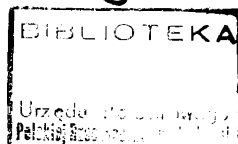


URZĄD PATENTOWY



C 08 g 20/38



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21126.

Kl. 12 q, 9.

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

Sposób wytwarzania mas sztucznych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 20594.

Zgłoszono 18 maja 1934 r.

Udzielono 21 lutego 1935 r.

Pierwszeństwo: 26 maja 1933 r. (Szwajcaria).

Najdłuższy czas trwania patentu do 10 października 1949 r.

W patencie Nr 20594 opisano wytwarzanie mas sztucznych z aromatycznych wielordzeniowych zasad oksy-aminowych przez działanie aldehydami i utwardzanie w wyższych temperaturach. W tym samym patencie opisano również zastosowanie zasad oksy-aminowych, które aldehyd, potrzebny do utwardzania, zawierają już częściowo lub całkowicie w postaci grup metylolowych.

Obecnie wykryto, że ze specjalną korzyścią można stosować zasady oksy-aminowe, posiadające w nadmiarze aktywne grupy metylenowe, których wytwarzanie przeprowadzono tak, że są one jeszcze rozpuszczal-

ne w zwykłych rozpuszczalnikach w stopniu, dostatecznym do użycia ich do celów technicznych.

W przykładzie XIV wymienionego patentu opisano wytwarzanie zasady oksy-aminowej, zawierającej metylol, przez stapianie wielo-metylolokrezolu z aniliną w obecności lodowatego kwasu octowego, przyczem otrzymuje się twardą, ciągliwą żywicę.

Na tej podstawie nie można było jednak przewidzieć, że zasady oksy-aminowe tego szeregu, tak szybko polimeryzujące się lub kondensujące w tych warunkach na stałe żywice, można będzie otrzymywać również w

postaci, w której ich składniki częściowo będą już połączone ze sobą, a produkt pomimo to będzie rozpuszczalny w najtańszych rozpuszczalnikach, jak spirytusie surowym, dzięki czemu zakres zastosowania tych związków, zwłaszcza do impregnacji i lakierowania pasów z materiału włóknistego lub innych podłoży, znacznie rozszerza.

W literaturze (porówn. *Berichte der deutsch. chem. Ges.* 27, 1802, 1894) opisana jest tylko kondensacja jedno-alkoholi fenolowych, jak saligeniny, z aminami w temperaturze mniej więcej 180°C. Związki te są oleiste albo krystaliczne, nie mają jednak charakteru żywcowatego i dają się utwardzać jedynie zapomocą aldehydów.

Należałoby się więc spodziewać, że również połączenie grupy metylolowej wieloalkoholu fenolowego z resztą aminową będzie wymagało tak samo energicznych warunków reakcji, co przy skłonności do żywcowacenia tej grupy związków nie pozwoliłoby na wyosobnianie związków o niskim ciężarze cząsteczkowym. Okazało się jednak obecnie, że łączenie wieloalkoholu fenolowego z aminą aromatyczną następuje już w zupełnie dogodnych warunkach i tak otrzymane łatwo rozpuszczalne i nisko topniejące żywice oksy-aminowe, nawet po usunięciu ewentualnie użytych środków kondensacyjnych, twardnieją same przez się na bardzo cenne produkty, bardzo odporne na działanie mechaniczne i chemiczne, jeśli je poddać działaniu ciepła w wyższych temperaturach pod ciśnieniem lub bez stosowania ciśnienia. Utwardzanie to można przyspieszyć zapomocą dodatków, działających kondensująco, zwłaszcza przy otrzymywaniu materiałów wysokowartościowych pod względem elektrycznym; szczególnie zaś korzystne jest stosowanie żywic zupełnie wolnych od elektrolitów.

Wytwarzanie wysoko spolimeryzowanych, a tem samem mało rozpuszczalnych produktów kondensacji następuje głównie przy zastosowaniu wysokich temperatur al-

bo mocnych środków kondensacyjnych podczas wytwarzania zasad oksy-aminowych, wskutek tego też zastosowanie umiarkowanych temperatur, słabych kwasów albo większego rozcieńczenia mocnych kwasów daje możność zahamowania polimeryzacji zasad oksy-aminowych.

Do wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego odpowiednie są zwłaszcza zasady, opisane w patencie Nr 21125.

Dzięki dobrej rozpuszczalności w alkoholu, w mieszaninie alkoholu z benzenem i wodnych roztworach zasad związki te, spokrewnione z cennymi czystymi żywicami aminowymi, ze względu na swe właściwości pod względem mechanicznym i elektrycznym są specjalnie odpowiednie do impregnacji pasów z materiału włóknistego, luźnego materiału włóknistego i materiału wypełniającego, jak również do stosowania jako lakiery, a dzięki ich niskiemu punktowi topnienia można wprowadzać je na rozmaite podłoża bez żadnego rozpuszczalnika. W przeciwieństwie do żywic formaldehydo-fenolowych żywice, otrzymane według wynalazku niniejszego, można uwalniać z łatwością od lotnych składników i wtedy zarówno w roztworze, jak i w postaci proszku są one bezwonne, a wytworzone z nich kształtki prasowane nawet podczas piłowania, toczenia i t. d. nie wydzielają zapachu karbolu, tak uciążliwego przy użyciu zwykłych żywic fenolowych.

Dłuższe działanie ciepła w umiarkowanych temperaturach, np. 60 — 100°C, albo krótsza obróbka powyżej 100°C powodują postępującą kondensację albo polimeryzację. Tak więc np. przez dłuższe gotowanie alkoholowych roztworów żywic może się zwiększyć wiskość; w przypadku wytwarzania mieszanin, przeznaczonych do prasowania, oraz impregnowanych pasów z materiału włóknistego można przez odpowiednią kondensację wstępną otrzymać produkty, które podczas stłaczania nie wykazują straty wagi, twardnieją nadzwyczaj szybko

i jeszcze wtedy wykazują dobrą płynność. Od każdorazowo żądanej płynności zależy oczywiście dopuszczalny stopień utwardzania wstępnego.

Wytwarzanie doskonale zdalnych do użytku niniejszego zasad oksyaminowych jest nadzwyczaj proste, wystarcza bowiem surowe wielo-alkohole fenolowe, celowo bez wyosobniania, ogrzewać przez pewien czas w obojętnej albo kwaśnej zawieszynie z aromatycznymi aminami pierwszorzędowymi. Najlepiej naogół jest działać na 1 mol wielo-alkoholu fenolowego 1 molem aniliny; zależnie od obecnej ilości kwasu, czasu trwania reakcji i temperatury otrzymuje się z doskonałą wydajnością produkty gęsto-oleiste lub żywcowate, w których można stwierdzić obecność już tylko śladów wolnego fenolu albo aniliny. Produkty te, zależnie od sposobu wytwarzania, rozpuszczają się w alkoholu albo w mieszaninie alkoholu z benzenem.

Można jednak stosować również więcej niż jeden mol aniliny, jednakże wówczas dodaje się podczas kondensacji jeszcze odpowiednią ilość aldehydu mrówkowego albo heksametylenotetraminy, przyczem otrzymuje się żywice jeszcze rozpuszczalne w mieszaninie alkoholu z benzenem. Można jednak aldehydu dodawać dopiero po wyosobnieniu zasady, np. podczas mieszania jej z materiałem wypełniającym.

Proces według wynalazku niniejszego oczywiście nie ogranicza się do przerabiania zasad oksyaminowych, wytworzonych tym sposobem, można bowiem również stosować w taki sam sposób produkty kondensacji, powstające z fenoli, zawierających zamiast grup metylolowych grupy CH_2Cl , oraz z amin, jak również produkty działania anhydro-formaldehydo-aniliny na fenolo-alkohole oraz zasady, otrzymane przez wprowadzenie grupy metylolowej do oksybenzylo-aniliny.

Nazwa fenole oznacza tutaj oprócz oksy-benzenu głównie fenole, podstawio-

ne grupami alkyłowymi, jak również fenole wielordzeniowe, jak np. izo-propylo-dwukso-dwufenyl, oksy-dwufenyl i t. d.

Żywice te stosuje się głównie do wytwarzania uwarstwionych lub zwijanych materiałów izolacyjnych, do wytwarzania mieszanin prasowanych i powłok, a specjalną zaletę wynalazku stanowi, że z najtańszych krezoli surowych można wytwarzać bezwonne masy prasowane o doskonałych właściwościach.

Zasady oksy-aminowe z podstawionymi wodorotlenowymi grupami fenolowymi, otrzymywane np. przez metylowanie dwualkoholu fenolowego i następnie kondensację z aniliną, dają się, zwłaszcza po traktowaniu aldehydami, utwardzać przez ogrzewanie i przerabiać na powłoki i sztuczne masy, zupełnie odporne na działanie zasad.

Sposób według wynalazku niniejszego przedstawiono zapomocą następujących przykładów, w których podane części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 470 części fenolu (5 moli) rozpuszcza się w 800 częściach 20% -wego ługu sodowego i, oziębiając lodem oraz dobrze mieszając, dodaje szybko 940 części oziębionego 40% -wego (obj.) roztworu aldehydu mrówkowego (około 11 moli). Baczając, aby temperatura nie przekroczyła 20°C , pozostawia się roztwór na kilka dni w spokoju. Skoro zniknie zapach aldehydu mrówkowego, do syropowatego roztworu kondensatu dodaje się 470 części aniliny (5 moli) i, energicznie mieszając, zobojętnia go kwasem solnym, aż do zaczerwienienia papierka lakmusowego. Aby przyspieszyć kondensację, można dodać ponadto 20 części stężonego kwasu solnego. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w mieszalniku do $90 - 95^\circ\text{C}$ i utrzymuje w ciągu godziny w tej temperaturze, poczem starannie zobojętnia stałą sodą. Oleista zasada oksy-aminowa wydziela się na dnie naczynia. Roztwór soli, znajdujący się ponad nią, odciąga się, przemywa jeszcze raz al-

bo dwa razy ciepłą wodą, aby usunąć wszystką sól, i suszy olej w temperaturze 60°C w próżni. Otrzymany produkt posiada konsystencję gęstej melasy i z równymi częściami alkoholu wytwarza dosyć lepki roztwór, dający się łatwo smarować.

Roztworem tym pociąga się na maszynie lakierniczej odpowiedni papier i suszy w w kanale osuszającym. Następnie kraje się go w zwykły sposób, układa w warstwy i stłacza pod ciśnieniem 70 kg/cm² w temperaturze 150 — 180°C. Gdyby utwardzanie wstępne w wieży osuszającej okazało się niedostateczne, to można poddać papier przed stłoczeniem jeszcze w ciągu 1 — 2 godzin, ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem, działaniu ciepła w temperaturze od 100 do 110°C.

W taki sam sposób można powlekać albo napawać pasy z tkanin. Prasowane kształtki są zupełnie bezwonne i wykazują wybitną odporność na działania mechaniczne i elektryczne.

Przykład II. 72 części technicznego surowego krezolu 97 — 100%-wego rozpuszcza się w 80 częściach ługu sodowego o 36° Bé i po oziębieniu zadaje 40 częściami lodu. Do roztworu tego wlewa się szybko 125 części oziębionego aldehydu mrówkowego 40%-wego (obj.). Naczynie reakcyjne ochładza się z zewnątrz lodem, a w razie podniesienia się temperatury powyżej 10°C do roztworu dodaje się lodu. Po 3 — 5 dniach zapach aldehydu mrówkowego znika, roztwór pachnie mocno zasadami pirydynowymi i naftalenem, który wydziela się w postaci płatków krystalicznych.

W ogrzewanym mieszalniku dodaje się wówczas 69 części aniliny i dokładnie zobojętnia 58 częściami kwasu solnego o 21° Bé. Następnie mieszaninę tę, nie ogrzewając, miesza się przez 12 godzin, poczem dodaje do niej 2 — 3 części stężonego kwasu solnego i w ciągu mniej więcej 1 godz. ogrzewa do 95°C. Następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się sodą, odciąga roztwór so-

li, a oleisty produkt kondensacji wprowadza do alembika. W temperaturze około 60°C zapomocą dobrej pompy próżniowej przepuszcza się parę wodną pod ciśnieniem około 60 mm Hg, aż do całkowitego usunięcia wszystkich składników lotnych, co wymaga 1 — 1½ godzin. Następnie dopływ pary przerywa się i w tej samej temperaturze usuwa resztę wody. Gęsty olej, zawierający sól, przesącza się następnie przez sążek ciśnieniowy i otrzymuje się produkt w postaci przezroczystej masy o konsystencji gęsto-płynnej, aż do konsystencji, przypominającej miękką parafinę. Wydajność odpowiada w przybliżeniu ilości teoretycznej. Żywicę tę można w tej postaci zmieszać bezpośrednio na ciepło względnie zagnieść z materiałami wypełniającymi albo rozpuścić w alkoholu i stosować do lakierowania pasów z materiału włóknistego. Kształtki prasowane, otrzymywane w zwykły sposób, są bezwonne również przy piłowaniu i toczeniu, zabarwione żółto aż do barwy czerwono-brunatnej i wykazują doskonałą wytrzymałość.

Przykład III. 108 części surowego krezolu D. A. B. 6 (około 1 mola) przeprowadza się według przykładu II przez działanie około 180 części 40%-wego (obj.) aldehydu mrówkowego (2,2 mola) w mieszaninę wielo-metyloło-krezolów i w ciągu godziny w temperaturze 90°C kondensuje się ze 112 częściami aniliny (około 1,2 mola) w roztworze słabego kwasu octowego. Następnie mieszaninę reakcyjną zadaje się 5 częściami hekso-metyleno-tetraminy i przez dodanie kwasu octowego utrzymuje się stale słabo kwaśny odczyn roztworu. Po 20 minutach roztwór ten zobojętnia się sodą, oddziela gęsty olej i suszy go w próżni. W samym alkoholu jest on niezupełnie rozpuszczalny, łatwo jednakże rozpuszcza się w mieszaninach alkoholu z benzenem albo acetonem.

Otrzymaną żywicę można prasować jako taką albo w mieszaninie z ciałami wy-

pełniającymi w taki sam sposób, jak żywice, otrzymane według przykładu I i II.

Przykład IV. 130 części mieszaniny alkoholu o- i p-oksy-benzylowego rozpuszcza się w 200 częściach aniliny i ogrzewa w ciągu 6 godzin na łaźni wodnej, następnie w strumieniu pary wodnej uwalnia się od nadmiaru aniliny; pozostałość składa się głównie z izomerycznych oksy-benzyl-anilin. Rozpuszcza się je w 1 molu 15%-wego ługu sodowego i, oziębiając lodem, dodaje 70 części aldehydu mrówkowego 40%-wego (obj.). Po kilku dniach zapach aldehydu mrówkowego zanika. Mieszaninę reakcyjną następnie odsącza się od niewielkiej ilości wydzielonego osadu i wlewa roztwór do zimnego rozcieńczonego kwasu solnego. Produkt kondensacji wypada w postaci stałego, w niskiej temperaturze miało rozdrobionego osadu, który się przesącza i przemywa. Jest on rozpuszczalny w alkoholu, w benzenie i acetonie i daje się prasować na bardzo cenne masy sztuczne.

Przykład V. 460 części (około 1 mola) roztworu wielo-metylolo-krezolowego w wodnych roztworach zasad, wytworzonego sposobem według przykładu III, mieszając, zadaje się 115 częściami jedno-chlorohydryny gliceryny (nieco więcej od 1 mola) i pozostawia w spokoju przez 24 godziny. Roztwór, pierwotnie bardzo alkaliczny wobec fenolo-ftaleiny, staje się przytem prawie zupełnie obojętny, a reszta odczynu alkalicznego zanika przy słabym ogrzaniu. Następnie, mieszając, wprowadza się 93 części (1 mol) aniliny, słabo zakwasza kwasem solnym i w ciągu 2 godzin kondensuje na wrzącej łaźni wodnej. Po zobojętnieniu sodą produkt reakcji wydziela się w postaci rzadko-płynnego oleju, który można suszyć w próżni. Otrzymany produkt doskonale rozpuszcza się w alkoholu, przy dłuższem ogrzewaniu powoli twardnieje, a wreszcie staje się nietopliwy i nierozpuszczalny. Zapomocą wtórnej obróbki aldehydami, jak aldehydem mrówkowym, fur-

furolem i t. d. można utwardzanie to przyspieszyć oraz polepszyć wytrzymałość kształtek, prasowanych na gorąco.

Przykład VI. 460 części wodnego alkalicznego roztworu mniej więcej 1 mola wielo-metylolo-krezoli, wytworzonego według przykładu II (ustęp 1), zadaje się 140 częściami jedno-etylo-aniliny, zobojętnia kwasem solnym i dodaje 50 części 10%-wego kwasu solnego. Po 2 godzinnem dokładnem mieszanii w temperaturze 95°C mieszaninę reakcyjną zobojętnia się sodą, przemywa oddzielony olej i destyluje w próżni w temperaturze 60°C z parą wodną. Otrzymuje się 200 części gęsto-płynnej żywicy, rozpuszczalnej w alkoholu. Z żywicy tej, zmieszanej w zwykły sposób z ciętami wypełniającymi, jak mączką drzewną albo azbestem, wysuszonej i stłoczonej otrzymuje się kształtki prasowane o bardzo dobrych właściwościach.

Przykład VII. 110 części surowego krezolu D. A. B. 6 (około 1 mola), zgodnie z przykładem II, przeprowadza się działaniem mniej więcej 150 części 40%-wego (obj.) aldehydu mrówkowego (1,8 mola) w mieszaninę wielo-metylolo-krezoli, dodaje 93 części analiny i ostrożnie zobojętnia potrzebną ilością stężonego kwasu solnego oraz zakwasza 15 częściami 10%-wego kwasu solnego. Energicznie mieszając, kondensuje się następnie w ciągu godziny w temperaturze 90 — 95°C, dodaje się 20 części aldehydu mrówkowego i dalej miesza w ciągu godziny w tej temperaturze, poczem zobojętnia się sodą aż do zniebieszczenia papierka lakmusowego, a wydzieloną miękką żywicę dokładnie przemywa się ciepłą wodą. Powstałą wilgotną żywicę rozpuszcza się w mniej więcej 200 częściach mieszaniny alkoholu-benzenowej i gotuje w ciągu 5 godzin pod chłodnicą zwrotną z 40 częściami 40%-wego aldehydu mrówkowego. Wodę, zawartą w roztworze, usuwa się przez destylację z benzenem i roztwór stęży się do 50%-wej zawartości żywicy. Otrzymany

roztwór nadaje się doskonale do impregnacji ciał wypełniających i pasów z materiału włóknistego. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pozostaje żywica, podobna do kalamfonji, o niskim punkcie topnienia, rozpuszczalna w mieszaninie alkoholu-benzenowej. Po odpowiednim wstępnym utwardzeniu w temperaturze 80 — 110°C żywica ta, nawet bez dodania ciał wypełniających, daje się prasować w temperaturze 140 — 160°C pod ciśnieniem 50 — 150 kg/cm² na przezroczyste kształtki prasowane o doskonałych właściwościach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania dających się kształtować i utwardzać produktów kondensacji, a z nich sztucznych mas, a także powłok, z dwu- i wielordzeniowych aromatycznych zasad oksy-aminowych, otrzymywanych przez wiązanie fenoli z aromatycznymi aminami zapomocą mostków metylenowych oraz zawierających w cząsteczce co najmniej część aldehydu, potrzebnego do utwardzania, w postaci aktywnych grup metylenowych, według patentu Nr 20594, znamienny tem, że stosuje się niespolime-

ryzowane lub tylko mało spolimeryzowane zasady oksy-aminowe, rozpuszczalne w zwykłych rozpuszczalnikach, które w wyższych temperaturach przeprowadza się w stan nie-
topliwy i nierozpuszczalny z zastosowaniem ciśnienia lub bez ciśnienia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że podczas wytwarzania zasad oksyaminowych dodaje się aldehydu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na zasady oksy-aminowe działa się następnie aldehydami.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że zasady oksy-aminowe jako takie, w roztworze albo w obecności ciał wypełniających, środków zmiękczających i t. d., poddaje się kondensacji wstępnej, celowo w umiarkowanych temperaturach.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że stosuje się zasady oksy-aminowe, w których fenolowe grupy wodorotlenowe są podstawione.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

