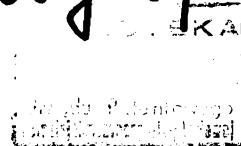


Warszawa, 8 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY

C 08 g 9/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20212.

Kl. 12 q, 9.

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

Sposób otrzymywania nietopliwych mas sztucznych.

Zgłoszono 2 stycznia 1933 r.

Udzielono 11 czerwca 1934 r.

Pierwszeństwo: 3 lutego 1932 r. (Szwajcaria).

Wiadomo, że podczas kondensacji amin aromatycznych z większymi, niż cząsteczkowe, ilościami aldehydu mrówkowego w obecności znacznych ilości kwasu powstają nietopliwe żywice nierozpuszczalne, wyróżniające się swymi dobrymi właściwościami dielektrycznymi i mechanicznymi (porówn. patent Nr 10636). Dalej wiadomo, że żywice takie można otrzymywać w dwóch stadiach pracy. Jeśli mianowicie najpierw wprowadzić w reakcję zaledwie równocząsteczkowe ilości aldehydu z aminą w obecności znacznych ilości kwasu, to otrzymuje się żywice topliwe, rozpuszczalne w wysoko wrzących rozpuszczalnikach. Żywice te przeprowadza się następnie dzia-

łaniem aldehydów albo środków, odszczepiających aldehydy, względnie dających się utwardzać produktów kondensacji aldehydów, w nietopliwe i nierozpuszczalne produkty kondensacji (porówn. patent Nr 12934). Podobny sposób dwustopniowy polega na tem, że zasady Schiff'a, jak np. anhydro-formaldehido-anilinę najpierw przez traktowanie znacznymi ilościami kwasu przekształca się w topliwą żywicę, którą następnie przez kondensację z dalszymi ilościami aldehydów lub środków, odszczepiających aldehydy, można przeprowadzić w żywicę nierozpuszczalną i nietopliwą (porówn. patent Nr 12937). Zaleta tych dwustopniowych procesów polega na

tem, że żywice podczas prasowania wykazują lepszą plastyczność i że w pierwszym stadium są topliwe oraz rozpuszczalne w kilku rozpuszczalnikach. Dalsze rozwinięcie tego dwustopniowego sposobu podane jest w patentach Nr 15961, 18203 i 18210.

Dalej wiadomo, że topliwe żywice rozpuszczalne można otrzymywać również przez kondensację amin aromatycznych i aldehydów bez użycia kwasu albo w obecności zaledwie bardzo małych ilości kwasu. Taką rozpuszczalną żywicę topliwą otrzymuje się np. według patentu niemieckiego Nr 335984, ogrzewając w ciągu dłuższego czasu do 130 — 140°C anhydroformaldehydo-anilinę samą albo z dodatkiem niewielkich ilości kwasów lub alkaliów, z dodatkiem lub bez dodatku aniliny. Topliwą żywicę otrzymuje się również według patentu niemieckiego Nr 452009. Zapomocą tego sposobu aromatyczne aminy poddaje się działaniu aldehydu mrówkowego bez środka kondensującego. Oleisty lub stały produkt reakcji, otrzymany w ten sposób, uwalnia się następnie przez ogrzewanie w próżni od domieszek, dających się usunąć przez destylację, przyczem otrzymuje się twarde, rozpuszczalne żywice o punkcie mięknięcia około 50°C. Z lepszą wydajnością i o nieco wyższym punkcie mięknięcia otrzymuje się żywice według patentu niemieckiego Nr 453276, wprowadzając w reakcję aminy aromatyczne, w obecności małych ilości (1 — 10%) jednej z ich soli, z aldehydem mrówkowym, a następnie ogrzewając oddzielony od roztworu produkt reakcji w próżni lub bez zastosowania próżni. Podobne rozpuszczalne aldehydo-aminowe produkty kondensacji opisane są w patencie angielskim Nr 275725. Zgodnie z tym patentem kondensuje się równocześnie ilości pierwszorzędowej aminy aromatycznej z aldehydem mrówkowym w obecności małych ilości kwasu octowego lub solnego. Wytworzoną żywicę uwalnia się od ługu macierzystego, odlewając płyn.

Jej punkt mięknięcia przez ogrzewanie do 200°C można przesunąć z 25° na 70°C.

Wszystkie te żywice topliwe różnią się od żywicy, wymienionej na wstępie, tem, że się je wytwarza bez środka kontaktowego lub zaledwie w obecności małych ilości takich środków.

Z literatury wiadomo, że podczas kondensacji aldehydu mrówkowego z aminami aromatycznymi działanie aldehydu dotyczy zawsze najpierw atomu azotu, w przeciwieństwie do fenoli, w których aldehyd zawsze zostaje przyłączony do rdzenia. Powstający produkt stanowi anhydro-formaldehydo-anilinę ($C_6H_5N=CH_2$). Charakterystyczna jej grupa „azo-metinowa” — $N=CH_2$ jest zaliczana do grup żywicotwórczych (porówn. Scheiber i Sändig, Die Künstlichen Harze, 1929, str. 98). Anhydro-formaldehydo-anilina już podczas stania przechodzi w trudniej rozpuszczalną postać polimeryczną, a podczas ogrzewania powstają, zgodnie z patentami, wymienionymi w ustępie 2 niniejszego opisu, rozpuszczalne żywice topliwe, uznane przez powyższych autorów za azo-metinowe. Ich charakter żywicowaty przypisuje się polimeryzacji grupy azo-metinowej, a nie powiązaniu rdzeni grupami metylenowymi. Wszystkie wyżej wspomniane żywice, niedające się prasować, których cechę charakterystyczną stanowi obróbka termiczna wytworzonej uprzednio albo przejściowo anhydro-formaldehydo-aniliny samej albo z niewielkimi ilościami kwasu, należą do tej klasy.

Natomiast w środowisku kwaśnem podwójne wiązanie azometinowe może pęknąć, przyczem grupa metylenowa zostaje przyłączona bezpośrednio do rdzenia aromatycznego. Jeśli aldehyd mrówkowy działa na wodne roztwory chlorowodoru aniliny w umiarkowanych temperaturach, to bez wydzielenia anhydro-formaldehydo-aniliny następuje natychmiast przemiana na polimeryczny alkohol anhydro-*p*-amido-

benzylowy, którego budowę, analogicznie do powyższych prac nad materiałami wysoko spolimeryzowanymi (porówn. Staudinger, Ber. 53, str. 1073, rok 1920 oraz Ber. 59, str. 3019, rok 1926), należy przyjąć jako łańcuchową:

$R.NH.CH_2-R-NH.CH_2-R-.....R-CH_2$
(R = reszta arylowa). Przypuszczalnie ten sam produkt powstaje przez działanie na anhydro-formaldehido-anilinę wodnym roztworem kwasu solnego w wyższej temperaturze (por. pat. Nr. 12937), przyczem grupa metylenowa z jednej strony odłącza się od azotu i przyłącza się do następnego rdzenia.

Te żywice topliwe są nierozpuszczalne w alkoholu, benzenie i podobnych rozpuszczalnikach, natomiast rozpuszczają się w wielu wyżej wrzących rozpuszczalnikach. Przez działanie dalszych ilości aldehydu tworzą się oczywiście wiązania mostkowe pomiędzy rdzeniami aryłowymi tych łańcuchów, przyczem powstają trwałe ciała nietopliwe, dające się przerabiać, jak wiadomo, na doskonałe wyroby prasowane.

Podczas, gdy topliwe żywice tego szeregu wykazują budowę łańcuchową i stają się utwardzalne przez połączenie z dalszymi ilościami aldehydu (por. patenty, wymienione we wstępie opisu niniejszego), żywice azo-metinowe nie mogły być do tychczas utwardzane, ani też nie można było wyzyskać ich rozpuszczalności w nisko wrzących rozpuszczalnikach do otrzymywania mas prasowanych, zawierających ciała wypełniające.

Okazało się, że żywice aminowe o odpowiedniej wytrzymałości i dobrej odporności na działanie ciepła, muszą zawierać więcej niż jeden mol aldehydu na jeden mol pierwszorzędowej aminy aromatycznej, oraz że znaczna część wiązań metylenowych musi być zawarta w rdzeniu. Aby otrzymać takie żywice, należało spróbować wprowadzania dalszych ilości aldehydu do żywic topliwych, opisanych powyżej jako azo-me-

tinowe, przy możliwie daleko posuniętem wytwarzaniu mostków metylenowych. Sposób wywoływania takiej kondensacji przez ogrzewanie do wysokich temperatur, zwykle stosowany w przemyśle żywic sztucznych, nie prowadzi tutaj do celu nawet w obecności kwasów; zachodzą tu bowiem zjawiska rozkładu i rozpadu.

Obecnie wykryto, że utwardzanie żywic prowadzi do otrzymywania mas, dających się prasować, jeśli te żywice topliwe, w obecności aldehydów lub środków, odszczepiających aldehydy, oraz w obecności kwasów lub bez nich, poddawać ogrzewaniu w temperaturach umiarkowanych, leżących najwłaściwiej poniżej 140°C. Czas trwania reakcji zależy w dużym stopniu od użytych żywic oraz stosowanych dodatków. Tak otrzymane produkty dają się następnie przez traktowanie w wyższych temperaturach, ewentualnie pod ciśnieniem, przeprowadzić w nietopliwe masy sztuczne. Jako aldehydy stosuje się: aldehyd mrówkowy, paraaldehyd mrówkowy, furfuroł, aldehyd krotonowy, paraaldehyd, akroleinę i t. d., a jako substancje, odszczepiające aldehydy: sześciometyleno-cztero-aminę, wielofenolo-alkohole i t. d.

Szczególnie cenne jest spostrzeżenie, że utwardzanie to można skutecznie po nasyceniu ciał wypełniających roztworami żywic azometinowych, dzięki czemu otrzymuje się szczególnie jednorodne produkty prasowane. Produkty kondensacji można otrzymywać nawet w obecności środka wypełniającego, a następnie poddawać przemianę w obecności dalszych ilości aldehydu albo środków, odszczepiających aldehyd. Otrzymane żywice utwardzone nie są identyczne z żywicami aminowymi, wytworzonymi w obecności znacznych ilości kwasów, ponieważ przemiana nie zachodzi całkowicie.

Produkty, otrzymywane według niniejszego sposobu, dają się stosować do różnych celów w przemyśle sztucznych mas.

Przykład I. 100 części wag. aniliny (1,08 mola) i 88 cz. wag. 37%-wego (na objętość) aldehydu mrówkowego (1 mol) ogrzewa się z 10 cz. wag. 20%-wego kwasu azotowego w ciągu kilku godzin na łaźni wodnej. Po ostygnięciu ciekłą fazę zlewa się, a żywicę poddaje topnieniu w 110 — 120°C. 100 części wag. tak otrzymanej jasno-żółtej żywicy, twardej w temperaturze pokojowej, miele się z 40 cz. wag. furfurołu i w ciągu 10 godzin ogrzewa do 75 — 80°C, dzięki czemu otrzymuje się ciemno-czerwony jednorodny proszek, dający się prasować. Proszek ten, utwardzany w temperaturze 155°C pod ciśnieniem, daje czarne, połyskujące ciała prasowane.

Przykład II. Do 93 części wag. aniliny (1 mol) wprowadza się 7 części wag. kwasu salicylowego, a więc 0,05 mola na jeden mol aminy, poczem dobrze mieszając, dodaje się 81,5 cz. wag. 40%-wego (na objętość) aldehydu mrówkowego (1 mol) tak, ażeby mieszanina reakcyjna ogrzała się ciepłem reakcji do 80 — 90°C. Następnie ogrzewa się mieszaninę na łaźni wodnej w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną, a po ostygnięciu miele się 100 części wag. tej żywicy ze 100 cz. wag. mąki drzewnej, nasyczonej 30 cz. wag. furfurołu. Po kilku godzinach stania w temperaturze pokojowej proszek ten prasuje się w temperaturze 145°C na czarny jednorodny produkt.

Przykład III. 93 cz. wag. aniliny (1 mol) z 1 cz. wag. kwasu salicylowego, dobrze mieszając, zadaje się powoli 81,5 cz. wag. 40%-wego aldehydu mrówkowego (1 mol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną. Po ostygnięciu jasnożółtą rozpuszczalną żywicę topliwą uwalnia się przez odlanie od fazy ciekłej, a następnie ogrzewa w ciągu 3 godzin do 120°C, poczem pozostawia w spokoju do ostygnięcia. 150 cz. wag. tej żywicy miesza się wówczas ze 150 cz. wag. mączki drzewnej i 40 cz. wag. furfurołu, do którego dodano 1,5 cz. wag. kwasu salicy-

lowego, i ogrzewa w ciągu 8 godzin do 60—70°C. Tak otrzymany proszek miele się i w temperaturze 145°C prasuje na czarny jednorodny produkt o dobrej wytrzymałości.

Przykład IV. 186 cz. wag. aniliny (2 mole) rozpuszcza się w 300 cz. wag. alkoholu (94%-wego) i zadaje powoli, dobrze mieszając, 450 częściami wag. 37,1%-wego (na objętość) aldehydu mrówkowego (5,1 mola), poczem ogrzewa w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną. Tak otrzymaną mieszaninę reakcyjną następnie ogrzewa się ostrożnie pod ciśnieniem 35 do 40 mm do 180°C i w ten sposób uwalnia od lotnych domieszek. Po ostygnięciu stop krzepnie na rozpuszczalną żywicę twardą. 20 cz. wag. tej żywicy rozpuszcza się wówczas w 80 cz. wag. benzenu, zagniata z 60 cz. wag. mączki drzewnej, a po odpędzeniu rozpuszczalnika miesza z 2 cz. wag. paraaldehydu mrówkowego i ogrzewa w ciągu 10 godzin w zamkniętym naczyniu do 60 — 80°C. Otrzymaną sproszkowaną żywicę utwardzoną prasuje się w 130°C na ciemny jednorodny produkt.

Przykład V. Do 372 cz. wag. aniliny (4 mole) wprowadza się 200 cz. wag. alkoholu (94%-wego) oraz 18,5 cz. wag. kwasu mrówkowego (85%-wego) i powoli zadaje 347 częściami wag. 37,5%-wego (na objętość) aldehydu mrówkowego (4 mole). Po ogrzaniu pod chłodnicą zwrotną według przykładu IV obrabia się mieszaninę reakcyjną dalej w próżni. 100 cz. wag. tak otrzymanej żywicy topliwej, po ostygnięciu, miesza się z 15 cz. wag. paraaldehydu mrówkowego i ogrzewa przez kilka godzin do 140°C. W ten sposób przeprowadza się ją w brunatny proszek, dający się prasować. Proszek ten prasuje się w temperaturze około 145°C, przyczem otrzymuje się produkt o dobrej wytrzymałości.

Przykład VI. 186 cz. wag. aniliny (2 mole) i 20 cz. wag. lodowatego kwasu octowego zadaje się powoli, dobrze mieszając, 173 częściami wag. 37,5%-wego (na obję-

tość) aldehydu mrówkowego (2 mole). Wytworzoną mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu około 10 min. do 90—95°C, następnie pozostawia do ostygnięcia i odlewa fazę ciekłą od zakrzepłej, twardej żywicy. 100 cz. wag. tak otrzymanej żywicy topliwej miele się z 10 cz. wag. paraaldehydu mrówkowego i ogrzewa przez czas dłuższy (36 godz.) do 50 — 60°C. Otrzymany w ten sposób jasno-żółty, nietopliwy, dający się prasować, proszek prasuje się następnie w 145°C, otrzymując przytem produkt, wyróżniający się, oprócz specjalnie dobrej plastyczności, również swą jasnością.

Przykład VII. 280 cz. wag. wysuszonej mączki drzewnej nasycza się 186 cz. wag. aniliny (2 mole) w aparacie Werner'a-Pfeiderer'a i dodaje 163 cz. wag. 40%-wego aldehydu mrówkowego (2 mole), zawierającego 5 cz. wag. lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się, przyczem zanika zapach aniliny i aldehydu mrówkowego. Powstałą masę suszy się i w aparacie Werner'a-Pfeiderer'a miesza z 80 cz. wag. furfurołu, a następnie w zamkniętym naczyniu utwardza przez 2 dni w temperaturze 70°C, poczem w ciągu krótkiego czasu w temperaturze do 110°C i wreszcie suszy w próżni w

70°C. Prawie czarną masę, otrzymaną w ten sposób, miele się z 1% kwasu stearynowego i 0,5% stearynianu cynkowego. Po sprasowaniu w 145°C masa ta przedstawia jednorodny czarny połyskujący produkt.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania nietopliwych mas sztucznych z topliwych produktów kondensacji, wytworzonych z pierwszorzędowych amin aromatycznych i aldehydu mrówkowego bez stosowania kwasu albo w obecności mniej niż $\frac{1}{4}$ mola kwasu na 1 mol aminy, znamienny tem, że te topliwe produkty kondensacji poddaje się działaniu dalszych ilości aldehydu albo substancji, odszczepiającej aldehyd, w temperaturach, nieprzewyższających 140°C, przy użyciu kwaśnych środków kondensacyjnych lub bez nich, a następnie utwardza się w wyższych temperaturach, ewentualnie pod ciśnieniem.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.