



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58481

65, 15/00

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39 ~~49~~

Zgłoszono: 19.III.1966 (P 113 595)

Pierwszeństwo: 27.III.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C 08 g

15/00

Opublikowano: 30.X.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: Theodor Waag, dr Gerhard Wolter

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

Sposób wytwarzania modyfikowanych produktów kondensacji ketonów z formaldehydem

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania modyfikowanych produktów kondensacji ketonów z formaldehydem.

Wytwarzanie modyfikowanych żywic acetonoformaldehydowych przez zwykłą kondensację acetonu i formaldehydu z silnie reaktywnymi związkami jak fenol i mocznik jest znane.

Znane jest również wytwarzanie żywic sztucznych z wstępnych kondensatów ketonoformaldehydowych, na przykład metyloloketonów, drogą polikondensacji alkalicznej.

Reakcje te polegają na przykład na estryfikowaniu polimetyloloketonów kwasami tłuszczowymi, kwasami dwukarboksylowymi lub częściowo zestryfikowanymi kwasami dwukarboksylowymi na przykład według opisu patentowego NRD nr 37314.

Inny sposób przewiduje estryfikację cykloalfatycznych metyloloketonów poliestrami zawierającymi jeszcze wolne grupy karboksylowe i hydroksylowe na przykład według opisu patentowego NRD nr 10160.

Przeprowadzając proces według tych znanych sposobów otrzymuje się na ogół w zależności od doboru warunków stałe masy żywiczne lub sztuczne tworzywa piankowe.

Celem wynalazku było więc, rozwiniecie procesu i wytworzenie modyfikowanych ketonowoformaldehydowych produktów kondensacji o wartościowych własnościach.

Stwierdzono, że modyfikowane produkty kon-

2

densacji ketonów z formaldehydem otrzymuje się drogą eteryfikacji metyloloketonów względnie mieszanin metyloloketonów ze związkami zawierającymi pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe w obecności alkaliów. Jako związki zawierające grupy hydroksylowe stosuje się związki o długich łańcuchach, takie jak alkohole tłuszczowe, polietery, poliglikole, polialkohole z grupami wodorotlenowymi w pozycjach końcowych oraz poliestry i ich pochodne zawierające grupy wodorotlenowe w pozycjach końcowych i nie posiadające wolnych grup karboksylowych.

Podobnie można stosować związki z grupami wodorotlenowymi w pozycjach końcowych, otrzymane przez etoksyłowanie alkoholi, fenoli, amin i amidów. Reakcję eteryfikacji metyloloketonów ze związkami zawierającymi pierwszorzędowe grupy hydroksylowe prowadzi się przez ogrzewanie składników reakcyjnych w obecności katalitycznych ilości substancji reagujących zasadowo. W tej reakcji zachodzi niekiedy częściowe odszczepienie formaldehydu.

Otrzymane według wynalazku produkty kondensacji stanowią w zależności od doboru składników reakcyjnych i warunków reakcji, lepkie, oleiste, woskowate, kleisto żywiczne lub również stałe substancje. Ich właściwości wahają się od całkowitej rozpuszczalności w wodzie i rozpuszczalności organicznych do całkowitej nierozpuszczalności.

Produkty reakcji metyloloketonów, na przykład

z długołańcuchowymi alkoholami alifatycznymi, polietarami są dobrymi, nielotnymi zmiekczacami. Produkty reakcji wytwarzane z nadmiarem metyloketonów, reagują przy dodawaniu katalitycznych ilości związków zasadowych, jak wodorotlenki alkaliczne, wodorotlenki ziem alkalicznych, tlenek magnezu, tlenek cynku, tlenek ołowiu, soda, amoniak lub aminy, całkowicie utwardzając się przez usieciowanie. Dzięki temu związki te są bardzo wartościowe do wielu zastosowań.

Związki z polietarami, etoksylovanymi alkoholami, fenolami, aminami, amidami są częściowo przed utwardzeniem rozpuszczalne w wodzie i mogą znaleźć zastosowanie do impregnacji w przemyśle tekstylnym, papierniczym i skórzanym jak również w innych gałęziach przemysłu, a przez dalszą obróbkę katalityczną za pomocą wymienionych lub innych związków zasadowych mogą być trwale związane.

Związki zawierające grupy wodorotlenowe stosuje się korzystnie w ilości mniejszej od wynikającej ze stosunku równoważnikowego i dzięki temu uzyskuje się reaktywność związków metyloketonowych do dalszej reakcji. Możliwe jest również stosowanie omawianych produktów kondensacji jako dodatku przy wytwarzaniu żywic ketonowoformaldehadowych, przy czym osiąga się szczególnie korzystne właściwości żywic.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. W naczyniu zaopatrzonym w mieszało i połączenie ze źródłem zmniejszonego ciśnienia wkrapla się do 5 kg technicznego dwumetyloloacetonu, mieszając 15 ml 50%-owego wodorotlenku sodowego. Następnie wprowadza się 2 kg stopionego tlenku polietyleny i mieszaninę ogrzewa się powoli pod ciśnieniem około 200 mm. Wydestylowuje przy tym w sposób ciągły woda z produktu reakcji. Temperatura wzrasta do 120°C, przy czym mieszanina silnie pieni się z odszczepieniem formaldehydu. Po upływie około 1 godziny reakcja jest zakończona. Ogółem odszczepia się około 700 do 800 ml wody. Jeszcze gorącą mieszaninę wylewa się, przy czym ulega ona zestaleniu.

Stosunek dwumetyloloacetonu do tlenku polietyleny może być różny. Przy stosunku od 1:0,7 do 0,6 produkty są żywcowate i lepkie. Przy wyższych stosunkach ilościowych substratów, przeważa charakter woskowy.

Produkty są nierozpuszczalne w wodzie, względnie mieszają się z wodą w pewnym stosunku.

Próba produktu reakcji, zmieszana z 0,5 g 10%-owego wodorotlenku sodowego, została się po upływie 5 minut na twardą, nierozpuszczalną kształtkę. Ta sama mieszanina zmieszana z 5% tlenku magnezu została się po upływie 24 godzin również na twardą nierozpuszczalną substancję. To samo zachodzi przy zastosowaniu wodorotlenków metali ziem alkalicznych, amoniaku, amin i innych związków reagujących zasadowo.

Przykład II. Postępuje się jak według przykładu I; zamiast tlenku polietyleny stosuje etoksy-

lowany alkohol tłuszczowy zawierający 4—6 atomów węgla. Reakcja przebiega jak według przykładu I. Właściwości produktu reakcji są mniej więcej podobne. Rozpuszczalność w wodzie jest jednakże mniejsza.

Przykład III. Postępuje się jak według przykładu I; zamiast tlenku polietyleny stosuje się alkohol tłuszczowy otrzymany przy syntezie kwasów tłuszczowych przez utlenienie parafiny o przeciętnej długości łańcucha 20 atomów C. Reakcja przebiega jak podano w przykładzie I. Produkt reakcji jest jednak gorzej rozpuszczalny w wodzie. Rozpuszcza się w alkoholach, estrach i w związkach aromatycznych, jednak nie w węglowodorach. Zdolność reakcji z zasadami jak omówiono w przykładzie I.

Przykład IV. Postępuje się jak według przykładu I; zamiast tlenku polietyleny stosuje się zmiekczac poliestrowy otrzymany z kwasu adypinowego i dwuglikolu o ciężarze cząsteczkowym około 2000, oraz pozbawiony wolnych grup karboksylowych. Reakcja przebiega jak według przykładu I. Jako produkt reakcji otrzymuje się gęstą ciecz o dużej lepkości, która w wodzie tylko pęcznieje, jednak jest rozpuszczalna w popularnych rozpuszczalnikach. Zdolność do reakcji z zasadami jak omówiono w przykładzie I.

Przykład V. Postępuje się jak według przykładu I; zamiast tlenku etyleny stosuje się polialkohol winylowy o długości łańcucha $N = 40$. Reakcja przebiega jak w przykładzie I. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie ciecz, o dużej lepkości, która reaguje z zasadami, jednak nie daje wodoodpornych kształtek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych produktów kondensacji ketonów z formaldehydem, **znamienny tym**, że związki zawierające pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe, kondensuje się z metyloketonami względnie ich mieszaninami w obecności wodorotlenków metali alkalicznych lub wodorotlenków metali ziem alkalicznych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki zawierające pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe stosuje się związki długołańcuchowe, takie jak alkohole tłuszczowe, polietery, poliglikole, polialkohole z grupami wodorotlenowymi w pozycjach końcowych, poliestry lub ich pochodne, zawierające grupy wodorotlenowe w pozycjach końcowych i pozbawione wolnych grup karboksylowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że produkty otrzymane przez kondensację metyloketonów ze związkami zawierającymi pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe, poddaje się dalszej kondensacji przez dodanie katalitycznych ilości zasadowych związków aż do całkowitego utwardzenia.