

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 22 (3)

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1940

## PATENTNI SPIS BR. 15910

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za spravljanje tvrdih smola sa visokom tačkom topljenja.

Prijava od 10 juna 1939.

Važi od 1 septembra 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 14 juna 1938 (Nemačka).

Poznato je spravljanje tvrdih poliamid-kondenzata sa visokom tačkom topljenja iz amino-karbonskih kiselina ili iz mešavina i dikarbonskih kiselina.

Sada je pronađeno da se dobiju kondenzati slične vrste, ako se jedinjenja uretana ili zasebno ili zajedno sa drugim jedinjenjima sposobnim za kondenzaciju sa uretanima duže vremena zagrevaju u tečno-stopljenom stanju.

Kao jedinjenja uretana, koja se mogu prema pronalasku kondenzovati u smolaste mase, dolaze u obzir pre svega uretan-karbonske kiseline i diuretani. Konačno se mogu dobiti, polazeći od jedinjenja uretana, dobro upotrebljive smole, kao i pomoću kondenzacije uretankarbonskih kiselina sa diaminima ili dialkoholima, kao i pomoću kondenzacije diuretana sa diaminima ili dialkoholima, ili kondenzovanjem diuretana sa dikarbonskim kiselinama. Umesto dikarbonskih kiselina mogu se za kondenzaciju primeniti i derivati istih, n. pr. diamidi. Dalje se mogu dovesti do kondenzacije takvi bifunkcionalni komponenti, kod kojih je u ugljeničnom lancu koji leži između funkcionalnih grupa, jedna metilenska grupa zamenjena sa nekim heteroatomom, n. pr. sa O, S, itd.

Mešani kondenzacioni produkti se mogu dobijati takođe i uz primenu mešavine polaznih materijala, čije osobine u opšte leže između osobina jednostavnih kondenzacionih produkata polaznih materijala.

U koliko se kod materijala prema pronalasku radi o već poznatim smolama, teh-

nički napredak predležecog postupka osniva se na tome, što jedinjenja uretana prilikom spravljanja aminokiselina ili diamina iz odgovarajućih amida dikarbonskih kiselina nastupaju kao međuprodukti. Prema tome je tehnički od veće prednosti da se primene jedinjenja uretana nego aminokiseline ili diamine, koji se tek iz ovih spravljaaju. Osim toga su jedinjenja uretana manje otparljiva pri temperaturama potrebnim za kondenzovanje, no što su odgovarajuća aminojedinjenja.

Spravljanje smola, naročito visokoviskoznih, rastvorljivih, pogodnih za pređenje, može se provesti na jednostavan način bez rastvornih sredstava i bez primene povećanog ili smanjenog pritiska. Usled višestrasnog zagrevanja komponenata smole za sebe, ili gorespomenutih mešavina jedinjenja uretana sa diaminima ili dikarbonskim kiselinama, na temperaturama koje leže iznad tačke topljenja nastalog kondenzata, stvaraju se skupocene, tvrde smole sa visokom tačkom topljenja, uz odvajanje alkohola ili alkohola i ugljendioksida. Ove su otvoreno žuto ili slabo sivo obojene i imaju rogasti karakter. Prilikom pređenja daju konce, koji se mogu obojiti kao vuna i pokazuju sasvim odlične mehaničke osobine. U svim ovim smolama pretpostavlja se prisustvo atomne grupacije NHCO odnosno NHCONH.

Trajanje reakcije potrebno za kondenzaciju različito je kod pojedinih jedinjenja uretana i zavisi u najvećoj meri od temperature zagrevanja i od stupnja čistoće pri-

menjenih materijala. U opšte je povoljno provesti kondenzaciju pri temperaturama koje ne leže suviše iznad tačke topljenja polimera. Na taj način spravljene smole su visoko vredne materije za obradu za mnoga područja primene, među ostalim mogu se preraditi u skupocene tekstilne konce i vlakna, kao veštačke svile, konjske dlake ili čekinje.

Produkti koji u tečno-stopljenom stanju obrazuju konce, mogu se prestiti prema poznatim postupcima ili neposredno iz rastopine ili iz rastvora. Kao rastvorno sredstvo za pređenje smola spravljenih iz jedinjenja uretana, dolaze u obzir koncentrisane kiseline, n. pr. sumporna kiselina, sirćetna kiselina, mravlja kiselina i jedan niz organskih jedinjenja, kao fenol, benzilalkohol. Predena vlakna, naročito predena iz tečne rastopine, imaju visoku sposobnost za širenje i pokazuju posle rastezanja vrlo visoke osobine čvrstoće.

Za ustanovljenje napredovanja polimerizacije u toku zagrevanja, može se meriti viskozitet rastopine, ili se iz vadenih proba izraduju rastvori te se meri njihov viskozitet. U koliko se u sledećem daju podaci o viskozitetu, onda se radi o relativnim viskozitetima merenima u rastvorima od 1 tež. procenta u konc. sumpornoj kiselini.

#### Primeri:

1. Dobro očišćena uretilan - N- $\delta$  pelargonske kiseline (COOH . (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> — NH . .OCH<sub>3</sub> zagreva se u otvorenom sudu nekoliko časova pri 240—250° C, uz uvođenje azota, dok vadena proba pokaže viskozitet od 2,8.

Tok kondenzacije pretstavlja se na sledeći način: uretilanska kiselina koja se topi pri 72° C odvaja iznad 200° C ugljendioksid i metanol i posle 2—3 časa prelazi u visokoviskoznu masu, koja obrazuje vlakna. Kad je masa postigla viskozitet 1,8, onda se ista može prestiti. Ipak je svrsishodnije produžiti kondenzaciju tako dugo, dok je viskozitet dostigao bar 2,5. Više kondenzovane smole mogu se lakše prestiti i daju veću čvrstoću. Na taj način spravljene produkti su slabo sivo ili belo - žuto obojeni i omekšavaju se između 190 i 200° C. Isti se mogu prestiti po poznatim metodama iz tečne rastopine pri 210° C. Dobivena vlakna pokazuju sposobnost širenja do iznad 800%. Rastezanjem dobivaju vlakna orijentaciju i visoku čvrstoću. Postignuta čvrstoća na kidanje vlakna sa pojedinačnom titrom 2, iznosi do 5,5 g. pro Denieru pri širenju od 60%. Rastvaranjem smole u ledenom sirćetu ili u mravljivoj kiselini, i otparavanjem rastvornog sredstva,

mogu se izraditi prozirni, čvrsti filmovi ili folije.

2. a. NN' - dikarbometoksi - oktametilendiamin dobiven iz sebacindiacida pomoću ključajućeg metilalkohola, ili iz diamida sebacinske kiseline pomoću degradacije sa bromom i metilalkoholnom natrijevom lužinom, pročišćava se pomoću sublimacije i zatim se zagreva u molekularnom odnosu sa sebacinskom kiselinom uz dodatak tvrdog parafina, u cilju isključenja kiseonika, nekoliko časova pri 260—270° C. Uz cepanje ugljendioksida i metanola nastupa kondenzacija. Posle 3—4 časa rastopina je postigla viskozitet od 1,8 i postala upravo sposobna za pređenje. Daljnim zagrevanjem povećava se viskozitet rastopine.

Smola kondenzovana do viskoziteta iznad 4, pretstavlja izvanrednu materiju za obradu, koja se sa lakoćom može obraditi pomoću struganja, bušenja, zasecanja, koja je visoko elastična kao što je i prirodni rog i pokazuje iznenadno visoku čvrstoću za udar i za savijanje.

b. 48 - časovnim zagrevanjem rastvora od 13 g. oktametilendiuretilana i 10 g. sebacinske kiseline i 50 g. ksilenola, dobija se takode visoko polimerni produkt, koji se može prestiti. Produkt se izoluje razređivanjem rastvora sa metanolom i otsisavanjem polimerizata, koji se taložio u vidu belog praha.

3. 13 g. oktametilendiuretilana (CH<sup>3</sup> . O . CO . NH . (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> . NH . COOCH<sub>3</sub>) i 6 g. heksametilendiamina zagrevaju se 2 časa uz uvođenje amonijačnog gasa, pri 240—250° C u otvorenom staklenom sudu. Obrazuje se viskozna masa, koja se pri hlađenju stvrdnjava u beložutu rogastu smolu, koja ima osobine za obrazovanje konca. Posle daljnjeg zagrevanja od 5 do 7 časova pri 240—250° C, pogodna je za pređenje. Smola se omekšava između 195 i 200° C.

Smole spravljene na isti način iz oktametilendiuretilana i oktametilendiamina ili iz oktametildiuretilana i etilendiamina, pokazuju slične osobine. One su otvoreno žuto do zelenkasto obojene rogaste mase, koje se omekšavaju približno pri 225 odnosno 200° C. Sa diaminom daju smolaste kondenzate takode i heksametilendiuretan ili etilendiuretan.

4. 12,5 g. uretilan - N- $\delta$  pelargonske kiseline i g. 1,6 - heksandiol, zagrevaju se 80 časova pri 210° C sa 3 cm<sup>3</sup> vode uz isključenje kiseonika. Pri hlađenju nastaje elastični, otvoreno mrki, tvrdi poliamid, koji se može prestiti. Isti se topi između 183 i 188° C.

5, 12,5 g. uretilan-N- $\delta$ .pelargonske kiseli-

ne kondenzuje se pri 210° zajedno sa 3 g. 1,6-heksametilendiamina i 2 g. 1,6-heksandiola. Očvršnjavanjem rastopine dobija se beložuta tvrda veštačka materija.

6. 12,5 g. uretilan - N-δ-pelargonske kiseline i 5 g. diamino - dietil - sulfida (NH<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub> . S . CH<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub> . NH<sub>2</sub>) zagrevaju se 18 časova pri 180° i 5 časova u vakumu pri 230°, te se dobija tvrda, elastična umjetna materija, koja se topi pri 153° C.

7. 13 g. NN' - dikarbometoksi - oktamilendiamina i 5 g. sebacinske kiseline i 3 g. heksameten-(1.6)-diamina zagreva se 20 časova pri 200°. Očvrsnuta rastopina daje tvrdu, svetlosivo obojenu masu.

8. 5 g. oktamilendiuretilana (CH<sub>3</sub> . O . CO . NH . (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> . NH . CO . OCH<sub>3</sub>) i 1,5 g. 1.6-heksandiola zagrevaju se 4 časa pri 220° u atmosferi azota, priključno tome pri 250°. Pri hlađenju nastaje belo obojena, tvrda, veštačka materija.

9. 20 g. oktameten - diuretilana, 7,5 g. 1.6 - heksandiola i 0,6 g. fenola zagrevaju se u atmosferi azota 6 časova pri 220°. Nastaje belosivi tvrdi kondenzat, koji se topi pri približno 135° C.

10. 6,5 g. okta-dimetilenuretilana, 1,5 g. 1.6 - heksandiola zagrevaju se 1 čas na 150° sa 0,2 g. fosforne kiseline kao katalizatora u atmosferi azota, i priključno tome, 8 časova na 220°. Pri hlađenju dobija se siva, tvrda veštačka materija, koja se topi pri približno 140° C.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje tvrdih smola sa visokom tačkom topljenja, naznačen time, što se jedinjenja uretana zagrevaju ili zasebno, ili zajedno sa drugim jedinjenjima, koja su sposobna za kondenzaciju sa jedinjenjima uretana.

2. Postupak po zahtevu 1. naznačen time, što se po sebi zagreva uretankarbonska kiselina.

3. Postupak po zahtevu 1. naznačen time, što se primenjuju diuretani sa ugljeničnim lancem sa bar dva C-atoma između uretanskih grupa.

4. Postupak po zahtevu 1. naznačen time, što se primenjuju uretankarbonske kiseline sa ugljeničnim lancem sa bar pet C-atoma između karboksilne i uretanske grupe.

5. Postupak po zahtevu 1. naznačen time, što se uretankarbonske kiseline ili amidi istih zagrevaju zajedno sa diaminima ili dialkoholima.

6. Postupak po zahtevu 1. naznačen time, što se diuretani zagrevaju sa diaminima i/ili dialkoholima i/ili dikarbonskim kiselinama.

7. Postupak po zahtevu 1. naznačen time, što se primenjuju komponenti (n. pr. bifunkcionalni uretani, diamini, diuretani, dialkoholi ili dikarbonske kiseline) kod kojih je u ugljeničnom lancu između obe funkcionalne grupe jedna metilenska grupa zamenjena sa jednim heteroatomom, n. pr. sa S ili O.

