościami cząsteczkowymi mocznika i kwasów: cytrynowego, winowego, malonowego, fumarowego, pyrowinowego, bursztynowego, chlorooctowego, glikokolu, kwasu benzoowego, o-chlorobenzoesowego, β -rezorcyłowego, tiosalicylowego, cynamonowego. Szczególniej kondensacja kwasu cynamonowego i bursztynowego dała masy twarde, jak szkło i przezroczyste.

W dalszym ciągu pod wyrażeniem „rodniki żywicowe” należy rozumieć ugrupowania atomów, które przez sprzężanie z takimi samymi albo innymi ugrupowaniami, jak np. grupy karbonyłowe w aldehydach, dają żywice. Takie rodniki żywicowe są np. zawarte w fenolach, aminach, amidach kwasowych i, oczywiście, w samych żywicach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania mas żywicznych, znamienny tem, że związki, zawierające zdolne do reakcji grupy karbonyłowe albo ciała rozkładające się z odszczepieniem aldehydu, kondensuje się przynajmniej z dwoma różnymi składnikami, zawierającymi rodniki żywicowe.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że żywice, zawierające przynajmniej dwa różne rodniki żywicowe, sprzęga się dalej z ciałami, zawierającymi rodniki żywicowe.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że jeden ze składników, kondensowanych z ciałem, zawierającym grupy karbonyłowe, jest kwasem organicznym albo jego solą, drugi zaś amide kwasowym lub jego pochodną.

4. Wykonanie sposobu według zastrz.

1, znamienne tem, że żywicę tworzy się z kwasu salicylowego albo jego soli z aldehydem mrówkowym i mocznikiem lub pochodną mocznika.

5. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że żywicę tworzy się z kwasu salicylowego lub jego soli z aldehydem mrówkowym i cyjanamidkiem wapnia.

6. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że mocznik lub jedną z jego pochodnych kondensuje się z fenolanem albo naftolanem przy pomocy aldehydu mrówkowego.

7. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że cyjanamitek wapnia kondensuje się z fenolanem albo naftolanem przy pomocy aldehydu mrówkowego.

8. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że aminę aromatyczną kondensuje się z fenolanem przy pomocy aldehydu mrówkowego.

9. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że aminy aromatyczne, skondensowane z aldehydem mrówkowym zapomocą alkaliów lub alkaliów ziemnych sprzęga się dalej z rodnikami żywicowymi.

10. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 9, znamienne tem, że żywice aminowe, skondensowane przy pomocy alkaliów, sprzęga się z fenolanami.

11. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, 9 i 10, znamienne tem, że produkt kon-

densacji aniliny z aldehydem mrówkowym, otrzymany przy pomocy alkaliów, sprzęga się z krezolem.

12. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 9, znamienne tem, że anilinę i aldehyd mrówkowy kondensuje się przy pomocy alkaliów ziemnych, a następnie sprzęga z mocznikiem.

13. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 9, znamienne tem, że aminę aromatyczną lub jej pochodną kondensuje się z aldehydem mrówkowym zapomocą alkali ziemnego, a następnie kondensuje się dalej z roztworem kwasu salicylowego w aldehydzie mrówkowym.

14. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że aminofenole kondensuje się z aldehydem mrówkowym, a następnie dalej z fenolami.

15. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że kwasy organiczne lub ich pochodne kondensuje się z aldehydem mrówkowym, a następnie z fenolami lub aminami.

16. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że kwasy organiczne lub ich pochodne kondensuje się z aldehydem mrówkowym, a następnie z aminofenolami.

Robert Arnot.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.