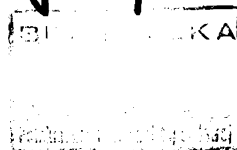


Warszawa, 30 kwietnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 089 9/10 2



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22835.

Kl. 12 o, 17/05.

Wilhelm Kraus
(Wiedeń, Austria).

**Sposób wytwarzania nieutwardzalnych związków z aldehydu mrówkowego,
mocznika i heksametylenotetraminy.**

Zgłoszono 17 maja 1934 r.
Udzielono 22 lutego 1936 r.
Pierwszeństwo: 18 maja 1933 r. (Niemcy).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest wytwarzanie produktów kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym, które czy to podczas dłuższego leżenia, czy też podczas długiego ogrzewania pozostają zupełnie rozpuszczalne w wodzie albo dają z wodą żele, topiące się na gorąco zpowrotem podobnie, jak klej zwierzęcy. Oba rodzaje związków dają się suszyć, nie tracą przytem zdolności ponownego rozpuszczania się w wodzie lub wytwarzania żelu.

Zasadniczym warunkiem powstawania związków o wymienionych właściwościach jest zachowanie pewnego stosunku ilościowego między heksametylenotetraminą a

mocznikiem. Stosunek ten można zmieniać zaledwie w wąskich granicach, a jeśli je przekroczy się, to otrzymuje się związki już nierozpuszczalne i utwardzalne.

Jeśli pracować z kwaśnymi środkami katalitycznymi, to począwszy od stosunku 1 mola heksametylenotetraminy na 6 moli mocznika otrzymuje się związki, niedające się już przeprowadzić do roztworu. Przy stosunku 1 mola heksametylenotetraminy na 7 moli mocznika po dłuższem traktowaniu na gorąco otrzymuje się związki twardniejące, które w gorącej wodzie ani nie pęcznieją już, ani nie miękną. Jeśli usunąć kwaśne środki katalityczne, to gra-

nice te nieco się przesuwają, w każdym razie jednak przy stosunku 1 mola heksametylenotetraminy na 10 moli mocznika podczas dłuższej obróbki na gorąco powstają związki nieutwardzalne, niedające się jednak przeprowadzić do roztworu w gorącej wodzie. Zamiast stosować gotową heksametylenotetraminę można ją wytwarzać w roztworze z amoniaku i aldehydu mrówkowego.

Na rodzaj powstających związków w granicach, podanych powyżej, wpływa również stosunek między ilością mocznika a ilością aldehydu mrówkowego. Przy użyciu małych ilości aldehydu mrówkowego, około 1,0 mola mocznika na 1,0 mola aldehydu mrówkowego, aż do stosunku 1,0 mola mocznika na 1,5 mola aldehydu mrówkowego, oraz przy użyciu kwaśnych środków katalitycznych powstają związki, zachowujące rozpuszczalność, lecz nieposiadające zdolności wytwarzania żelu, a jeśli stosunek ten przekroczy się wzwyż na korzyść aldehydu mrówkowego, to powstają żele odwracalne.

Decydującym warunkiem pracy jest stężenie jonów wodorowych w wyjściowym aldehydzie mrówkowym. Okazało się, że minimalnem stężeniem jonów wodorowych jest takie, które odpowiada $p_H = 3,0$. Podczas gdy przy użyciu kwaśnych środków katalitycznych w dotychczas opisywanych warunkach reakcji nie zauważono powstawania żelów odwracalnych, to przez nastawienie stężenia jonów wodorowych udaje się zmienić właściwości powstających żelów i roztworów. Przez powiększenie stężenia jonów wodorowych można z łatwością podwyższać punkt mięknienia żelów i lepkość roztworów.

Przez dodawanie innych materiałów można wywierać znaczny wpływ na rodzaj żelu. Materiałami dodatkowymi mogą być albo związki, reagujące z aldehydem mrówkowym, jak tiomocznik, fenol, uretan, acetamid i t. d., albo też materiały wysoko-

cząsteczkowe, jak skrobia, guma arabska, klej zwierzęcy, tragant i podobne. Pierwszy rodzaj materiałów dodatkowych powoduje przeważnie wzmożenie wytwarzania żelu.

Również i temperatura pracy odgrywa pewną rolę. Podczas gdy w niskich temperaturach nawet przy najwyższej zawartości heksametylenotetraminy powstają zawsze zupełnie bezbarwne związki, to w temperaturach wrzenia i z dodatkiem kwaśnego środka katalitycznego, począwszy od 1 mola heksametylenotetraminy na 4 mole mocznika, powstają związki, zabarwione na żółto. Niskie temperatury sprzyjają wytwarzaniu żelu.

Przy obniżeniu ilości aldehydu mrówkowego poniżej wartości stosunku 1 mola mocznika na 1 mol aldehydu mrówkowego można zmniejszyć ilość heksametylenotetraminy, potrzebną na 1 mol mocznika. Kondensując np. 1 mol mocznika z 0,5 mola aldehydu mrówkowego, można, zachowując nieutwardzalny charakter produktu końcowego, obniżyć ilość heksametylenotetraminy do $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{60}$ mola na 1 mol mocznika.

Na podstawie doświadczeń praktycznych możliwem się stało całkowite odtworzenie koloidalnych właściwości licznych produktów naturalnych. Sposobem według wynalazku można otrzymywać produkty o właściwościach gumy arabskiej, kleju zwierzęcego, agar-agaru i t. d. W wielu przypadkach te syntetycznie wytworzone produkty są lepsze od produktów naturalnych. Wiadomo, że siła klejąca kleju zwierzęcego obniża się ze wzrostem czasu ogrzewania, ponieważ aminokwasowe wiązanie tych produktów naturalnych łatwo ulega hydrolizie, natomiast metylenowe wiązanie produktów syntetycznych wykazuje prawie nieograniczoną trwałość.

Z pośród ciał naturalnych, wytwarzających żele, agar-agar zajmuje miejsce specjalne, ponieważ jego żele wykazują

szczególnie wysoki punkt mięknięcia między 40° a 45°C. W przeciwieństwie do tego, sposobem niniejszym można wytwarzać syntetyczne produkty odwracalne, posiadające punkt mięknięcia od 60° do 75°. W związku z tem można wytwarzać żele, twardniejące albo bardzo szybko, albo bardzo wolno, co w pewnych okolicznościach można racjonalnie wyzyskać w różnych procesach.

Wydajność tych żelów syntetycznych można zmieniać dowolnie. Można wytwarzać takie żele, które żelatynują się już w roztworze mocno rozcieńczonym albo dopiero w znacznym stężeniu.

Wreszcie można wytwarzać również produkty rozpuszczalne o bardzo dużej lub bardzo małej lepkości, co w pewnych okolicznościach może mieć decydujące znaczenie do celów klejenia lub apretury.

Inną zaletą tych produktów syntetycznych w porównaniu z produktami naturalnymi jest to, że można je otrzymywać zupełnie bezbarwne, zwłaszcza jeśli się unika zbyt wysokich temperatur podczas kondensacji.

Czasem może być korzystne kondensowanie mocznika z innymi substancjami, reagującymi z aldehydem mrówkowym, jak tiomocznikiem, fenolem, acetamidem, aniliną i t. d. Przeważnie zapomocą takiego dodatku osiąga się ułatwione wytwarzanie żelu. W wielu przypadkach, jak przy użyciu tiomocznika, należy dawkować bardzo ostrożnie, ponieważ przy takimże dodatku procentowym w warunkach, w których sam mocznik daje jeszcze żele odwracalne, tiomocznik tworzy już żele nieodwracalne.

W pewnych przypadkach dobrze jest zubożyć częściowo lub całkowicie produkty kondensacji po osiągnięciu żądanego stanu, jeśli np. przedmioty, przeznaczone do zapreturowania lub sklejenia, nie znoszą reakcji kwaśnej.

Wytworzone produkty galaretowate można po skondensowaniu ich tak długo

jeszcze utrzymywać w temperaturze 70° — 90°C, aż dadzą się one dobrze rozdrabniać na zimno.

Ogrzewanie, zależnie od grubości warstwy, wymaga jednej lub kilku godzin. Może być korzystne wprowadzenie do handlu produktów galaretowatych w postaci proszku z małą zawartością wody lub zupełnie bez wody, ponieważ z takich proszków po zmieszaniu z żądanymi ilościami wody przez ogrzanie na łaźni wodnej można w ciągu paru minut otrzymywać roztwory, zdatne do użytku. Można jednak również produktom galaretowatym nadać inną postać, np. kostek, tabliczek, kulek i t. d. Rozpuszczanie takich grubszych bryłek wymaga dłuższego pęcznienia.

Chcąc wprowadzić do handlu produkty możliwie bezwodne, można produkty wysuszyć w temperaturze 70° — 90°. Suszenie następuje szybciej, jeśli je uskuteczniać w obecności strumienia ciepłego powietrza albo w próżni.

Ogrzewanie galaret z wodą w celu wytworzenia roztworów uskutecznia się najlepiej na łaźni wodnej. Przy ogrzewaniu bezpośrednio płomieniem lub zapomocą nieodpowiednich urządzeń następuje częściowe przegrzanie cieczy bardzo lepkich, powodujące niepożądany rozkład.

Galaretowate roztwory według wynalazku można w praktyce stapiać dowolnie często bez szkodliwego wpływu na ich zdolności klejenia.

Zależnie od właściwości można te produkty stosować do najrozmaitszych celów. Produkty, zachowujące rozpuszczalność, można stosować do klejenia papieru, papy, w przemyśle włókienniczym, np. do namydlenia i apreturowania wszelkiego rodzaju tkanin, jako koloid ochronny, np. do środków, przeznaczonych do ochrony roślin, jako środek rozpraszający do wytwarzania emulsyj lub zawiesin i t. d. Galaretowate masy można stosować do klejenia drewna, do łączenia szyb szklanych w celu wytwa-

rzania szkielec nietłukących się. Kawałki drewna, klejone temi produktami syntetycznymi, wykazują doskonałą spoistość w miejscach sklejenia, nie można ich bowiem rozerwać w tych miejscach. Tak połączone i wysuszone szyby wykazują doskonałą odporność na działanie światła, zupełną bezbarwność i przezroczystość oraz dużą odporność na stłuczenie.

Przykład I. Z 227 części wagowych 25%-owego roztworu (wagowo) amoniaku i 410 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego wytwarza się 0,833 mole heksametylenotetraminy. Po skończonej bardzo egzotermicznej reakcji miesza się roztwór ze 150 częściami wagowymi mocznika i 265 częściami wagowymi 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego oraz 2,5 części wagowych kwasu szczawiowego, rozpuszczonego w aldehydzie mrówkowym. Roztwór zagęszcza się w temperaturze wrzenia, stale mieszając w otwartym naczyniu, aż do otrzymania 465 części wagowych. Po ostudzeniu otrzymuje się pastowatą masę, białawo-mętną, dającą się smarować, w każdym stosunku rozpuszczalną w wodzie. Masa ta nie traci swej rozpuszczalności nawet przy dalszym ogrzewaniu, ani też przy bardzo długim leżeniu. Stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem wynosi 1 mol : 3 mole. Stosunek między mocznikiem a aldehydem mrówkowym jest 1 mol : 1,3 mola. Masa ta jest odpowiednia do klejenia i apreturowania.

Przykład II. Ze 136 części wagowych 25%-owego (wagowo) amoniaku i 245 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego wytwarza się $\frac{1}{2}$ mola heksametylenotetraminy. Po skończonej reakcji egzotermicznej wprowadza się do roztworu 150 części wagowych mocznika i 267 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, zawierającego w roztworze 2,5 części wagowych kwasu szczawiowego, i zagęszcza się roztwór do 420 części wagowych.

Powstaje gęsto-lepka niezabarwiona, słabo mętna ciecz, którą można stosować, jak w przykładzie I. Stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem wynosi 1 mol : 5 moli. Stosunek między mocznikiem a aldehydem mrówkowym wynosi 1 mol : 1,3 mola.

Przykład III. 60 części wagowych mocznika, 28 części wagowych heksametylenotetraminy, 1,5 części wagowych kwasu szczawiowego i 122 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego ogrzewa się w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną. Po ostygnięciu powstaje słabo żółto zabarwiona, bardzo lepka masa, dająca się smarować i trwale zachowująca swą rozpuszczalność. Stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem wynosi 1 mol : 5 moli, stosunek między mocznikiem a aldehydem mrówkowym wynosi 1 : 1,5.

Przykład IV. 60 części wagowych mocznika, 47 części wagowych heksametylenotetraminy i 130 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego bez katalizatora ogrzewa się w ciągu 2 i pół godzin w temperaturze 60° — 70°C. Powstaje bardzo rzadka lepka ciecz, wydzielająca białawy osad. Jeśli kondensację poprowadzi się w obecności kwaśnego katalizatora w temperaturze 60°C, to w przeciwieństwie do rzadko-lepkiego produktu o złej jakości, opisanego w przykładzie VII, otrzymuje się odwracalne żele. Stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem wynosi 1 mol : 3 mole, stosunek między mocznikiem a aldehydem mrówkowym wynosi 1 mol : 1,6 mola.

Przykład V. 90 części wagowych mocznika, 70 części wagowych heksametylenotetraminy i 245 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, zawierającego w roztworze 3 części wagowe kwasu szczawiowego, gotuje się w ciągu 2½ godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ostudzeniu powstaje żółto zabarwiony żel łatwo-topliwy. Stosunek między heksametyleno-

tetraminą a mocznikiem wynosi 1 mol : 3 moli, stosunek między mocznikiem a aldehydem mrówkowym wynosi 1 mol : 2 mole.

Przykład VI. 60 części wagowych mocznika, 28 części wagowych heksametylenotetraminy i 138 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, zawierającego w roztworze 2 części wagowe kwasu szczawiowego, ogrzewa się w ciągu $1\frac{3}{4}$ godz w temperaturze 60° — 70°C . Powstaje zupełnie bezbarwny, łatwotopliwy żel, nadający się doskonale do klejenia drzewa i łączenia płyt szklanych. Stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem wynosi 1 mol : 5 moli, a stosunek między mocznikiem i aldehydem mrówkowym wynosi 1 mol : 1,7 mola. Produkt ten bez zmiany jego właściwości można suszyć z ogrzewaniem lub bez ogrzewania w temperaturach 70° — 90°C , najlepiej jednakże przez przedmuchiwanie ponad nim ciepłego powietrza, po uprzednim rozdrobnieniu.

Przykład VII. 60 części wagowych mocznika, 47 części wagowych heksametylenotetraminy i 130 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, zawierającego w roztworze 4 części wagowe kwasu szczawiowego, ogrzewa się w ciągu $2\frac{1}{2}$ godzin do 60°C . Powstaje zupełnie bezbarwny, szybko krzepnący i stale odwracalnie zpowrotem topliwy żel, odpowiedni do klejenia drzewa i łączenia płyt szklanych. Otrzymana masa różni się bardzo korzystnie od masy, opisanej w przykładzie IV, co należy przypisać działaniu kwaśnego katalizatora. Stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem i między mocznikiem a aldehydem mrówkowym jest przytem taki sam, jak w przykładzie IV. Produkty nie tracą rozpuszczalności, dają się suszyć na ciepło lub bez doprowadzania ciepła.

Przykład VIII. 30 części wagowych mocznika, 70 części wagowych heksametylenotetraminy i 8 części wagowych kwasu

szczawiowego, rozpuszczonego w 72 częściach 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, ogrzewa się w ciągu $2\frac{3}{4}$ godz do 60° — 70° . Po ostudzeniu tworzy się zupełnie bezbarwny, stale odwracalnie topliwy żel, który podczas suszenia mętnieje wskutek wydzielania osadu krystalicznego. Produkt można suszyć na ciepło lub bez doprowadzania ciepła, przyczem nie traci on swej rozpuszczalności. Stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem wynosi 1 mol : 1 mol, a stosunek między mocznikiem i aldehydem mrówkowym wynosi 1 : 1,8 mola.

Przykład IX. 120 części wagowych mocznika, 56 części wagowych heksametylenotetraminy i 5 części wagowych kwasu szczawiowego, rozpuszczonego w 350 częściach 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, ogrzewa się w ciągu 3 godzin do 60° — 70°C . Masę w zwartej warstwie dopóty trzyma się w suszarce w temperaturach 70° — 90°C , aż powstanie żel, odporny na działanie ciepła. Po ostygnięciu rozdrabnia się masę w odpowiednich maszynach na proszek. W tej postaci można ją wprowadzić do handlu. Zawiera ona jeszcze nieco związanej wody, od której można ją uwolnić ewentualnie przez traktowanie ciepłym powietrzem. Tak otrzymany proszek rozrabia się z 200 częściami wody i ogrzewa na łaźni wodnej. W ciągu kilku minut otrzymuje się rzadko-lepką ciecz, która bardzo powoli krzepnie na żel, gdyż ilości aldehydu mrówkowego nie wystarczają do otrzymania szybko krzepnących galaret. Stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem wynosi 1 : 5 moli, a stosunek między mocznikiem a aldehydem mrówkowym wynosi 1 : 1,55 mola.

Przykład X. 60 części wagowych mocznika (1 mol), 20 części wagowych heksametylenotetraminy ($\frac{1}{7}$ mola) i 130 części 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego (1,6 mola), zawierającego w roz-

tworze 1,5 części wagowych kwasu szczawiowego, ogrzewa się w ciągu godziny w temperaturze 60° — 70°C. Roztwór wykazuje najpierw odczyn alkaliczny, a po pewnym czasie ogrzewania staje się kwaśny, co dowodzi, że heksametylenotetramina weszła w skład skondensowanej cząsteczki. Do kwaśnego roztworu dodaje się 5 części wagowych heksametylenotetraminy; po ogrzewaniu przez pewien czas roztwór staje się znowu kwaśny, poczem jeszcze raz dodaje się 6 części wagowych heksametylenotetraminy, ogrzewa przez czas krótki, aż do reakcji kwaśnej. Masa, potraktowana jak w przykładzie IX, stopiona z 10 częściami wagowymi wody, daje doskonały żel odwracalny, odpowiedni do klejenia drewna i szkła. Po dodaniu całej ilości heksametylenotetraminy stosunek między heksametylenotetraminą a mocznikiem wynosi 1 : 4 mole.

Przykład XI. 60 części wagowych mocznika (1 mol), 28 części wagowych heksametylenotetraminy ($\frac{1}{5}$ mola) i 2 części wagowe kwasu szczawiowego, rozpuszczonego w 146 częściach wagowych 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego (1,8 mola), traktuje się tak samo, jak w przykładzie IX. Ze 130 — 150 częściami wagowymi wody powstaje szybko krzepnący żel o dużej wydajności. Ogrzany roztwór krzepnie już w 56° zpowrotem na żel odwracalny, co stanowi już znaczne podwyższenie temperatury krzepnięcia w porównaniu z żelem agar-agarowym.

Przykład XII. 60 części wagowych mocznika (1 mol), 28 części wagowych heksametylenotetraminy ($\frac{1}{5}$ mola), 9,4 części wagowych fenolu ($\frac{1}{10}$ mola) i 135 części wagowych 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego (1,65 mola), zawierającego w roztworze 4 części wagowe kwasu szczawiowego, ogrzewa się przez $1\frac{3}{4}$ godziny do 60° — 70°C. Powstaje nadzwyczaj szybko krzepnący żel, który pomimo znacznego rozcieńczenia równą objętością

wody roztworu, ogrzanego do 90°C, już w temperaturze 65° krzepnie na żel odwracalny.

Przykład XIII. 60 części wagowych mocznika (1 mol), 28 części wagowych heksametylenotetraminy ($\frac{1}{5}$ mola), 8,8 części wagowych uretanu ($\frac{1}{10}$ mola) i 3 części wagowe kwasu szczawiowego, rozpuszczonego w 134 częściach wagowych 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, dają przy takiej samej obróbce, jak w przykładzie IX, żeło dobre do użytku $\frac{1}{10}$ mola uretanu można również zastąpić $\frac{1}{10}$ mola acetamidu, formamidu albo oksamidu.

Jeśli w mieszaninie z mocznikiem stosować tiomocznik, to dodatek $\frac{1}{10}$ mola tiomocznika na 1 mol mocznika w obecności kwaśnych środków katalitycznych prowadzi już do żelów, niedających się odwracać. Wskutek tego też ilość tę należy obniżyć wtedy do $\frac{1}{20}$ mola.

Przykład XIV. 60 części wagowych mocznika, 28 części wagowych heksametylenotetraminy, 1,5 części wagowych kwasu szczawiowego, rozpuszczonego w 120 częściach wagowych 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, i 9 części wagowych gumy arabskiej traktuje się, jak w przykładzie IX, otrzymując podobne żeło.

Przykład XV. 60 części wagowych mocznika, 28 części wagowych heksametylenotetraminy, 1,5 części wagowych kwasu szczawiowego, rozpuszczonego w 134 częściach wagowych 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, i 6 części wagowych mączki skrobiowej, traktuje się tak samo, jak w przykładzie IX. Ogrzewanie w suszarce należy prowadzić przez czas nieco dłuższy, aż otrzyma się produkt, dający się obrabiać na zimno. Ze 100 częściami wagowymi wody otrzymuje się żeło, nadające się do klejenia drewna.

Przykład XVI. 60 części wagowych mocznika, 28 części wagowych heksametylenotetraminy, 1,5 części wagowych kwasu

szczawiowego, rozpuszczonego w 112 częściach wagowych 37%-owego (wagowo) aldehydu mrówkowego, i 3 części wagowe kleju zwierzęcego obrabia się w taki sam sposób, jak w przykładzie X, z podobnym wynikiem.

Przykład XVII. 450 części wagowych mocznika ($7\frac{1}{2}$ mola) 190 części wagowych tiomocznika ($2\frac{1}{2}$ mola) i 94 części wagowych heksametylenotetraminy ($\frac{2}{3}$ mola) rozpuszcza się w 500 częściach wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego (5 moli), następnie dodaje się 4 części wagowe kwasu szczawiowego i kondensuje w ciągu kilku godzin w temperaturze 60° — 70°C . W ciągu tego czasu dobrze jest oddestylować nieco wody. Otrzymuje się przezroczysty syrop, całkowicie rozpuszczalny w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nieutwardzalnych związków z aldehydu mrówkowego, mocznika i heksametylenotetraminy, znamienny tem, że wprowadza się w reakcję mocznik względnie mocznik, zmieszany z innymi związkami, reagującymi z aldehydem mrówkowym, aldehyd mrówkowy i heksametylenotetraminę, przy użyciu kwaśnych środków katalitycznych lub bez nich, w takich stosunkach ilościowych, żeby na 1 mol heksametylenotetraminy przypadało nie więcej niż 10 moli mocznika.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że kondensację prowadzi się przy użyciu kwaśnych środków katalitycznych, utrzymując stężenie jonów wodorowych, mierzone w wyjściowym aldehydzie mrówkowym, wyższe niż to, które odpowiada $p_H = 3,0$ i używając na 1 cząsteczkę hek-

sametylenotetraminy nie więcej niż 6 cząsteczek mocznika, przyczem dobiera się tem większe stężenie jonów wodorowych, im bardziej lepkie mają być produkty rozpuszczalne w wodzie, względnie im wyżej ma leżeć punkt mięknięcia żelów, i odwrotnie.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tem, że stosując mniejsze ilości aldehydu mrówkowego w stosunku do ilości mocznika, zmniejsza się również ilość heksametylenotetraminy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że aby obniżyć lepkość produktów rozpuszczalnych w wodzie względnie punkt mięknięcia topliwych produktów żelowatych do pierwotnie powstających produktów kondensacji dodaje się heksametylenotetraminy w miarę zdolności pochłaniania jej przez te produkty.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że do składników kondensacji dodaje się takich substancyj, jak skrobia, guma arabska, klej zwierzęcy, tragant, gliceryna.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że gotowe topliwe produkty, tworzące żele, poddaje się działaniu ciepła w podwyższonej temperaturze w zwartej warstwie, aż powstaną produkty, dające się rozcierać na proszek na zimno.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że gotowe produkty, tworzące żele, kształtuje się w kostki, kulki lub bryłki innego kształtu.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że gotowe produkty suszy się.

Wilhelm Kraus.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.