

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠТИTU

KLASA 12 (5)



INDUSTRISKE SVOJINE

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14413

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Švajcarska.

Postupak za spravljanje kondenzacionih proizvoda iz aminotriacina, alkohola i aldehida.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 13629.

Prijava od 19. oktobra 1937.

Važi od 1. maja 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 19. oktobra 1936 (Švajcarska).

Najduže vreme trajanja do 30. aprila 1952.

U patentnom spisu Br. 13.629 je već izneto da se pri kondenzaciji aminotriacina sa aldehidima mogu upotrebiti alkoholi. Kao takvi tamo su pomenuti radi primera: etilalkohol, butilalkohol, glicerin, monoglycerinester kiseline lanenog ulja.

Pokazalo se da pri tome alkoholi mogu stupiti takođe u reakciju i da je ta reakcija sposobna za opštu upotrebu.

Naročito se ta reakcija ne može protezati samo na sve moguće nisko-molekulare alkohole ili njihove supsticione proizvode pored ostalog i na takve smolaste prirode, nego su toj reakciji pristupačni i viši alkoholi od C<sub>5</sub> na više a i njihovi derivati ukoliko oni najmanje sadrže jednu slobodnu OH-grupu. Pored viših alkohola odn. njihovih derivata mogu se istovremeno upotrebiti i niži alkoholi odn. njihovi dervati.

Na ovaj način uspeva spravljanje novih jedinjenja sa različitim svojstvima, koja se mogu primeniti u tehnici.

Kao aminotriaciini dolaze u obzir triaciini sa najmanje jednom amino-grupom sposobnom za reakciju. Osim toga tu se podrazumevaju takvi triaciini koji sadrže još dalje supstituante kao amino-, oksi-, halogen-, alkil-, aril-, arakil-, grupe ili heterociklične grupe pri čemu ove grupe sa svoje strane opet mogu biti supstituisane. Najvažniji zastupnik je 2.4.6-triamin-1.3.5-triacin (melamin). Kao dalji aminotriaciini mogu se navesti: 2-amino-1.3.5-

-triacin, 2-amino-4-oksi-6-klor-1.3.5-triacin, 2-amino-4-oksi-6-fenil-1.3.5-triacin, 2.4-diamino-1.3.5-triacin, 2.4-diamino-6-(p-oksifenil)-1.3.5-triacin, 2-metilamino-4-amino-6-hlor-1.3.5-triacin, 2.4-diamino-6-fenilamino-1.3.5-triacin, 2-amino-4.6-di-fenilamino-1.3.5-triacin, 2.4.6-trimetil-amino-1.3.5-triacin, 2.4.6-trifenilamino-1.3.5-triacin, 3-amino-1.2.4-fenitiazoksin. Zatim dolaze u obzir i proizvodi deamidiranja poliaminotriacina n. pr. melamina kao melam, melem, melon.

Kao tela, koja sadrže alkoholne grupe dolaze u obzir mono-ili poli-alkoholi sa alifatičnim, aromantičnim, hidroaromatičnim ili heterocikličkim radikalima. Zatim se tu podrazumevaju i takva jedinjenja, koja pored alkoholne grupe sadrže još i druge supstituente sposobne za reakciju kao n. pr. aldehid-, keto-, karboksil-, halogen- ili amino-grupe pri čemu mogu one grupe eventualno i sa svoje strane da budu supstituisane.

Od mono- i poli-alkohola od raznih napred pomenutih grupa mogu se navesti radi primera: etilalkohol, butilalkohol, elitbutanol, etilheksanol, laurilalkohol, cetilalkohol, stearilalkohol, alilalkohol, oleilalkohol, glikol, glicerin, manit-sabit, benzil-alkohol, terpineol, borneol, abietinol, furfurilalkohol, alkoholi vunine masti i t. d.

Od mono- i poli-alkohola, koji sadrže još i druge supstituente mogu se pomenuti radi primera: keto- i aldehid-alkoholi kao aldol, glikolaldehid, glicerinaldehid;

grupa ugljenih hidrata n. pr. glukoza, trščani šećer, triheksozan i njegovi polimeri kao dekstrin, skrob, arapska guma, tragant i t. d.; oksi-karbonske kiseline kao vinska kiselina, jabučna kiselina, ricinolna kiselina, šećerna kiselina li i njeni esteri i slično; halogen-alkil-alkoholi kao hloretil-alkohol, glikolchlorhidrin, glicerinhlorhidri, hloralhidrat; amino-alkoholi kao mono-, di- i tri- etanolamin i slično.

Zatim su od polialkohola značajni oni, kod kojih je jedan deo oksi-grupa pretvoren u eter ili ester. Ovde se mogu pomenući: glikolmono-etileter, glikolacetat, glicerin-monoetileter, glicerindietileter kao dietilin, zatim cikloheksanonglycerin ( $0\alpha$ ,  $0\beta$ -ciklo-heksiliden-glycerin) glicerin-monoli di-esteri n.pr. od zasićenih ili nezasićenih masnih kiselina. Mogu se upotrebiti takođe esterske smole sa slobodnim hidroksil-grupama tipa alkilnih smola n.pr. esteri glicerin-ftalne kiseline, — adipinske kiseline, ili sebacsinske kiseline koji sadrže još slobodne hidroksil-grupe.

Umesto samih jedinjenja, koja sadrže alkoholne grupe mogu se upotrebiti i takva jedinjenja, koja pri uslovima reakcije prelaze u jedinjenja sa alkoholnim hidroksil-grupama n.pr. acetali, esteri, keto-jedinjenja, koja se mogu enolizirati i t. d.

Od napred navedenih grupa naročito su preimjučstvena tela tipa ugljenih hidrata, koja sadrže oksi-grupe i to zbog njihove lake pristupačnosti u prirodi.

Kao aldehidi odn. kao jedinjenja, koja izdvajaju aldehid dolaze naročito u obzir formaldehid ili njegovi polimeri kao n.pr. paraformaldehid ili trioksimetilen; i-pak se mogu upotrebiti i drugi alifativni aldehidi kao n.pr. acetaldehid, krotonaldehid, akrolein, ili pak aromatični ili heterociklični aldehid kao n.pr. benzaldehid, furfrol i slično.

Reakcione komponente mogu se istovremeno ili proizvoljno redom dovesti u medjusobno uticanje. Može se takođe svaka pojedina komponenta stupanjski dodati. Prirodno je da se mogu upotrebiti i mešavine pojedinih komponenata.

Količinski odnosi komponenata mogu se kretati u širokim granicama.

I u pogledu ostalih uslova kondenzacija moguće su široke varijacije kao temperatura, rastvarači, razredjivači, dodaci za ubrzanje reakcije n.pr. kiseline, materije, koje izdvajaju kiseline, baze i t.d.

Kao rastvarači dolaze u obzir koliko voda toliko i organski rastvarači. Kao rastvorno sredstvo može se primeniti u višku jedinjenje, koje sadrži alkoholne grupe koje služe kao komponenta kondenzacije.

Reakcija se može izvesti i u zatvorenom sudu (autoklavu) čime je pored ostalog moguće da se temperatura reakcije uzme iznad tačke ključanja reakcionih komponenata odn. rastvarača.

Reakcija se može izvršiti i u odsutnosti rastvarača odn. razredjivača.

Svojstva kondenzacionih proizvoda prema ovom pronalasku različita su prema izboru polaznih materija a i prema uslovima reakcije. Pri tome se imaju pri ruci sredstva da se postignu proizvodi, koji se odlikuju bistrinom (bezbojnošću) a i odličnom postojanošću na svetlost i u toplosti pa i otpornošću naspram hemiskim uticajima. I rastvorljivost ovih proizvoda može se menjati u širokim granicama. Mogu se dobiti proizvodi, koji su rastvorljivi u vodi a drugi su rastvorljivi u organskim rastvaračima a treći se ne rastvaraju ni u kakvom uobičajenom rastvaraču. Ovi proizvodi imaju većinom smolastu prirodu, a mogu pripadati koliko tipu smole, koja postaje tvrda toliko tipu smole, koja ne postaje tvrda. U prvom slučaju mogu se proizvodi prevesti u tvrdo stanje po pravilu prema poznatim metodama kao n.pr. pomoću topote, katalizatora ili sličnog. Proizvodi, koji se ne stvrđuju mogu se eventualno prevesti u proizvode, koji se mogu stvrđnuti n.pr. dodavanjem još aldehida, naročito formaldehida ili sredstva koja izdaju aldehid.

Prema ovoj raznovrstnosti u svojstvima proizvoda vrlo je obimna i njihova primena.

Proizvodi, koji se brzo stvrđuju sami ili zajedno sa sredstvima za plastificiranje ili sa sredstvima za ispunjavanje kao što su vlaknasti materijali i t.d., daju mešavine, koje se mogu oblikovati u presi sa zagrevanjem. Ovako dobijeni presovani predmeti vrlo su dobro postojani u vodi i u toplosti i imaju dobra mehanička svojstva.

Proizvodi prema ovom pronalasku su zbog dobrih svojstava podesni uopšte kao sredstva za lepljenje (vezivanje) n.pr. za lepljenje drveta, hartije, tkanine, za izradu veštačkog drveta od vlaknastog materijala, veštačke plute, kita za četkice, za fiksiranje materija koje daju boju, i fiksiranje sredstava za suzbijanje štetnočina i sličnog na podlogama svake vrste.

Na sličan način mogu se impregnisati široke trake vlaknastog materijala pa potom u presi sa zagrevanjem sjediniti u homogena laminirana tela.

Još jedno veliko područje primene materija prema ovom pronalasku leži u tehnici lakova. Ovi se proizvodi mogu sami upotrebiti kao lakovi. Oni se mogu do-

dati i drugim lakovima kako bi se ovi napravili n.pr. tvrdji ili postojaniji u vodi. Važna je takođe zajednička upotreba sa uljima, koja se suše na vazduhu radi izrade premaza.

Proizvodi prema ovom pronalasku mogu se na podesan način i liti u oblikovane predmete. Pri tome nastaju eventualno tela bistra kao staklo, koja su postojana u vodi i koja imaju dobru mehaničku čvrstoću.

U tekstilnoj hemiji su materije prema ovom pronalasku sposobne za široku primenu n.pr. za apretiranje, davanje čvrstoće protiv gužvanja, za smanjivanje nabubravanja, kao sredstvo za zguščavanje ili sredstvo za ukrućivanje ili kao razmekšać, kao sredstvo za fiksiranje apretura protiv pranja, za izradu obojenih i oštampanih materijala.

Svojstva ovih proizvoda mogu se još modificirati time što se umesto upotrebe samih aminotriacina, tela, koja sadrže alkoholne grupe i aldehida izvede kondenzacija pri istovremenom ili naknadnom dodatku drugih tela, koja su u stanju da reagiraju sa amono-grupama, grupama alkohola ili grupama aldehida. Kao tkvi dodaci mogu se radi primera pomenuti amini, amidi kao anilin, urein, tiourein, sulfamid, zatim fenoli ili hloridi kiselina i mnogi drugi. Ovakav dodatak je n.pr. shodan kada se jedna od triju polaznih komponenta nalazi u višku. U ovom slučaju mogu nastati mešavine različitih kondenzacionih proizvoda.

Pri upotrebi aminotriacina, alkohola i aldehida koji pored amino-grupe odn. alkohol-grupe odn. aldehid-grupe sadrže još i druge grupe sposobne za reakciju kao halogen-, karboksil-, karbonil-, hidroksil-, amino-grupe i mnoge druge grupe, moguće je osim toga da se ove grupe potpuno ili delimično supstituišu drugim telima, sposobnim za reakciju kao hloridima ili anhridima kiselina, alkoholatima, solima karbonskih kiselina, aminima i amidima. Za ovu supstituciju su opet upotrebljive materije koje se same mogu još istovremeno ili naknadno supstituisati drugim materijama sposobnim za reakciju.

Zatim je moguće da se kondenzacioni proizvodi prema ovom pronalasku pomešaju odn. kondenzuju sa prirodnim ili veštačkim smolama. Osim toga se u svakom stadiumu kondenzacije mogu dodavati dalje supstance kao pigmenti, ispunjači, razmekšaći, sredstva za oduzimanje vode ili sredstva za odbijanje vode.

Ovaj je postupak objašnjen narednim primerima pri čemu se svi podaci o količinama odnose na težinske delove.

### Primer 1.

126 delova melamina (1 grammolekil), 214 delova 42%-nog alkoholnog formaldehida (3 grammolekila), 200 delova apsolutnog alkohola i 1 deo hlorovodonične kiseline (oko 0,01 grammolekil) zagreju jedan sat do ključanja. Nastali rastvor neutrališe se sa 1,3 dela 30%-ne natron-ske lužine, eventualno filtrira, još se tri sata održava u ključanju i potom ohladi. Nastaje bistri kondenzacioni rastvor koji kad se osuši ostavlja bistri lak. Ovaj se rastvor može upotrebiti kao lak sam ili zajedno sa drugim supstancama, koje obrazuju lak ili koje plastificiraju a koje su poznate u tehnici lakova.

Kada se jedna proba u ključaloj kupki a u vakuumu oko 10 mm osuši do konstantne težine, onda nastaje penušav proizvod, čija je težina za 19% veća nego što odgovara težini polaznih materija melamina i formaldehida. Uvezši u obzir obrazovanje nekoliko % reakcione vode, može se zaključiti da je u kondenzacionom proizvodu na 1 grammolekil melamina kondenzovan otprilike 1 grammolekil etilalkohola.

### Primer 2.

126 delova melamina (1 grammolekil) i 300 delova neutralnog 30%-nog rastvora formaldehida (3 grammolekila) zagreju se zajedno u ključaloj vodenoj kupki dok jedna proba razredena vodom ne da smolasti talog. Tada se kondenzacioni rastvor u vakuumu osuši pa se još jedan sat tretira u vakuumu pri 100°.

5 delova napred opisanog proizvoda tretiraju se sa 8 delova čistog benzilalkohola pri 130°. U kratko vreme nastaje bistri rastvor. Ali jedna proba daje pri hlađenju opet izdvojene materije. Posle nekoliko minuta estaje neka proba posle hlađenja bistra ali pri dodatku benzilalkohola daje ta proba talog. Ovaj rastvor razvija neprestano vodu i formaldehid. Posle pola sata je viskozitet znatno porastao. Neka proba daje se u hladnom stanju bistro razrediti sa proizvoljnim količinama benzilalkohola i sa ograničenim količinama benzola. Kada se ta proba u vakuumu otprilike od 0,07 mm Hg pri 100° osuši do konstantne težine onda se dobija proizvod bistar kao voda sa penušavom struktururom, čija je težina za 28% veća nego što odgovara primenjenoj količini kondenzacionog proizvoda melamin-formaldehid.

Kada se pri 130° još dalje kondenzuje

onda posle daljih  $\frac{3}{4}$  sata postaje kondenzat vrlo viskozan pa ima tendencu ka želatiniranju. Jedna proba ovog proizvoda osušena pri  $100^{\circ}$  u vakuumu do 0,04 mm Hg do konstantne težine i do praškovitog oblika ima povećanje težine od  $38\%$ . Prema tome na 1 grammolekil melamina kondenzovano je približno  $\frac{3}{4}$  grammolekil benzilalkohola u novom proizvodu.

### Primer 3.

126 delova melamina (1 grammolekil) rastvore se u 650 delova neutralnog  $30\%$ -nog rastvora formaldehida (6,5 grammolekila), koji je zagrejan na  $90^{\circ}$  pa se 5 minuta održava na  $90^{\circ}$  te se ohladi. Za vreme hladjenja a kada temperatura opadne na  $60^{\circ}$  doda se 600 delova alkohola pa se ohladi dalje. Izdvojena bela masa se otoči pa se ispere  $50\%$ -nim vodenastim alkoholom i osuši. Dobijeni proizvod sastoji se najvećim delom od heksametilomelamina  $\text{C}_3\text{N}_6$  ( $\text{CH}_2\text{OH})_6 \text{H}_2\text{O}$ .

100 tež. delova ovog proizvoda rastvore se u ključalim 200 vol. delova metanola uz dodatak od 5 vol. delova  $\frac{n}{1}$  metanolske razredene hlorovodonične kiseline. Ovaj se rastvor održava nekoliko sati u ključanju pa se potom ispari u vakuumu. Dobija se bistra smola, koja se može upotrebjavati kao lak ili kao dodatak za lakovе.

Utvrdjivanjem sadržine metoksila po Zeiselovoj metodi proizlazi da je u smoli u odnosu na 1 grammolekil melamina kondenzovano 3 grammolekil alkohola.

### Primer 4.

324 dela heksametilomelamina (1 grammolekil) spravljenog prema prvom stavu primera 3 tretiraju se mešanjem u rastvoru od 10 delova razredene hlorovodonične kiseline (0,1 grammolekil) 200 delova etilnog alkohola i 1400 delova etil-2-heksanola a u ključaloj vodenoj kupki. Posle 20 minuta nastaje rastvor, koji je malo mutan. Posle jednog sata se ohladi. Proizvod se sastoji od dva sloja. Najpre se destilacijom u vakuumu u ključaloj vodenoj kupki odvoje 500 delova pri čemu nastaje homogeni rastvor. Potom se, u slučaju potrebe filtrira i onda se u vakuumu izazove zgušnjavanje. Ovaj sirup je rastvorljiv u benzolu i benzinu i u drugim rastvaračima.

### Primer 5.

120 delova paraformaldehida (4 gram-

molekila) rastvore se na toploti u 1200 delova alilalkohola. Potom se doda 126 delova melamina (1 grammolekila). Mešavina se zagreje do ključanja. Posle malo minuta nastaje bistar rastvor. Ovaj se rastvor održava u ključanju za vreme od 4 sata pa onda se podvrgava isparavanju pri  $100^{\circ}$  najpre u vakuumu od 10 mm i potom u vakuumu oko 0,1 mm dok se ne izgbui svaki miris. Nastaje topljiva smola, koja je pri  $100^{\circ}$  gusto tečna a stvrdnjava se u hladnoći. Pri  $150^{\circ}$  postaje polako tvrda.

### Primer 6.

126 delova sitno samlevenog melamina (1 grammolekil), 450 delova  $40\%$ -nog alkoholnog rastvora formaldehida (6 grammolekila) i 1 deo hlorovodonične kiseline (0,01 grammolekila) zagrevaju se u ključaloj vodenoj kupki 10—15 minuta dok se sve ne rastvari. Tada se doda 100 delova cetilalkohola pa se tretira 1 do  $1\frac{1}{2}$  sata u ključaloj vodenoj kupki i onda se ohladi. Umesto cetilalkohola mogu se primeniti laurilalkohol, stearilalkohol, oleilalkohol, terpineol, alkoholi vunene masti, ricinusovo ulje, dietilester vinske kiseline, dietilin (glicerindietileter), glicerinmono-hlorhidrin, cikloheksanon-glycerin ( $0\alpha$ ,  $0\beta$  cikloheksiliden-glycerin) i drugi. U svim slučajevima nastaje bistar rastvor, koji pri hladjenju ili ostaje bistar ili postaje beo i gusto tečan do par ozan. Nezavisno od tog izgleda postaju svi proizvodi bistri kao staklo kada se rastvore u acetonu ili kada se ispari volatilni rastvarač.

### Primer 7.

126 delova melamina (1 grammolekili) kondenzuju se sa 300 delova  $30\%$ -nog neutralnog rastvora formaldehida (3 grammolekila) dok neka proba bistrog rastvora razredena vodom ne dadne smolasti talog. Potom se pomeša sa 100 delova glicerina pa se mešavina u ključaloj vodenoj kupki destiliše u vakuumu od 12 mm. U nutrašnja temperatura penje se polako do  $92^{\circ}$ . Destilacija vode je praktično prestala ali se proizvod ipak još 2 sata tretira u ključaloj vodenoj kupki a u vakuumu otprilike od 12 mm pa se još jedan sat tretira u vakuumu oko 3—4 mm. Bistra masa se izlije u kalupe pa se 20 sati otvrđnjava pri  $110^{\circ}$ . Nastaju liveni predmeti, koji su bistri, vrlo tvrdi i mehanički vrlo dobri.

Umesto glicerina mogu se upotrebiti i drugi alkoholi n. pr. glikol.

### Primer 8.

126 delova melamina (1 grammolekil) rastvore se u 200 delova 30%-nog neutralnog rastvora formaldehida (2 mola) u ključaloj vodenoj kupki i ostave se dotle dok neka ohladena proba pomešana sa podjednakom količinom vode ne dadne odmah smolasti talog. Potom se u vakuumu odvoje destilacijom 70 delova vode pa se masa pomeša zajedno sa 55 delova glicerina, 110 delova drvenog brašna i nekom materijom, koja daje boju, te se mesi na vrelim valjcima dok ne nastane kožasta materija. Ova se usitni. Dobijeni proizvod može se u presi sa zagrevanjem n. pr. pri 145° oblikovati za vreme od 3 minuta, pa daje dobre tvrde presovane predmete, koji posle ležanja od 24 sata u hladnoj vodi dobijaju povećanje težine od 1% i posle 10 minuta u ključaloj vodi dobijaju povećanje težine od 1,5%.

### Primer 9.

126 delova sitno samlevenog melamina (1 grammolekil), 450 delova 40%-nog alkoholnog rastvora formaldehida (6 mola), alkoholna hlorovodonična kiselina (0,01 grammolekila) tretiraju se u ključaloj vodenoj kupki dok se sve ne rastvori. Potom se ovaj rastvor pomeša sa 0,01 mola alkoholičnim Na OH (rastvor A).

a) Rastvor A pomeša se sa 372 dela monoglycerida ricinolne kiseline (1 grammolekil) i sa 200 delova absolutnog alkohola. Nastaje bistar rastvor, koji se održava 5 sati u ključanju. Kada se dobijeni proizvod izlije na neku podlogu pa osuši u peći, onda nastaje bistar mekani film.

b) 148 delova anhidrida ftalne kiseline (1 grammolekil) i 92 dela glicerina (1 grammolekil) održavaju se 22 sata na 160°. Nastaje smola sa brojem kiseline 70. Ova se smola sa rastvorom A zajedno sa 200 delova benzola i 200 delova absolutnog alkohola održava 5 sati u ključanju. Nastaje bistar rastvor, koji se može upotrebjavati kao lak.

c) 92 dela glicerina (1 grammolekil), 148 delova anhidrida ftalne kiseline i 200 delova aps. alkohola rastvore se u rastvoru A pa se dobijeni rastvor u tankom premazu tretira u peć i na ovaj se način dobita vrlo tvrdi lak.

### Primer 10.

146 delova adipinske kiseline (1 mol) i 101,2 dela glicerina (1,1 mol) najpre se

zagrevaju 1 sat na 155—160° pa onda se za 1½ sat polako zagreju na 230°. Kada se postigne granica geliranja i broj kiselosti 30,7 odmah se ohladi pa se raštvori u mešavini, koja ima po 100 delova aps. alkohola i benzola.

63 dela melamina (0,5 grammolekila) kuju se sa 225 delova 40%-nog alkoholnog rastvora formaldehida (3 grammolekila) dok ne nastane skoro bistar rastvor.

Oba se ova rastvora sastave i kuju 12 sati. Dobijeni rastvor osuši se na podlogama u sjajni bistri lak.

### Primer 11.

126 delova melamina (1 grammolekil), 126 delova manita i 500 delova 36%-tehničkog rastvora formaldehida kondenzuju se 1½ sat pri 70° pa se onda u vakuumu isparavaju do sušenja. Dobijeni proizvod se 6 minuta presuje u zagrevanoj presi pri 150° pa daje providne presovane predmete, kojima pri ležanju od 24 sata u hladnoj vodi poraste težina za 1% a pri tretiranju od 10 minuta u ključaloj vodi za 1,8%.

### Primer 12.

126 delova melamina (1 grammolekil), 126 delova trščanog šećera 600 delova neutralnog 30%-nog rastvora formaldehida (6 grammolekila) tretiraju se u ključaloj vodenoj kupki dok neka proba bistrog rastvora razredena vodom ne dadne pravi smolasti talog. Kondenzacioni rastvor se u vakuumu osuši do proizvoda penušave strukture, pa se usitni pa se dotle naknadno tretira pri 100° dok ne postigne sposobnost prelaženja, koja je povoljna za oblikovanje u zagrevanoj presi.

### Primer 13.

126 delova melamina (1 grammolekil) 126 delova triheksozana i 600 delova neutralnog 30%-nog rastvora formaldehida (6 grammolekila) tretiraju se 40 minuta u ključaloj vodenoj kupki. Tada se dobijeni kondenzacioni rastvor dovede u vakuumu do suvog stanja. Dobijeni proizvod rastvara se bistro u ograničenim količinama hladne vode.

100 delova tog proizvoda pomešaju se sa 6 delova amonsulfata pa onda se rastvore u 50 delova vode. Potom se time premažu furniri od kanadske brezovine od 2 mm debljine pa se na uobičajeni način izradi trislojna ploča šperovanog drveta ta-

ko, da se naslagani furniri za vreme od 10 minuta presuju pritiskom od najmanje 4 kg/cm<sup>2</sup> pri 100°. Na ovaj način nastaje slepljenje, koje je vrlo otporno u vodi i koje ima veliku črstoću.

#### Primer 14.

252 dela melamina (2 grammolekila) 400 delova tehničkog 30%-nog rastvora formaldehida (4 grammolekila) 370 delova trščanog šećera zagrevaju se 1/4 sata u vodenoj kupki. Neka proba razredena vodom daje smolasti talog. Potom se onaj kondenzacioni rastvor umesi sa 270 delova celuloze pa se osuši i samelje.

Kada se tako dobijeni prašak n. pr. 2 minuta presuje pri 175° onda nastaju presovani predmeti, koji pri ležanju od 24 sata u hladnoj vodi dobijaju porast težine od 4% pri tretiranju od 10 minuta u ključaloj vodi dobijaju porast težine od 2,2%.

#### Primer 15.

12,6 delova melamina (0,1 grammolekila), 60 delova glukoze (0,33 grammolekila), 160 delova vode i 10 delova razr. hlorovodonične kiseline n/1 (0,01 grammolekila) zagrevaju se 4 sata do ključanja. Nastaje mutan rastvor koji pri hlađenju daje tršave i zrnate taloge. Celokupna masa se pomeša sa 60 delova rastvora formaldehida 30%-nog (0,6 grammolekila) pa se ponovo zagreva 2 sata do ključanja. Pri tome nastaje vrlo bistar rastvor, koji se pri hlađenju stvrdne u bistru vrlo viskoznu masu. Sa vodom se ova masa može razrediti u rastvor, koji slabo apalescira. Dovadanjem lužina nastaje talog.

Ovaj se proizvod može primeniti n. pr. kao sredstvo za zgušnjavanje u raznim područjima industrije n. pr. u tekstilnoj hemiji.

#### Primer 16.

126 delova melamina (1 grammolekil), 131 deo paraformaldehida (44 grammolekila) rastvore se u 1250 delova rastopljenog hloralhidrata pa se održavaju oko 2 sata u ključanju dok rastvor ne postane gust. Potom se ovaj proizvod u ključaloj vodenoj kupki tretira u vakuumu oko 10 mm dok ne postane tvrd i pretvorljiv u prašak. Jedan deo dobijenog praška tretira se dalje pri 100° u vakuumu od 0,1 mm. Posle 10 sati praktično je prestao porast težine isto tako je skoro potpuno isčezao

miris na hloral. U odnosu na celokupnu količinu sastoji se konačni proizvod, koji je dobijen na ovakav način od 500 delova. Otuda ovaj proizvod sadrži hloralna otprilike u dvostrukoj količini melamina.

#### Primer 17.

126 delova sitno pulverisanog melamina (1 grammolekila), 450 delova 40%-nog alkoholnog rastvora formaldehida (6 grammolekila) i 0,01 grammolekila alkoholne hlorovodonične kiseline zagreju se u ključaloj vodenoj kupki dok se sve ne rastvori. Potom se doda 120 delova meina (2 grammolekila) pa se dalje tretira oko 1/2 sata u ključaloj vodenoj kupki. Dobijeni rastvor je u hladnoći gusto-tečan. On se može još razrediti alkoholom, pa se može upotrebiti kao lak.

#### Primer 18.

126 delova melamina (1 grammolekila), 180 delova paraformaldehida (6 grammolekila) i 660 delova glicerinhlorhidrina održavaju se 3 sata na 90°. Potom se dobijeni bistri rastvor pomeša sa 3000 delova vode pa se dobro izmeša. Odvaja se smola, koja sija kao svila. Potom se ova mešavina mešenjem hlađi ledom. Pri tome smola poprima gustu konzistenciju. Zaostala skoro bistra voda se odbija pa se smola radi daljeg ispiranja ponovno mesi sa 500 delova vode. Smola odvojena od vode za ispiranje suši se sad u vakuumu pri umerenoj temperaturi i onda se rastvori u 900 delova glikolmonometileteru. Ovako dobijeni bistri rastvor A sadrži oko 30% smole a sama smola oko 11% hlora. Dakle u smolu je na svaki grammolekil melamina ušlo više od 1 grammolekila glicerinhloridina.

1300 delova rastvora A (koji sadrži oko 1 grammolekil melamina) i 320 delova suve kalijumove soli linolne kiseline (1 grammolekil) rastvoreni u 320 delova glikolmonometiletera pomešaju se pa se zagreju do ključanja. Posle 2 1/2 sata je, kao što proizlazi iz količine izdvojenog kalijumhlorida, veći deo kalijumovog sapuna prešao u reakciju. Ova se mešavina održava 9 sati u ključanju. Posle ovog vremena reakcija je približno potpuna. Dobijeni bistri rastvor odvoji se od rastavljenog kalijumhlorida pa se može upotrebiti kao lak.

#### Primer 19.

202 dela 2,4 — diamino — 6 — feni lamino — 1,3,5. — triacina (1 grammole-

kil) i 318 delova benzaldehida (3 grammolekila) rastvore se u 250 delova ključalog butanola pa se  $\frac{1}{2}$  sata održavaju na 100°. Nastaje rastvor koji ostaje bistar pri hladnoći a koji se u peći stvrdne u tvrdi bistri lak.

## UPRAVA ZA ZAŠTITU

### Primer 20.

278 delova 2-amino-4,6-di-fenilamino-1,3,5-triacina (1 grammolekil) i 300 delova 40%-nog alkoholičnog rastvora formaldehida (4 grammolekila) i 300 delova apsolutnog alkohola održavaju se  $\frac{1}{2}$  sata u ključanju. Nastaje bistar rastvor, koji posle sušenja ostavlja bistar lak.

### Primer 21.

200 delova 2-amino-4-oksi-6-fenil-1,3,5-triacina (1 grammolekil) i 90 delova paraformaldehida (3 grammolekila) najpre se održavaju da oko 10 minuta ključaju u 600 delova glikola, dok ne nastane bistar rastvor pa se tretiraju još  $\frac{1}{2}$  sata pri 150°. Nastaje rastvor, koji ostaje bistar pri hladnoći.

### Primer 22.

163 dela 3-amino-1,2,4-fentriazoksina (phentriazoxina) (1 grammolekil), 300 delova 30%-nog rastvora formaldehida (3 grammolekila), 100 delova razr. hlorovodonične kiseline n/1 (0,1 grammolekila) i 1000 delova vode zagreju se zajedno u vodenoj kupki. Posle malo minuta obrazuju se u reakcionaloj mešavini smolaste grudvice. Sada se ova mešavina pri mešanju još  $\frac{1}{4}$  sata tretira u vodenoj kupki pa se ohladi. Pri tome se smola stvrdne, te se usitni, procedi, ispera i osuši.

1 deo ove smole sa 0,6 delova glikola rastvore se u 50 delova etil-2-butanola pri toploti. Pri hlađenju opet se taloži smola. Sada se ova mešavina za vreme 8 sati održava u ključanju. Posle ovog tretiranja ne-

staje talog. Rastvor je bistar pa posle isparivanja u hladnoći ostavlja obojenu bistru smolu koja je u hladnoći tvrda.

### Patentni zahtevi:

1) Postupak za spravljanje kondenzacionih proizvoda iz aminotriacina, alkohola i aldehida prema osnovnom patentu br. 13629 naznačen time, što se međusobno dovode u reakciju aminotriacini, aldehidi odn. jedinjenja, koja izdvajaju aldehid, i alkoholi prvenstveno alkoholi sa brojem ugljenika oko 5 ili više odn. derivati tih alkohola sa najmanje jednom slobodnom grupom hidroksila, pri tome se dovode do reakcije istovremeno ili proizvoljnim redom.

2) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se kao jedinjenja, koja sadrže alkoholne grupe upotrebljavaju monoalkoholi.

3) Postupak prema zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se kao jedinjenja, koja sadrže alkoholne grupe upotrebljavaju polialkoholi.

4) Postupak prema zahtevima 1—3, naznačen time, što se kao jedinjenja, koja sadrže alkoholne grupe upotrebljavaju ugljeni hidrati.

5) Postupak prema zahtevima 1—4, naznačen time, što se zajedno sa višim alkoholima odn. njihovim derivatima upotrebljavaju niži alkoholi odn. njihovi derivati.

6) Postupak prema zahtevima 1—5, naznačen time, što se upotrebljavaju aminotriacini, jedinjenja, koja sadrže alkoholne grupe i aldehidi, koji sadrže pored amino-grupa, alkohol-grupa i aldehid-grupa još i druge grupe sposobne za reakciju.

7) Postupak prema zahtevima 1—6, naznačen time, što se dodaju dalje supstance, koje mogu reagirati sa kondenzacionim proizvodima odn. sa njihovim komponentama.

8) Postupak prema zahtevima 1—7, naznačen time, što se reakcija vrši u prisustvu katalizatora.

### Primer 2.

Rastvor od 1 dela estradiola, 17-dihidroestriola i estriola.

Tako se 5, pr. polazeci od diester-a estradiola dolazi do jedinstvenih estradiol-17-monosterova. Na istopadu se od estriola-triestera dolazi do estriol-16, 17-diester-a. Dok parcijska isaponifikacija diestera androstadiola doveđe do mesavine, koje se često teško mogu razvojiti dobiti se obdigrađena reakcija prema ovom postupku na iznenadon mafin skroz jedinstveno pa se

