

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13629

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Švajcarska.

Postupak za izvodjenje aldehid-kondenzacionih produkata iz aminotriacina.

Prijava od 23 septembra 1936.

Važi od 1 maja 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 28 septembra 1935 (Švajcarska).

Nadeno je, da aminotriacini odnosno njihovi derivati reaguju sa aldehidima ili aldehid izdvajajućim materijama, naročito sa formaldehidom ili njegovim polimerima uz obrazovanje novih važnih kondenzacionih produkata.

Kao pretstavnik aminotriacina dolazi naročito u obzir 2, 4, 6-triamino — 1, 3, 5-triacin, obično nazvan melamin, koji se pokazao kao naročito povoljan. Pored toga dolaze u obzir derivati melamina, onako kako postaju dezamidisanjem iz melamina, kao melam, melem, melon, ili kako se obrazuju zamenjivanjem jedne ili dveju amino grupa OH-grupama, kao amelin i amelid. Slično do reakcije mogu biti dovedeni i drugi derivati, u kojima je jedan deo amino grupa supstituisan drugim grupama veoma različite vrste, kao što su n.p.r. vodonik, halogen, aril-grupe, alkil-grupe ili aralkil grupe. Kao predstavnici takvih derivata neka budu pomenuti 4, 6-diamino — 1, 3, 5-triacin (formoguanamin, 2-hlor — 4, 6-diamino — 1, 3, 5-triacin, 2-(p-oksifenil) — 4, 6-diamino — 1, 3, 5-triacin, 2-fenil — 4-animo — 6-oksil — 1,3,5-triacin itd. Može se polaziti i od takvih derivata aminotriacina, u kojima su vodonični atomi amino-grupa potpuno ili delimično zamenjeni gore pomenutim grupama, kao n.p.r. simetrični triarilmelamini, mono-, di-, trialkilmelamini ili odgovarajući aralkilmelamini it.d. Dalje dolaze u obzir izoderivati aminotriacina, pri čemu prema poznatoj mogućnosti prevođenja triacin-prstena u njegov izoform vodonični atomi prstenastog azota takođe mogu biti potpuno ili delimično zamenjivani substituentima svih

vrsta.

Kao aldehid dolazi u prvom redu u obzir formaldehid odnosno njegovi polimeri kao para-formaldehid. Ipak mogu biti upotrebljeni i drugi aldehidi, i to osim alifatičnih i aromatični ili heterociklični, kao n.p.r. benzoaldehid ili furfurool.

Sledeći opis uzima naročito u obzir izvođenje formaldehid-kondenzacionih produkata 2, 4, 6-triamin — 1, 3, 5-triacina (melamina), no ipak on važi odgovarajući i za druge aminotriacine odnosno derivate aminotriacina.

Melamin reaguje iznenadujuć lako sa neutralnim formaldehid-raštvorima, i to u svima u obzir dolazećim molekularnim odnosima količina melamina prema formaldehidu. U hladnoći se pri dužem uticanju obrazuju metilol-jedinjenja, koja se pri podesnoj koncentrisanosti mogu u kristalnom obliku izdvojiti iz rastvora. U toploti se metilol-jedinjenja obrazuju već po krtakom vremenu, n.p.r. kuvanjem nekoliko minuta, i mogu biti izdvajani hladenjem nekoliko minuta, i mogu biti izdvajani hladenjem. Pri daljem uticaju toplotom nastaje uz dalje kondenzovanje brzo obrazovanje hidrofiličnih i zatim hidroforinih smola, koje se (poslednje) pri hladjenju, ili pri dužem reakcionom trajanju, još u toploti, izdvajaju uz obrazovanje slojeva. Pri još dužem uticanju toplote nastupa najzad preko izvesne gumaste faze stvrdnjavanje u nerastvorljivi polimerizacioni produkt. Uvek prema željenom kondenzacionom produktu može se reakcija prekinuti u proizvoljnoj fazi kondenzovanja i da se

kondenzacioni produkt odnosno produkt pretvaranja u smolu, dobije na poznat način filtriranjem, izlaganjem isparavanju, izdvajanjem, dekantiranjem, sušenjem it.d. Na ovaj način se može čitav red reakcionih produkata iz metilol-jedinjenja preko hidrofilnih i hidrofobnih smola imati za veoma raznovršnu praktičnu primenu.

Koncentrisanost vodoničnih ionova je od veoma velikog uticaja na reakcionu brzinu. Pri neutralnoj ili slabo alkalnoj reakciji kondenzovanje teče uopšte veoma sporo. Pri slabo kiseloj reakciji se postiže veoma jako ubrzanje kondenzovanja. I jako alkalna reakcija izvodi ubrzanje kondenzovanja.

Uvek prema vodenju kondenzovanja postaju lako u svima molekularnim odnosima melamina prema formaldehidu, n.pr. 1:1 do 1:20, bistri, hidrofilni ili hidrofobni kondenzacioni produkti. Pri tome se na hidrofobne osobine kondenzacionih produkata može dalekosežno uticati naročito p H-odnosima rastvora. Izdvojene još ne veoma polimerizovane hidrofobne smole imaju naime upadljivu osobinu, da sa kiselinom ponovo prelaze bistro u rastvor. Dodavanjem lužine se one opet ponovo obaraju i dodavanjem kiseline prelaze ponovo u rastvor. Ovu osobinu imaju ne samo smolasti kondenzacioni produkti melamina, već i melamin-metilol-jedinjenja, i ona može biti iskorišćena za različite ciljeve primene, kao n.pr. za obrazovanje kondenzacionog produkta na vlakna.

Za spravljanje tehničkih kondenzacionih produkata često nije potrebno, da se toliko formaldehida dovede do reakcije, koliko se može maksimalno vezati, pošto i sa manje formaldehida dobiveni kondenzacioni produkti imaju dobre tehničke osobine.

Kondenzovanje se može izvoditi i u više stupnjeva, pri čemu se najpre upotrebljuje u višku ili melamin ili formaldehid a zatim se na obrazovanu reakcionu mešavinu u jednom ili više stupnjeva dovodi do uticanja u njoj u višku nalazeća se komponenta. Na primer može se na 1 mol (gram-molekul) melamina pustiti da dejstvuje $\frac{1}{2}$ mola formaldehida i postali produkt da se tretira daljim količinama formaldehida. Ali se mogu i najpre izvoditi kondenzacioni produkt sa mnogo formaldehida i isti se dovoditi do reakcije sa daljim količinama melamina.

Reakcija melamina sa formaldehidom može umesto u vodenom rastvoru da se izvodi i u organskim medijumima, pri čemu direktno rastvori dotičnih kondenzacionih produkata postaju u organskim ra-

stvornim sredstvima, koja mogu naći primene za spravljanje lakova, ili i kao dodatci ka ovima, n.pr. nitrocelulozni lakovi. Kao takva organska rastvorna sredstva neka budu pomenuti n.pr. etilalkohol i butilalkohol ili gliceridi masne kiseline lanenog ulja. Kondenzovanje može biti preduzimano i u vodeno-organskim rastvornim sredstvima, n.pr. u 50%-nom vodenom alkoholu.

Kondenzovanje melamina i formaldehida se takode može sprovoditi uz isključenje rastvornih sredstava, na primer uz upotrebu paraformaldehida.

Kod upotrebe rastvornih sredstava može biti korisno, da se reakcija preduzme u zatvorenom sudu (autoklavu), čime postaje takode moguće, da se reakciona temperatura izabere iznad tačke ključanja rastvornog sredstva, kao n.pr. kod etilalkohola.

Opisanom reakcijom dobiveni formaldehid-kondenzacioni produkti melamina imaju veoma dobre osobine stvrdnjavanja na toploti, t.j. pod uticajem toplote postaju netopljivi i nerastvorljivi; oni su dalje postojani na svetlosti i nemaju sopstvenu boju. Oni su stoga sposobni za raznovršnu upotrebu, n.pr. u industriji plastičnih masa kao, za livenje, kao vezujuće sredstvo za izvođenje presovanih masa i laminiranih produkata; dalje za ciljeve slepljivanja, naročito u industriji obrade drveta; za apretiranje, za ostvarenje otpornosti protiv gužvanja, matiranja, za izvođenje boja ili pigmentata boja otpornih prema pranju, vodi i svetlosti za impregnisanja prema pranju ili koja ne primaju vodu; kao lak-vezujuće sredstvo ili dodatak laku itd. Kod mnogih od ovih ciljeva primene, a naročito kod izvođenja presovanih masa i laminiranih proizvoda dolazi do izražaja iznenadujuć dobra postojanost kondenzacionih produkata prema toploti, pri stvrdnjavanju na toploti, kao velika korist, pri čemu stvrdnjavanje nije vezano za uske temperaturne granice, već se može protezati preko velike temperaturne oblasti.

Melaminske smole su u ovom pogledu slične fenolnim smolama. Dalje formaldehid-kondenzacioni produkti melamina u stvrdnutom stanju pokazuju iznenadujuć dobru postojanost prema vodi.

Na sličan način kao melamin mogu i drugi aminotriacini odnosno njihovi derivati sa formaldehidom biti prevedeni u njihove odgovarajuće kondenzacione produkte.

Umesto sa aminotriacinima samima može kondenzovanje biti izvedeno i uz dodatak jedinjenja koja sa aldehidima o-

brazuju smole, kao što su fenoli, karbamid, tiokarbamid, anilin i t.sl. ili mešavine ovih, pri čemu se dobijaju mešoviti kondenzacioni produkt. I ovde može kondenzovanje biti sprovedeno u više stupnjeva, pri čemu n.pr. naknadno dodata komponenta može biti dodata primarnom kondenzacionom produktu, koji je spravljen sa dovoljnom količinom odnosno sa viškom formaldehida. Mogu se i aminotriacinkondenzacioni produkti mešati odnosno dalje kondenzovati sa drugim prirodnim ili veštačkim smolama, n.pr. fenolformaldehidom, ili karbamid-odnosno tiokarbamid-formaldehid-kondenzacionim produktima. Dalje mogu u svakom stadiumu kondenzovanja biti dodavane dalje substance, kao boje, ispunjujuće materije, sredstva za umekšavanje, sredstva za ostvarenje neprijemljivosti vode itd.

Primer 1—12, 6 težinskih delova (0, 1 mol) melamina se u 75 zapreminskih delova (0,8 mola) 23%-nog po zapremini neutralnog formaldehida rastvara u ključajućem vodenom kupatilu i 10 minuta se tu ostavlja. Po tome se hladi, pri čemu se već pri hladenju izdvajaju pahuljice. Posle 2 dana se kristalna kaša cedi, dobro se ispira alkoholom i suši se 5 časova pri 60°C.

Dobiveni produktat je prah; pod mikroskopom se pojavljuje kristalno.

| | | | |
|---|------|-----|------|
| Analiza: | C | H | N |
| računato kao $C_3H_6N_6 \cdot 6 CH_2O \cdot H_2O$ | 33,2 | 6,2 | 25,9 |
| nađeno | 33,2 | 6,2 | 26,5 |

Jedinjenje se topi pri okruglo 150°C u bistru tečnost, koja daljim zagrevanjem prelazi u staklast, tvrd i u vodi nerastvorljivi produktat.

Potpuno slično mogu se i umesto heksametiloljedinjenja sa malo formaldehida spravljeti druga metilol-jedinjenja. Ova metilol-jedinjenja su rastvorljiva u vreloj vodi i pri hladenju se ponovo izdvajaju kristalizovanjem. Dodatkom kiseline se dobijaju rastvori, koji i u hladnom stanju ostaju bistri. Ovi rastvori metiloljedinjenja podjednaki su i prvenstveno kao sredstvo za impregnisanje, n.pr. za tekstilije.

Primer 2. — 126 težinskih delova melamina (1 mol) se u ključajućem vodenom kupatilu rastvara uz hladenje u povratnom toku u 424 zapreminskih delova 31,5%-nog po zapremini neutralnog formaldehida ($4\frac{1}{2}$ mola) i dovodi do reakcije. Posle 30 minuta mala proba u epruveti sa reagensom razblaženim sa mnogo vode daje talog smole. Posle 40 minuta proba razblažena već sa jednakom zapreminom vo-

de daje talog. smole. Rastvor se sada hladi. 235 težinskih delova ovog melamin-formaldehid-kondenzacionog produkta se gnječi sa 50 težinskih delova celuloze i suši u komori za sušenje vazduhom 2 časa pri 70—80°C. Produktat se zatim zajedno sa 0,5 težinskih delova cinkovog stearata melje i u malom tanjirastom obliku pri 145°C i približno 150 kg/cm² presuje. Dobiveni kalupni oblici, koji za 3, 1 $\frac{1}{2}$ i 1 minutu vremena presovanja pokazuju veoma dobru tvrдинu i sjaj, pokazali su sledeće primanje vode:

| | | | |
|------------------------------|--------|----------------------|-------|
| vreme presovanja pri 145°C | 3 mln. | 1 $\frac{1}{2}$ min. | 1 min |
| primanje vode: | | | |
| posle 24 časa ležanja u vodi | | | |
| pri sobnoj temperaturi | 0,9% | 0,26% | 0,34% |
| posle 10 minuta kuvanja u | | | |
| vodi | 0,34% | 1,0% | 1,6% |

Primer 3. — Ako se prema primeru 2 radi sa polovinom količine formaldehida, dakle ako se radi samo sa $2\frac{1}{4}$ mola formaldehida na 1 mol melamina, to se dobija potpuno sličan prah za presovanje. Osobine za presovanje kao i osobine dobivenih kalupnih oblika su približno iste kao što je opisano u primeru 2.

Primer 4. — Iz 3 mola vodenog formaldehida i 1 mola melamina se na isti način kao kod primera 2 izvodi kondenzacioni rastvor, od kojeg jedna proba razblažena sa 2 zapremine vode daje obaranje smole. 200 težinskih delova dobivenog rastvora se gnječenjem meša sa 40 težinskih delova celuloze; mešavina se suši u strujećem vazduhu pri 70—80°C i melje sa 0,4 težinskih delova cinkovog stearata. Sledeća tabela pokazuje vanrednu neosetljivost prema toploti dobivenog praha za presovanje čak i pri upotrebi krajnjih temperatura za stvrdnjavanje, pri čemu je uvek upotrebljavano 2 minuta kao vreme za stvrdnjavanje:

| | | |
|--|---------------------------------|-------------|
| Temperatura presovanja | 145° C | 190° C |
| Isticanje i tvrđina pri istiskivanju | veoma dobro | veoma dobro |
| Primanje vode. | | |
| a) 10 minuta kuvanja u vodi | 0,3% | 0,5% |
| b) 10 minuta u 1%-noj limunovoj kiselini, nalaz po kuvanju | 0,2% | 0,15% |
| | Svi komadi tvrdi i nepromenjeni | |
| c) posle 24 časa ležanja u hladnoj vodi | 0,23% | 1,7% |
| Nalaz posle 14 dana ležanja u vodi | komadi nepromenjeni | |

Osim u odnosu na temperaturu presovanja je produktat veoma neosetljiv i prema trajanju presovanja, kao što to pokazuju sledeći brojevi:

| Temperatura presovanja vreme presovanja | 170—175°. | |
|--|--|---|
| | Primanje vode 10 minuta u ključaloj vodi | kalupnog oblika: 24 časova u vodi pri sobnoj temperaturi |
| 1/4 minute | 0,1% | 0,1% |
| 1/2 " | 0,1% | 0,1% |
| 1 " | 0,1% | 0,15% |
| 3 " | 0,1% | 0,5% |

Svi kalupni oblici su pri vrelom istiskivanju veoma tvrdi. I pored 12-struke razlike u trajanju presovanja imaju takođe svi jednaku svetlu boju.

Umesto kod primera 2, 3 i 4 da se sušenje impregnirane celuloze preduzme u strujećem vazduhu u ormanu za sušenje, može uklanjanje vode da se izvodi i u dobošu za sušenje ili u komori sa vakuumom. Ali se može uklanjanje vode preduzimati na mehanizmu za mešanje valjanjem, kao što je to uobičajeno kod fenolnih smola, pošto se korisno jedan deo vode uklonio isparavanjem kondenzacionog rastvora pre impregnisanja. Pri tome se brzo obrazuje kora, koja se održava u vezi, i koja obično otpada i po grubom usitnjavanju se daje presovati sa dobrim tokom.

Primer 5. — U primeru 2 opisani rastvor melaminske smole se upotrebljuje za impregnisanje netutkalisane alfa-hartije (A.) i netutkalisane alfa-hartije, koja sadrži litopone (B.). Na vazduhu sušene papirne trake se sad slažu u slojeve i pri približno 150 kgr/cm² pri 145°C 10 minuta dugo se presuju između uglačanih metalnih ploča, čime se dobijaju homogeni laminisani produkti, koji su, i u toploti veoma postojani. Ako se ove ploče na primer drže 16 časova dugo pri 130°C to ostaje boja potpuno nepromenjena. Ovi laminisani produkti pokazuju dalje znatno niže apsorbovanje vode i potpuno su nepromenjeni kako po probi kuvanjem tako i po jednodnevnom ježanju u hladnoj vodi.

Primer 6. — 1000 delova sitno samlevenog melamina (8 mola) se tretira sa 2280 zapreminskih delova formaldehida 31,5% tehn. (pH=3) (24 mola) uz snažno mešanje u vodenom kupatilu od 75°. Posle 15 minuta je reakciona mešavina postigla isto tako 75°. Posle daljih 5 minuta daje jedna proba sa mnogo vode razblažena talog smole. Reakcioni rastvor se odmah hladi. Dobija se bistar rastvor čiji je pH sad 7.

Kondenzacioni rastvor se suši na limovima u komori sa vakuumom za vreme od 16 časova pri 65°. Postaje u vidu pene suvi produktat, koji po usitnjavanju može u vreljoj presi biti presovan do kao staklo bistrih kalupnih oblika. Ovi kalupni oblici su, kao što to pokazuju sledeći brojevi, veoma postojani u vodi.

| | 1 minut pri 175° presovano | 2 minuta pri 145° presovano | 3 minuta pri 145° presovano |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 24 časa u vodi pri sobnoj temperaturi | 0,1% | 0,1% | 0,2% |
| 10 minuta u ključaloj vodi | 0,1% | 0,2% | 0,15% |
| 2 1/2 časa u ključaloj vodi | — | — | 0,7% |

Primer 7. — Prema primeru 6 izvedeni kondenzacioni rastvor se pomoću kakovog alkalno dejstvujućeg sredstva, n.pr. natrijeve lužine, čini slabo fenolftaleinalkalnim i zatim tačno kao u primeru 6 se suši. Dobija se u ovom slučaju suvi produktat, koji se u hladnoj vodi ponovo dobro rastvara. Takvi rastvori mogu biti upotrebljeni za lakovanje ili impregnisanje, u datom slučaju sa sledećim vrelim presovanjem.

Primer 8. — 126 težinskih delova melamina (1 mol), 360 zapreminskih delova 41,8% -nog alkoholnog formaldehid-rastvora (5 mola), 300 zapreminskih delova alkohola i 1 zapreminski deo koncentrisane hlorovodonične kiseline (0,01 mol) se zajedno uz hlađenje u povratnom toku zagreva do ključanja. Posle približno 15 minuta je sve rastvoreno; posle 45 minuta se bistri reakcioni rastvor hladi. Ako se jedna proba razblaži vodom, to se odmah izdvaja smola. Proba, izlivena na staklo i otvrdnuta pri 150°C, daje tvrd bistar film.

Primer 9. — 50 težinskih delova kod primera 1 pomenutog metilol-jedinjenja melamina se dodaje ka 80 zapreminskih delova butilalkohola i 0,5 zapreminskih delova koncentrisane hlorovodonične kiseline i zagreva se do ključanja za 1/4 časa. Postaje skoro bistar rastvor, koji se u tankom sloju u toploti brzo suši u tvrd lak stvrdnjava se. Takvi rastvori u butilalkoholu mogu n.pr. biti dodavani nitroceluloznim lakovima, da bi im se dodelila tvrdina i snaga ispunjavanja.

Primer 10. — 126 težinskih delova melamina (1 mol) se sa 280 zapreminskih delova neutralnog 32% po zapremini (3 mola) formaldehida na povratnom toku na otvorenom plamenu ključajući kondenzuje za vreme od 30 minuta i dobiveni reakcioni rastvor se u vakuumu pri približno 60°C izlaže isparavanju u žilavo tečni sirup. Ovaj se korisno po dodavanju kakovog sredstva za umekšavanje kao n.pr. glicerina uliva u kalupe i pri lagano povećavajućoj se temperaturi otvrdnjava. Dobijaju se kao voda bistre kristalno jasne livene mase dobre tvrdine i postojanosti

u vodi.

Primer 11. — 63 težinska dela melamina ($\frac{1}{2}$ mola) i 120 težinskih delova karbamida (2 mola) se rastvara u 435 zapreminskih delova neutralnog 31%-nog po zapremini formaldehida (4,5 mola) u ključajućem vodenom kupatilu i puštaju se da reaguju $\frac{1}{2}$ časa. Izuzeta proba izdvaja pri hlađenju smolu. Celokupni rastvor se sad gnječi sa 120 težinskih delova celuloze, suši, i melje. Tako dobiveni prah za presovanje ima pri presovanju, 3 minuta pri 145°C, veoma dobar tok i daje dobre kalupne oblike tipa karbamidne smole. Umesto karbamida može naravno biti upotrebljena kakva mešavina karbamida i tiokarbamida ili tiokarbamid sam.

Primer 12. — Mešavina od 50 težinskih melamina (0,4 mola), 37,3 težinskih delova fenola (0,4 mola) i 119 zapreminskih delova 40,3% po zapremini formaldehida (1,6 mola) se ostavlja da pri temperaturi od približno 95°C reaguje za vre-

me od $\frac{1}{2}$ časa u slabo kiselom rastvoru. Rastvor obrazuje tada dva sloja. Ukupni kondenzacioni produkt se gnječi sa 60 težinskih delova celuloze, melje se i suši. Dobiveni prah za presovanje ima dobar tok i daje se presovati u vreloj presi na poznat način.

Primer 13. — Da bi se pokazao znatan uticaj koncentrisanosti vodoničnih jonova na brzinu obrazovanja smole izveden je sledeći niz oglada:

$\frac{1}{4}$ mola melamina sa $\frac{3}{4}$ mola vodenog, neutralnog 31% po zapremini formaldehida ključajući rastvoreno i ostavljeno je da 20 minuta reaguje na povratnom toku. Tada je ohlađeno. Dobiveni osnovni rastvor melamin-kondenzacionog produkta se može još bistro razblažiti vodom. Po 5 cm³ ovog rastvora je bilo sad pomešano sa dodatkom katalita koji treba da se ispita i dalje kondenzovano i posmatrano u ključajućem vodenom kupatilu.

| Broj | Dodatak | reakcija | približno pH | Pojave kondenzovanja | odnosno ponašanje kondenzacionog rastvora | |
|------|-------------------------------|---------------------------|--------------|-------------------------|---|--|
| 1. | 1 cm ³ NaOH n/l | fenolftalein veoma crven | 12,5 | Posle 3' hladjen mutan | posle 6' vreo mutan | posle 15' izdvojena vrelo tečna smola |
| 2. | 0,05 cm ³ NaOH | fenolftalein crven | 11,0 | Posle 60' hladjen mutan | posle 140' vreo mutan | — |
| 3. | Originalni rastvor | lakmus plav tiao bezbojan | 7,5 | Posle 45' dto. | posle 90' vreo mutan | — |
| 4. | 0,05 cm ³ HCl n/l | lakmus salbo plav | 7,0 | — | posle 3' vreo mutan | posle 6' vreo tvrd, beo |
| 5. | 0,2 cm ³ HCl n/l | lakmus neutralan | 6,0 | — | — | posle 2' dto. |
| 6. | 1,0 cm ³ HCl n/l | lakmus slabo kiseo | 5,5 | — | — | posle 1' dto. |
| 7. | 0,3 cm ³ konc. HCl | kongo crven | 5,0 | — | — | posle $\frac{1}{2}$ ' dto. |
| 8. | 1,0 cm ³ konc. HCl | kongo crvenomrk | 3,0 | — | — | posle 2 $\frac{1}{2}$ ' vreo bistar, želatinisan |
| 9. | 2,0 cm ³ konc. HCl | kongo plav | 1,0 | — | — | posle 3' dto. |

Iz kondenzacionih pojava: mutnoća u hladnoći, u toploti i pri stvrdnjavanju kondenzacionog produkta, se jasno vidi, da i najmanji dodatci kiseline, koji jedva da uslovljavaju izvesnu promenu pH već na iznenadjujući način povećavaju brzinu reagovanja. Veće količine kiseline proizvode tada još jednom ubrzanje, ali koje se održava u normalnim granicama. S druge strane je veoma iznenadjuće, da se i sa baznim katalitima postiže ubrzanje reakcije, ali koje se ne javlja sa tako malim količinama baze kao kod kiseline.

Primer 14. — 126 težinskih delova melamina (1 mol), 90 težinskih delova para-formaldehida (3 mola formaldehida) i 145 težinskih delova drvenog praha kao i

$\frac{1}{2}$ težinskih delova cinkovog stearata se u mlinu sa loptama dobro izmeša i dobiveni prah za presovanje sa pri 145°C i približno 200 kgr/cm² za vreme od 2 minuta presuje u jedan predmet. Pri dobrom toku se dobija tvrdi kalupni oblik dobrog sjaja, čije apsorbovanje vode posle 10 minuta bavljenja u ključaloj vodi iznosi 1,1%.

Na sličan način mogu metilol jedinjenja melamina sa drvenim prahom biti preradena u prah za presovanje, pri čemu se mešavina korisno vrelo homogeniše na mehanizmu za mešanje valjcima. Dobivena kora može biti grubo pulverizovana i daje prah za presovanje koji nije higroskopan. Dobiveni kalupni oblici pokazuju posle deset minuta dugog kuvanja u vodi

apsorbovanje vode od 0,5%.

Primer 15. — 252 težinska dela melamina (2 mola) se sa 850 težinskih delova neutralnog 32% po zapremini formaldehida (9 mola) zagreva na povratnom toku na otvorenom plamenu 25 minuta do ključanja. Dobiveni kao voda bistar rastvor se na vodenom kupatilu pri 60—70°C izlaže isparavanju do obrazovanja sirupa. 385 težinskih delova ovoga sirupa, odgovarajući 260 težinskih delova suve sadržine se meša sa 90 težinskih delova gipsa i radi razblažavanja se dodaje još toliko 50%-nog alkohola, da postane dobar lepak, koji se može razmazivati. 5 tankih drvenih ploča se njime jednostrano premazuju i slažu se ukršteno jedna preko druge, tako da najviša i najniža površina ne dobijaju nikakav nanos lepka. Samo se slepljivanje sada vrši u presi za šperovano drvo pri pritisku od nekoliko kgr./cm² i 100°C temperaturi za stvrdnjavanje za vreme od 30 minuta. Dobija se izvrsno slepljena ploča iz šperovanog drveta, koja se čak i u ključaloj vodi ponaša kao potpuno otporna prema vodi.

Primer 16. — 50 težinskih delova nitroceluloze („ $\frac{1}{2}$ -sekunde-vuna”) se rastvara u mešavini iz 10 težinskih delova trikresilfosfata, 10 težinskih delova butilalkohola, 50 težinskih delova sirćetnog estera i 40 težinskih delova tuluola. U dobiveni veoma gusti u vidu paste rastvor se uvodi 100 težinskih delova alkoholnog rastvora melaminske smole (vidi primer 3). Dobiveni kao voda bistar rastvor se za upotrebu razblažuje mešavinom jednakih delova toluola, apsolutnog alkohola i sirćetnog estera. Rastvor se suši, izliva na staklo ili metal, bištro kao voda i potpuno glatko, i stvrdnjava pri laganom povećavanju temperature pri čemu se najzad temperatura održava za vreme od približno $\frac{1}{2}$ časa na 120°C, daje filmove veoma dobre postojanosti u vidu tvrdine.

Primer 17. — Beljena pamučna tkanina je bila impregnirana u sledećem kupatilu za apretiranje:

80 težinskih delova krompirnog brašna je zamešeno sa hladnom vodom i po dodatku 1000 težinskih delova vode je skuvano. Po hladenju je dodato 10 težinskih delova rastvora melaminske smole. Tkanina po impregnisanju izgnječena i pri običnoj temperaturi osušena. Po tome je izložena stvrdnjavanju za vreme od 4 minuta pri 140°C. Probe pranja, koje su sprovedene sa na ovaj način apretiranom tkaninom, pokazuju, da tkanina čak i posle četiri puta pranja još pokazuje krutost pod rukom, dok ovo nije slučaj sa običnom apreturom pomoću skroba.

Primer 18. — Spravlja se melamiska smola iz 1 mola melamina i $4\frac{1}{2}$ mola formaldehida, kao što je opisano u primeru 2. Posle 30 minuta trajanja kondenzovanja se rastvor izlaže isparavanju u vakuumu pri 60—70° do obrazovanja sirupa i stvrdnjava se preko noći u čvrst želatin, koji se pri sušenju za više dana na vazduhu raspada u mrvastu, staklastu masu. Produkat se usitnjava i za vreme od 1 časa se stvrdnjava pri 120°C. Sad je nerastvorljiv u vodi, ali još rastvorljiv u kiselini.

2 težinska dela ovog otvrdlog proizvoda je bilo sa 10 zapreminskih delova koncentrisane hlorovodnične kiseline rastvoreno pri 70°C, zatim je razblaženo na 400 zapreminskih delova vode od 35°C i neutralisano sa natrijevom lužinom. Postaje fina bela disperzija. U ovom se kupatlu od 35°C tretira 10 težinskih delova prede iz viskozne veštačke svile za 20 minuta, po tome se dodaje 2% kristalizovane glauberove soli, u odnosu na predu, i meša se daljih 30 minuta. Po tome se preda ispira vodom i suši. Tako tretirana veštačka svila pokazuje srednje jaku matiranost, koja se ne spira pri toplom pranju sapunom.

Primer 19. — 63 težinskih delova melamina ($\frac{1}{2}$ mola) je sa 300 težinskih delova 30%-nog po težini neutralnog formaldehida (3 mola) u ključajućem vodenom kupatilu ostavljeno 10 minuta da reaguje uz po prilici mućenje. Zatim se hladi, pri čemu se tako dobiveni rastvor melamina i metilola stvrdnjava u beličastu pastu.

96 težinskih delova ove paste se meša sa 100 zapreminskih delova vrele vode i zagreva se do bistrog rastvora, zatim se hladi i ova se zapremina vodom dovodi na 190 zapreminskih delova. Kao sredstvo za umekšavanje se po tome dodaje rastvor od 1,35 težinskih delova estera monokarbonkiseline iz sulfoftal kiseline i cetilalkohola u 10 težinskih delova vode. Beljeno pamučno tanko platno je u ovom rastvoru impregnirano pri običnoj temperaturi, presovano na 170% suve težine, sušeno i po tome otvrdlo na kakvoj metalnoj ploči za vreme 4 minute pri 150°C. Najzad je ovaj komad saponifikovan rastvorom od 5 težinskih delova marseljskog sapuna i 1 zapreminskim delom amonijaka u 1000 zapreminskih delova vode za vreme 15 minuta pri 90°C. Dobivena tkanina pokazuje mekost pod rukom i znatno poboljšanje otpornosti na gužvanje u odnosu prema netretirano pamučnom tankom platnu.

Primer 20. — 1,1 deo formoguanamina (4,6-diamino-1, 3, 5-triacina, B.25 534 [1892]) (0,01, mol) se tretira sa 3 dela neutralnog formaldehida (30% (0,03 mola) $4\frac{1}{2}$ časa u ključajućem vodenom kupatilu

lu i zatim se hladi. Postaje bistar rastvor, koji razblažen vodom izdvaja smolu. Ako se ovaj rastvor nanese na kakvu podlogu i pri višoj temperaturi suši i otvrdnjava, to se dobija bistra, tvrda, u vodi postojana prevlaka.

Primer 21. — 25,4 težinskih delova amelina (2-oksi-4, 6-diamino-1, 3, 5-triacina (=0,2 mola) se suspendira u 188 zapreminskih delova 32% po zapremini formaldehida (=2 mola) i dodaje se 8,6 zapreminskih delova koncentrisane hlorovodonične kiseline (=0,1 mol) i sve se kuva približno 6 časova na povratnom toku na otvorenom plamenu. Bistar rastvor se meša sa natrijevom lužinom do započinjanja mučenja i 20 težinskih delova samlevene celuloze se time impregniše. Dobivena kaša se još potpuno neutrališe sa n/1 NaOH uz gnječenje i masa se suši pri 70°C u komori za sušenje. Produktat se melje i pri 145°C i 300 kg/cm² se presuje za vreme od 3 minuta. Dobijaju se tvrdi prozirni presovani produkti.

Primer 22. — 70,8 težinskih delova (=0,2 mola) sim. trifenilmelamina se sa 63,5 zapreminskih delova 42,6% po zapremini alkoholnog neutralnog formaldehida (=0,9 mola CH₂O), 0,6 zapreminska dela koncentrisane sumporne kiseline i 63,5 zapreminska dela 95% po zapremini alkohola se na povratnom toku ključajući rastvara na vodenom kupatilu. Posle nekoliko minuta je postao bistar rastvor, koji po hlađenju u ledenoj vodi opalizuje. Obrazovani kondenzacioni produktat se neutrališe sa alkoholnim NaOH i zatim se dodavanjem ledene vode potpuno obara. Odvaja se od vode filtriranjem i pri 60°C se suši u komori za sušenje. Dobija se beli prah, koji topljenjem pri 150—200° prelazi u krtu, bistru smolu, koja je nerastvorljiva u alkoholu i benzinu, ali rastvorljiva u benzolu, acetonu itd.

Primer 23. — Mešavina od 7,3 delova fino pulverizovanog 2-hlor-4, 6-diamino-1, 3, 5-triacina (monohormelamin) (¹/₂₀ mola), 22,0 zapreminska dela 40,8% po zapremini formaldehida (⁶/₂₀ mola), 12 zapreminskih delova 95%-nog alkohola i 1 zapreminski deo 50% po zapremini sumporne kiseline se na vodenom kupatilu uz mučenje zagreva do ključanja i za nekoliko minuta se potpuno rastvara. Zatim rastvor postaje mutan, i stoga se na povratnom toku na otvorenom plamenu približno za ¹/₂ časa dalje ostavlja da ključa dok ne postane bistar rastvor. Zatim se u vakuumu izlaže u vidu kristalno bistrog sirupa. Kod razblažavanja sa vodom, alkoholom ili lužinom obara se u vidu belog amorfnog taloga.

Ako se na primer iz 10 težinskih delova sirupa neutralisanjem sa NaOH dobiveni beli produktat obaranja sitno samlelje sa 15 zapreminskih delova alkohola, to se dobija suspenzija, koja se može razmazivati. Ako se ova u tankom sloju nanese na furnirsko drvo, ovo ukršteno naslaže i za vreme od ¹/₂ časa se pri 100°C slepi pri pritisku od 5—10 kg/cm², to se dobija normalna ploča iz šperovanog drveta sa dobrom postojanošću prema vodi.

Ako se na primer 15 težinskih delova kiselog sirupa hlormelaminske smole pomeša sa 7 težinskih delova drvenog praha, osuši pri 60°C i 0,6 težinskih delova CaCO₃ k tome samlelje, to se dobija prah za presovanje, koji presovan pri 150—160°C približno 300 kg/cm², daje mehanički veoma čvrste otvoreno mrke prozirne kalupe oblike dobre postojanosti u vodi.

Primer 24. — 6,3 težinskih delova melamina (¹/₂₀ mola), 15 zapreminskih delova 41,8%-nog alkoholnog formaldehida (¹/₂₀ mola), 15 zapreminskih delova apsolutnog alkohola, 0,1 zapreminskih delova koncentrisane hlorovodonične kiseline (1/100 mola) i 6 težinskih delova monoglicerida linolen-kiseline se zajedno ³/₂ časa na ključajućem vodenom kupatilu pušta da reaguje na povratnom toku. Postaje malo mutna i malo žućkasta, uljasta tečnost, koja se pri daljem isparavanju najzad stvrdnjava u žilavu, bistru, gumastu masu. Ali ako se uljasti kondenzacioni produktat pre stvrdnjavanja razblaži sa malo benzola i, podesno po dodavanju kakvog sikativa, stavi na kakvu podlogu, to se na vazduhu suši posle izvesnog vremena u bistru providnu tvrdnu prevlaku koja se ne može više zagrepsi noktom.

Primer 25. — 4,7 težinskih delova melama (Kalhbaum) (2/100 mola) se sa 20 zapreminskih delova mravlje kiseline i 8,5 zapreminskih delova 42,8% po zapremini alkoholnog formaldehid rastvora (=12/100 mola) kao i 1 zapreminski deo 50%-ne sumporne kiseline zagreva u uljanom kupatilu od 110°C, čime se alkohol najvećim delom isparava. Po približno 30 minuta se obrazuje skoro bistar rastvor kondenzacionog produkta, koji postaje brzo uljast i najzad želatinast.

Ako se obrazovani kondenzacioni rastvor, pre no što se želatiniše, izlije na staklo i pri 60°C drži u peći, to on najpre želatiniše i stvrdnjava se zatim u tvrd bistar film.

Ako se kondenzacioni rastvor pomeša sa alkoholom, vodom, rastvorima baza itd., to se obara beli amorfn produktat.

Ali ako se kondenzacioni rastvor na

primer razblaži sa mravljom kiselinom u toploti, to se dobijaju rastvori, koji se uvek prema stepenu razblaženosti mogu potpuno razblažiti vodom, ili razblaženi sa vodom proizvode opalnog izgleda do beličastih koloidalnih rastvora, iz kojih se dodavanjem soli ili neutralisanjem obara amorfni kondenzacioni produkt melama.

Primer 26. — 27,8 delova mlevenog melamina (0,3 mola), 52,8 delova acetaldehida (1,2 mola) i 200 zapreminskih delova alkohola 95%-nog se uz hladjenje na povratnom toku zagreva do ključanja. Posle $1\frac{3}{4}$ časa je sav melamin rastvoren. Rastvor se posle $\frac{3}{4}$ časa dalje održava u ključanju i zatim se hladi. Dobiveni rastvor je bistar. Pri isparavanju daje bistru krtu smolu.

Primer 27. — 25,2 delova mlevenog melamina (0,2 mola), i 63,6 delova benzaldehida (0,6 mola) se u kakvoj retorti sa vazduhom hlađenim dodatkom dovodi do ključanja tako, da reakciona voda može odilaziti. Posle $\frac{1}{2}$ časa je melamin rastvoren. Jedna iz rastvora izuzeta proba se u hladnoći stvrdnjava u krtu smolu, koja je rastvorljiva u benzilalkoholu. Reakciona masa se održava u ključanju još $\frac{1}{2}$ časa i zatim se hladi. Bistra smola je još uvek

rastvorljiva u benzilalkoholu.

Ako se umesto 63,6 delova benzaldehida upotrebi 127 delova, dakle dvostruka količina, to se dobija potpuno slična smola.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za spravljanje aldehid-kondenzacionih produkata, naznačen time, što se aldehid odnosno materije koje izdvajaju aldehide dovode do reakcije sa amino-triacinima odnosno njihovim derivatima.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kao aminotriacin upotrebljuje 2, 4, 6-triamino-1. 3. 5-triacin (melamin).

3.) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se kao aldehid upotrebljuju formaldehid ili njegovi polimeri.

4.) Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se upotrebljuju sredstva za kondenzovanje naročito kisele ili razne prirode.

5.) Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se uz dodavanje daljih supstanci, koje mogu sa aldehidima obrazovati kondenzacione produkte, proizvode mešovite smole.