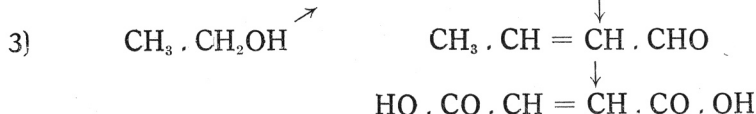
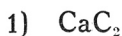


O dobivanju kolofonijsko-fumarnih smola

P. LUETIĆ i I. BRIHTA

U industriji lakova upotrebljavaju se u znatnoj mjeri kolofonijsko-maleinske smole. One nastaju prema tipu jedne dienreakcije po Dielsu i Alder-u. Razlog upotreba tih adukta leži u znatno višem talištu, koje se njima postizava, prema običnom kolofonijskom esteru s istim viševaljanim alkoholom, na pr. s glicerinom. Ovo povišenje tališta postizava se također i tretiranjem kolofonija s fenolformaldehidnim smolama raznog sastava i naknadnom esterifikacijom; maleinski adukti našli su upotrebu na mnogim područjima u industriji lakova, jer se pred fenolformaldehidom odlikuju prije svega svojom svijetlom bojom. Kolofonijsko-maleinske smole dolaze na tržište pod raznim nazivima. Kod nas su od prije rata poznate njemačke marke KM, Alresat i t. d. Problem polaznih sirovina u oba je slučaja međutim kritičan i to nas je u glavnom i potaklo, da se s tim problemom pozabavimo s obzirom na našu sirovinsku situaciju i perspektivu.

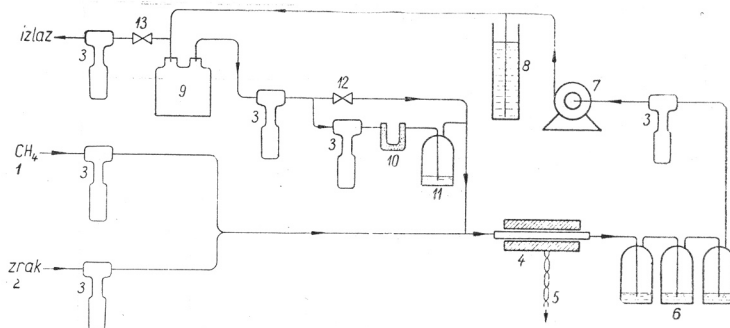
Snabdijevanje fenolom dosta je teško, nesamo kod nas nego u cijelom svijetu, budući da je ono vezano na derivate katrana (fenol odn. benzen), a benzena iz nafte ima tek vrlo malo na tržištu. Drugačije je s maleinskom kiselinom. Maleinska kiselina dobiva se doduše najvećim dijelom katalitičkom oksidacijom benzena, ali se upotrebljavaju i sirovine nearomatskog karaktera, kao na pr. krotonski aldehid u Njemačkoj (1), a zabilježeni su laboratorijski radovi o njegovom dobivanju oksidacijom furfurola (2). Prema sadanjoj praksi u S.D.A. dobiva se (3) 35 do 40% maleinskog anhidrida kao nusprodukt kod dobivanja ftalnog anhidrida, 35 do 40% oksidacijom benzena, a 20% oksidacijom butena. Sve te sirovine nisu međutim podesne za našu zemlju. Krotonski aldehid bi bio pogodna sirovina, ali treba uzeti u obzir, da je iskorištenje kod oksidacije prema (1) svega 50%. Kao sirovine za krotonaldehid došle bi za našu zemlju u obzir 1) kalcijev karbid, 2) metan i 3) etanol



Najlakše ostvariv put bio bi onaj, koji polazi iz etanola, jer tu ne bismo trebali velikih instalacija, koje su potrebne za hidrataciju acetilena preko 1) i 2). Krakovanje, odnosno selektivna oksidacija metana u acetilen, ma kako sirovinski izgledala privlačiva, ne dolazi uslijed svoje teškoće zasada još za nas u obzir.

Uzmemo li ugljikohidrate kao bazu za dobivanje maleinske kiseline odn. anhidrida, onda iz 100 dijelova polazne sirovine ne možemo prema sadanjem stanju tehnike očekivati iskorištenje veće od 20 dijelova. Radi toga se nameće rješenje kao ekonomičnije ono, koje upotrebljava stereozomernu fumaru kiselinu namjesto maleinske. Ova se dobiva prema novijim postupcima vrenjem iz glukoze, pomoću nekih plijesni (na pr. *Rhizopus nigricans*), kod čega se navode iskorištenja i do 50⁰/₀.

Osim toga dolazimo iz škroba u svega dvije faze (preko glukoze) do fumarne kiseline, dok do maleinske kiseline trebamo bilo kojim postupkom 5 do 6 faza. Mogućnost razmjerno jednostavne, t. j. bez izvanrednih tehničkih poteškoće izvedive proizvodnje fumarne kiseline mikrobiološkim procesom. potaklo nas je na studij pitanja, da li i kako se maleinska kiselina kod proizvodnje kolofonijsko-maleinskih smola može zamijeniti fumarom kiselinom.



Literatura o kolofonijsko-fumarnim smolama vrlo je oskudna. U Scheiberovom poznatom djelu o umjetnim smolama (4) navodi se samo jedan patent (5), prema kojemu se za dobivanje adukata s kolofonijem osim maleinske kiseline mogu upotrijebiti i druge kiseline, ako pokazuju grupaciju $OC \cdot C = C \cdot CO$; među tima se spominje i fumarua kiselina. U kasnijoj literaturi nismo našli više spomena o kolofonijsko-fumarnim aduktima. Budući da fumarua kiselina sve do nedavna nije bila industrijski proizvađana, razumljivo je, da je i interes za njene adukte bio neznatan. U posljednje vrijeme se mikrobiološkim putem dobivena fumarua kiselina nalazi na tržištu i prodaje se uz istu cijenu kao i maleinska. Pristupačnost fumarne kiseline iz sirovina, koje priroda godišnje obnavlja (ugljikohidrati), davat će sigurno njenoj upotrebi stalan impuls.

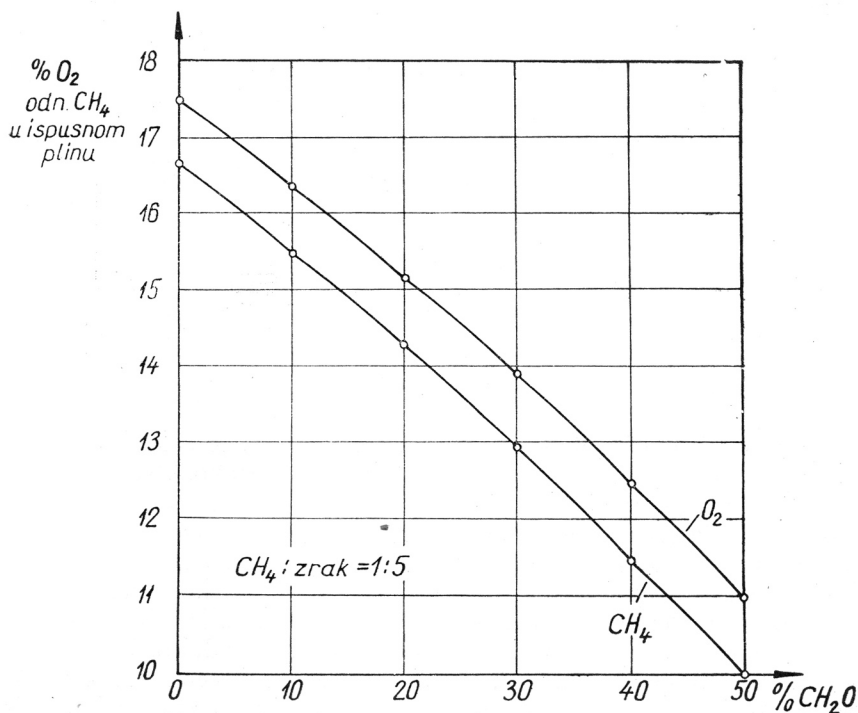
Kod niže navedenih pokusa služili smo se s fumarom kiselinom dobivenom oksidacijom furfurola pomoću vodene otopine kalijeva klorata u prisutnosti vanadijskog pentoksida kao katalizatora (6), budući da još nismo imali dovoljne količine te kiseline pripravljene mikrobiološkim putem.

Adukte smo pripravili na dva načina.

1) Pripravljen je bio glicerinski ester fumarne kiseline azeotropskim odstranjivanjem vode ksilolom, u prisutnosti male količine sumporne kiseline kao katalizatora, 90 dijelova kolofonija s 10 dijelova ovako dobi-

venog glicerinskog estera fumarne kiseline grijano je uz miješanje 90 minuta na 200—220°C, zatim je nastali adukt esterificiran kod 220—230°C glicerinom. Kiselinski broj dobivene smole bio je 20, a talište (u kapilari) 110—115°. Produkt je bio praktički potpuno topiv u benzinu. Za usporedbu navodimo, da od tvrtke Albert, Wiesbaden, proizvedeni Alresat 313C ima talište 95—105°, a 201C talište 110—120°C. Čim je veći procenat fumarne odn. maleinske kiseline u gotovom aduktu, tim je talište više, ali je zato i topivost u alifatskim ugljikovodicima slabija.

2) 270 g kolofonija i 70 g fumarne kiseline grijano je 1,5 h na 150 do 160°. Dobiven je produkt s talištem 125—127°, koji je esterificiran s kolofonijem i dobiven ester tališta 140—146°. Ovaj produkt, s tako visokim sadržajem fumarne kiseline, nije više bio topiv u benzinu; njegovim gija-



njem sa 100 g kolofonija kroz 1 h kod 200—220° i naknadnim esterificiranjem s glicerinom dobiven je produkt tališta 110—115°, topiv u benzinu.

Obje metode dovode dakle do istog cilja, ali je druga metoda očito jednostavnija.

Kolofonij se dakle može pretvoriti u kvalitetnu smolu visokog tališta stvaranjem adukta s fumarnom kiselinom i naknadnim esterificiranjem s viševaljanim "alkalnim" kolofonijem.

LITERATURA

1. BIOS, Final Report No. 1650.
2. E. R. Nielsen, *Ind. Eng. Chem.*, **41** (1949) 365.
3. L. F. Marek, *Ind. Eng. Chem.*, **43** (1951) 1990.
4. J. Scheiber, *Chemie und Technologie der künstlichen Harze*, Stuttgart 1943.
5. I. G. Farben, *Franc. Pat.* 711.924 (*Chem. Centr.*, **1932**, I, 144).
6. *Organic Synthesis*, *Coll. Vol. II*, str. 302.

ABSTRACT

The preparation of rosin-fumaric resin

by

I. BRIHTA and P. LUETIĆ

In view of the very few notices about the interchangeability of maleic anhydride by fumaric acid in resins made by the interaction of rosin with maleic anhydride and subsequent esterification, experiments were made to establish the practical feasibility of such an interchange. The most practical procedure found was to let react rosin with fumaric acid at about 160° C for several hours and to esterify the adduct with a polyvalent alcohol (e. g. glycerol.) The melting point of the products obtained increases with an increase of the amount of fumaric acid which reacted. The m. p. of the esterified products were 110—115°C to 140—146°C if the content of fumaric acid was 10 to 25%. The solubility of the adducts in aliphatic hydrocarbons decreases with an increase of the percentage of fumaric acid in the final product.

INSTITUTE OF INDUSTRIAL RESEARCH
ZAGREB, CROATIA

[Received, December 24, 1951]