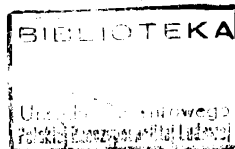


Warszawa, 30 marca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 089 9/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21124.

Kl. 12 q, 9.

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

Sposób wytwarzania żywic syntetycznych.

Zgłoszono 8 marca 1934 r.

Udzielono 21 lutego 1935 r.

Pierwszeństwo: 29 marca 1933 r. (Szwajcaria).

Wybitna zdolność izolacji oraz znaczna wytrzymałość mechaniczna pewnych grup produktów kondensacji, otrzymywanych z amin aromatycznych i aldehydów, są znane z szeregu patentów i umożliwiają wielostronne stosowanie tych żywic w technice materiałów izolacyjnych i przy wytwarzaniu mas sztucznych. Nie można jednak było dotychczas żywic tych łączyć z olejami schnącymi i wyzyskać ich wybitnych właściwości w przemyśle lakierniczym i pokostowym.

Okazało się obecnie, że można otrzymywać rozpuszczalne, utwardzalne żywice, nadające się bardzo dobrze do wytwarzania lakierów, powłok, jak również i mas sztucznych, poddając kondensacji oleje

schnące, jak olej drzewny, lniany i oleje podobne lub ich pochodne, otrzymywane przez estryfikowanie, przedmuchiwanie, gotowanie tych produktów lub przez czynności podobne, z dwu- lub wielopierścieniowymi aromatycznymi zasadami aminowymi, których pierścienie są związane bezpośrednio lub pośrednio za pomocą grup metylenowych, i (ewentualnie) działając na te produkty kondensacji aldehydami.

Można przytem stosować, jako materiał wyjściowy gotowe zasady metylenowe, które kondensuje się z olejami schnącymi najkorzystniej w obecności rozpuszczalnika pośredniczącego i środka kondensującego, albo też zasady metylenowe wytwarza się dopiero podczas samego przebiegu procesu,

stosując np., jako materiał wyjściowy, produkt kondensacji schnących olejów i aromatycznych amin, których reszta aminowa zostaje wówczas związana zapomocą grup metylenowych z dalszymi ilościami aminy aromatycznej. Zwłaszcza nadaje się do tego celu sposób według patentu Nr 20213, który polega na tem, że zasadami aminowymi, zawierającymi czynne grupy metylenowe, jak anhydroformaldehydoaniliną lub alkoholem anhydro - p - aminobenzylowym, zamiast na samą aminę działa się na produkty kondensacji olejów schnących z aminami, najkorzystniej w obecności kwaśnych środków kondensacyjnych. Stosunek ilościowy oleju do aminy, a wskutek tego i właściwość produktu, można zmieniać w znacznym stopniu, gdyż zdolność przyłączania się aktywnych zasad metylenowych jest prawie nieograniczona. Bardzo podobne produkty można otrzymać również, traktując np. produkt kondensacji aniliny i oleju drzewnego dalszymi ilościami aniliny w obecności aldehydu mrówkowego lub kondensując produkt kondensacji oleju drzewnego i anhydroformaldehydoaniliny z aminami.

Związki zasad metylenowych z olejami schnącymi, otrzymane w ten lub podobny sposób, mają konsystencję olejów gęstych aż do żywicowatej i są łatworozpuszczalne w licznych niskowrzących rozpuszczalnikach, nie można ich jednak utwardzać zapomocą ciepła. Można je kondensować w najrozmaitszych warunkach, najkorzystniej w obecności kwaśnych katalizatorów, z aldehydami, które można stosować w stanie wolnym lub w postaci środków, odszczepiających aldehydy, jak np. heksametyleno - cztero - aminy. Produkty, wytworzone według wynalazku niniejszego, są rozpuszczalne w większości najrozmaitszych rozpuszczalników, jak np. w benzenie, toluenie, ksylenie, w mieszaninie alkoholu i benzenu, cykloheksanonie i w wielu innych; dają się w postaci roztworów stosować wraz z pod

łożami lakierowymi i ciałami zmiękczającymi i schną, zwłaszcza w obecności sykatywy, bardzo szybko, tworząc przezroczyste, nadzwyczaj mocno przylegające, ciągliwe i elastyczne powłoki, które pod działaniem ciepła stają się nierozpuszczalne, bardzo twarde i bardzo odporne na uszkodzenia mechaniczne oraz na działanie rozpuszczalników kwasów, słabych alkaliów, a również na wpływy atmosferyczne. Żywice, wytwarzane według sposobu niniejszego, zmieszane z ciałami wypełniającymi można przez ogrzewanie pod ciśnieniem przeprowadzać w cenne masy sztuczne.

Żywice te nadają się również jako spoiwo do wytwarzania przedmiotów uwarstwionych.

Przykład I. 400 części wagowych oleju drzewnego gotuje się pod chłodnicą zwrotną z 250 częściami wagowymi aniliny i 10 częściami wagowymi chlorowodoru aniliny. W miarę postępującego wiązania aniliny punkt wrzenia mieszaniny reakcyjnej wzrasta w ciągu 3 — 6 godzin ze 190°C do 220 — 230°C. Powstaje olej gęstopłynny na zimno, z którego zapomocą destylacji z parą wodną można odpędzić tylko bardzo małe ilości aniliny.

Do stopu tego wprowadza się wówczas w temperaturze mniej więcej 150°C 300 części wagowych anhydroformaldehydoaniliny, która szybko się rozpuszcza, i następnie ogrzewa mieszaninę reakcyjną w ciągu 1 — 2 godzin w temperaturze 200°C, po czem pozostawia się ją do ostygnięcia. Otrzymuje się produkt reakcji w postaci gęstego oleju, przechodzącego w ciało stałe; jest on łatworozpuszczalny w mieszaninie alkoholu i benzenu. W celu podziałania nań aldehydem mrówkowym najkorzystniej rozpuszcza się go w 4 — 6-krotnej ilości wspomnianego rozpuszczalnika i wlewa, mieszając energicznie pod chłodnicą zwrotną, 500 części wagowych 40%-wego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, który reaguje, wydzielając znaczne ilości cie-

pła. Po gotowaniu w ciągu mniej więcej godziny, pozostawia się do odstania warstwę wodną, pochodzącą z 40% -wego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, oddziela ją, poczem roztwór żywicy przemycia się jeszcze raz wodą lub uwalnia go od ewentualnie jeszcze obecnego kwasu przez zmieszanie go z sodą, wziętą w stanie stałym. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika, najkorzystniej pod ciśnieniem zmniejszonym, otrzymuje się gęstą oleistą żywicę, zestalającą się na zimno, która jest rozpuszczalna w benzenie, toluenie i innych węglowodorach benzenowych, jak również w ich mieszaninach z alkoholami, i która tworzy szybkoschnące, bardzo mocno przylegające, twarde powłoki, które pod działaniem ciepła stają się jeszcze twardsze i wytrzymalsze, jak również nierozpuszczalne.

Dodatek zwykłych sykatyw przyspiesza wysychanie tych powłok.

Przykład II. 100 części wagowych oleju drzewnego, 30 części wagowych dwuamidodwufenylometanu i 30 części wagowych metylocykloheksanonu, jako rozpuszczalnika, gotuje się, dodając 2 części wagowe tróchlorku fosforowego, w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną; po ochłodzeniu olej gęsty zadaje się 50 częściami wagowymi anhydroformaldehidoaniliny i 20 częściami wagowymi lodowatego kwasu octowego i ogrzewa się przez 2 godziny w temperaturze mniej więcej 120°C. Po ochłodzeniu stop ten rozpuszcza się w mieszaninie alkoholu i benzenu i powstały roztwór traktuje, jak w przykładzie I, 100 częściami wagowymi 40% -wego aldehydu mrówkowego. Wytworzona żywica jest szczególnie łatworozpuszczalna w mieszaninie alkoholu i benzenu; otrzymane powłoki są bardzo podobne do powłok, otrzymywanych według przykładu I.

Przykład III. 150 części wagowych oleju lnianego gotuje się ze 100 częściami wagowymi aniliny i 5 częściami wagowymi

tróchlorku fosforowego w ciągu kilku godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu do 100°C, do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 150 części wagowych anhydroformaldehidoaniliny i 10 części wagowych kwasu ftalowego i ogrzewa w ciągu godziny w temperaturze 140°C. Powstały stop rozpuszcza się następnie, jak w przykładzie I, w mieszaninie alkoholu i benzenu i poddaje działaniu 160 części wagowych 40% -wego aldehydu mrówkowego.

Właściwości otrzymanego produktu reakcji odpowiadają właściwościom opisanych powyżej żywic.

Przykład IV. 200 części wagowych estru etylowego kwasu oleju drzewnego, otrzymanego w sposób znany przez zestrowanie oleju drzewnego w alkoholu, gotuje się z 120 częściami wagowymi aniliny i 4 częściami wagowymi kwasu fosforowego w ciągu 4 godzin, przyczem punkt wrzenia ze 190°C wzrasta do 234°C. Następnie mieszaninę pozostawia się do ostygnięcia do temperatury mniej więcej 150°C, poczem mieszając, wprowadza 200 części wagowych anhydroformaldehidoaniliny i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu godziny, a po upływie tego czasu, mieszając energicznie, dodaje się małemi porcjami 120 części wagowych paraformaldehydu, który rozpuszcza się, wytwarzając pianę. Otrzymana żywica jest podobna do żywic, opisanych powyżej.

Przykład V. 50 części wagowych żywicy, wytworzonej według przykładu I, przez kondensację oleju drzewnego początkowo z aniliną, a później z anhydroformaldehidoaniliną, rozpuszcza się w benzenie i zadaje 35 częściami wagowymi furfuru.

Wytworzony roztwór gotuje się (najkorzystniej) jeszcze przez pewien czas pod chłodnicą zwrotną. Roztwór ten po wyschnięciu tworzy czerwono-brunatne, mocno przylegające powłoki, które przez ogrze-

wanie w temperaturze 120 — 150°C stają się nierozpuszczalne i bardzo twarde.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania żywic syntetycznych, znamieny tem, że oleje schnące, zwłaszcza olej drzewny, kondensuje się z wielopiersścieniowymi związkami metylenowymi amin aromatycznych, stosując środki kondensacyjne i ewentualnie rozpuszczalniki lub nie stosując ich, a na produkty kondensacji działa się aldehydami lub środkami, odszczepiającymi aldehydy.

2. Sposób wytwarzania żywic synte-

tycznych, według zastrz. 1, znamieny tem, że wielopiersścieniowe związki metylenowe wytwarza się podczas przebiegu samego procesu.

3. Sposób wytwarzania żywic syntetycznych, według zastrz. 1, znamieny tem, że zamiast naturalnych olejów schnących lub ich mieszanin stosuje się ich pochodne, otrzymane przez zestrowanie, gotowanie lub częściowe utlenienie.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

