

Warszawa, 12 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18793.

Kl. ~~39 b, 22.~~

Wacław Kączkowski
(Warszawa, Polska)
i Henryk Piórnik
(Warszawa, Polska).

39 b⁵ 37/06

Sposób wyrobu dających się utwardzać sztucznych mas plastycznych.

Zgłoszono 14 października 1931 r.

Udzielono 19 sierpnia 1933 r.

Dążenie do otrzymania mas plastycznych, rozpuszczalnych w wodzie lub mieszaninie lotnych rozpuszczalników z wodą, ujawniło się w ostatnich latach w literaturze patentowej, szczególnie w odniesieniu do współcześnie najważniejszego typu kondensacji fenoli z aldehydami. W celu potaniania wytwarzania tych kondensatów poprowadzone zostały prace nad takimi zmianami w produkcji, żeby otrzymać rozpuszczalne w płynach wodnych kondensaty przejściowe, używane do dalszego przerobu. Patent polski Nr. 12252 przewiduje kondensację produktów działania aldehydów na fenole z kwasem chlorooctowym, dzięki czemu zostaje wprowadzona grupa

karboksylowa, której sole amonowe są rozpuszczalne w wodzie, a przy procesie utwardzania tracą grupę amonową, przechodząc w związek podobny do bakelitu C, nierozpuszczalny i nietopliwy. Patent polski Nr. 12336 rozwiązuje to zagadnienie w sposób odmienny, wykorzystując właściwość opisanych w patencie produktów kondensacji rozpuszczania się w roztworach wodnych w obecności soli chromowych, przyczem patent wspomniany nie przewiduje usuwania tych związków nieorganicznych, użytych do kondensacji i rozpuszczania przed utwardzeniem masy plastycznej.

Obecnie stwierdzono, przy obserwacji

procesu kondensacji fenolo-aldehydowej w obecności środków kondensujących o charakterze alkalicznym, że w pewnych warunkach reakcja postępuje naprzód poprzez uchwytnie fazy kondensacji i jeszcze przed doprowadzeniem do fazy, ujętej przez Baekelanda pod nazwą bakelitu A, daje się uchwycić wcześniejsze stádium kondensacji, w którym produkt otrzymany, po usunięciu alkalicznego czynnika kondensującego, jest rozpuszczalny w wodnych roztworach amonjaku, dając się następnie również utwardzać pod wpływem temperatury powyżej 85°C na ciała o własnościach, podobnych do własności bakelitu C. Przerywając kondensację w odpowiednim momencie, produkty kondensacji rozpuszcza się w wodzie i zadaje kwasami aż do kwaśnej reakcji, poczem przemycywa dokładnie wodą. Jeśli jednak moment końcowy kondensacji nie został zupełnie dokładnie uchwycony, to kondensat może się tylko częściowo rozpuszczać w wodzie, a niemniej po wytrąceniu kwasami może się dobrze rozpuszczać w wodnym roztworze amonjaku. Wymieniony produkt kondensacji może być również wytrącony bezpośrednio przez działanie nań kwasów, poczem ciastowaty kondensat po przemyciu, ewentualnie i wysuszeniu, rozpuszcza się swobodnie w wodnych roztworach amonjaku. W ten sposób można dwoma drogami otrzymać produkt reakcji: wytrącony kwasami z roztworu wodnego, jak również przez bezpośrednie zakwaszenie kondensatu. Po przemyciu produkt ten może być wysuszony i ewentualnie roztarty na drobny twardy proszek o charakterze roztartych żywic. W tym stanie może on być swobodnie przechowywany i rozpuszcza się w dowolnych ilościach wodnego roztworu amonjaku, dając roztwory, które, stosownie do życzenia, można rozprowadzać wodą lub słabymi roztworami amonjaku.

Prowadzona według wynalazku kon-

densacja fenoli z aldehydami w obecności środków kondensujących o charakterze alkalicznym jest analogiczna do sposobu kondensacji dotychczas znanych, prowadzących do otrzymania nierozpuszczalnego w amonjaku bakelitu A. Przy zastosowaniu modyfikacji w zestawieniach składników otrzymuje się zawsze podobne kondensaty, a tylko od wzajemnego stosunku składników zależy czas reakcji i gęstość otrzymywanych kondensatów. Temperatura nie wpływa na charakter kondensatu, ale od temperatury kondensacji zależy czas otrzymywania produktu opisanego, a przy zbyt wysokich temperaturach możliwe jest otrzymanie niezupełnie dobrze rozpuszczalnych kondensatów z powodu równoczesnego częściowego przesunięcia się kondensacji poza fazę wymaganą, wówczas wytrącone kwasami produkty kondensacji stopniowo tracą swą rozpuszczalność w wodnych roztworach amonjaku.

Do środków kondensujących obok ługów zaliczyć można również sole słabych kwasów z mocnymi zasadami.

Dla otrzymania szczególnie cennych technicznie własności mogą być również stosowane jako środki kondensujące lub jako dodatki do ługów różne sole, jak siarczyny, hydrosiarczyny, sulfoksylany i ich pochodne, które dają kondensaty znacznie jaśniejsze.

Produkty kondensacji według wynalazku po wytrąceniu kwasami są oczywiście rozpuszczalne nie tylko w roztworach wodnych amonjaku i jego pochodnych, ale również, podobnie do bakelitu A, w rozpuszczalnikach organicznych, jak alkohol, aceton i tym podobne, jako też w mieszaninach tych rozpuszczalników z amonjakiem i jego pochodnymi.

Dodatek alkoholów wielowartościowych do wytrąconych żywic sprzyja zwiększeniu elastyczności w stádium nietopliwym i nierozpuszczalnym. Niemniej dodatek związków amonjaku i amin z formaliną sprzyja

szybkemu przeprowadzeniu produktu w stan nietopliwy i nierozpuszczalny.

Produkt żywiczny, otrzymany według wynalazku po rozpuszczeniu w amonjaku, jego pochodnych lub innych rozpuszczalnikach może być używany, jako lakier lub jako składnik sztucznej masy plastycznej; może być użyty do nasycania papki papierniczej, mąki drzewnej, mąki azbestowej, włókien, ziemi okrzemkowej i tym podobnych materiałów. Wypełnione roztwory można odparować i z tak otrzymanych sztucznych mas plastycznych prasować rozmaite przedmioty użytkowe, na przykład części elektrotechniczne, płyty, artykuły galanterijne i artystyczne, płyty gramofonowe i tym podobne. Po ogrzaniu powyżej 85°C produkt otrzymany przechodzi w stan nietopliwy i nierozpuszczalny. Produkt ten ma tę wyższość nad innymi masami plastycznymi, że do sporządzenia roztworu może być użyty tani wodny roztwór amonjaku.

Przykład I. Do 100 części wagowych krezolu technicznego dodaje się 115 części wagowych 32%-owego aldehydu mrówkowego oraz 40 części wagowych ługu sodowego 42° Bé. Otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury 75°C dotąd, dopóki próba kondensatu nie rozpuści się w wodzie, a wytrącona kwasami i przemyta wodą nie rozpuści się w wodnym roztworze amonjaku. Następnie kondensat rozpuszcza się w dostatecznej ilości wody i wytrąca się kwasem mlekowym aż do kwaśnej reakcji. Otrzymany osad odsącza się i przepłukuje do całkowitego usunięcia soli. Produkt kondensacji po wytrąceniu jest rozpuszczalny w wodnym roztworze amonjaku. Celem otrzymania produktu suchego może być on po wytrąceniu i przemyciu wysuszony, przyczem nie traci cennej zdolności do rozpuszczania się w wodnych roztworach amonjaku. Zamiast użytego krezolu można użyć 100 części wagowych fenolu. Otrzymane produkty nie różnią się od opisanych wyżej.

Przykład II. Do 100 części wagowych krezolu technicznego dodaje się 115 części wagowych 32%-owego aldehydu mrówkowego oraz 20 części wagowych siarczynu sodowego krystalicznego. Otrzymany w temperaturze 75°C produkt kondensacji wytrąca się kwasem solnym. Otrzymaną żółtawą masę przemycia się, poczem można ją również wysuszyć i w razie potrzeby rozetrzeć. Masa ta rozpuszcza się w wodnym roztworze amonjaku. Zamiast użytego krezolu można użyć 100 części wagowych fenolu, a zamiast siarczynu sodowego można użyć 37,6 części wagowych ługu potasowego 42° Bé, albo 20 części wagowych boraksu krystalicznego, albo 20 części wagowych hydrosiarczynu sodowego, albo 20 części wagowych związku sulfoksylanu z aldehydem mrówkowym, albo 15 części wagowych sody amonjakalnej. Otrzymane produkty nie różnią się od opisanych wyżej.

Przykład III. Do 100 części wagowych krezolu technicznego dodaje się 115 części wagowych 32%-owego aldehydu mrówkowego, oraz 40 części wagowych ługu sodowego i 5 części wagowych siarczynu sodowego krystalicznego. Dalszy przebieg procesu kondensacji i wykańczania nie różni się od przebiegu opisanego w przykładzie I. Otrzymane produkty nie różnią się od opisanych wyżej.

Przykład IV. Do 90 części wagowych żywicy, otrzymanej według przykładu I, dodaje się 10 części wagowych gliceryny, następnie rozpuszcza się w wodnym roztworze amonjaku i miesza się z 200 częściami wagowymi mąki drzewnej. Po odparowaniu rozpuszczalnika ze sztucznej masy plastycznej można prasować rozmaite przedmioty użytkowe i następnie utwardzać je, ogrzewając pod prasą lub bez prasy w temperaturze powyżej 85°C. Produkty utwardzone są znacznie elastyczniejsze, niż produkty otrzymane bez dodatku gliceryny.

Przykład V. 100 części wagowych żywicy, otrzymanej według przykładu I, rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku, dodając 1 część wagową sześciometylenoczteroaminy. Przez dodatkowe wprowadzenie tego związku otrzymuje się znacznie szybszy przebieg utwardzania w temperaturze powyżej 85°C. Otrzymane produkty nie różnią się od opisanych wyżej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu dających się utwardzać sztucznych mas plastycznych za pomocą kondensacji fenoli aromatycznych z aldehydami, w szczególności z aldehydem mrówkowym, w obecności środków kondensujących, znamienny tem, że kondensację prowadzi się do chwili, w której, po wytrąceniu kwasami, otrzymuje się sztuczną masę plastyczną, rozpuszczalną w wodnych roztworach amoniaku lub jego pochodnych, w rozpuszczalnikach organicz-

nych, lub w mieszaninach ich z amoniakiem i jego pochodnymi, poczem otrzymany produkt, z domieszkami wypełniającymi lub bez domieszek wypełniających, przeprowadza się w stan nietopliwy i nierozpuszczalny przez ogrzanie w temperaturze powyżej 85°C pod ciśnieniem lub bez ciśnienia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że sztuczne masy plastyczne, z domieszkami wypełniającymi lub bez domieszek, ogrzewa się do temperatury powyżej 85°C pod ciśnieniem lub bez ciśnienia w obecności alkoholów wielowartościowych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że utwardzanie w temperaturze powyżej 85°C przeprowadza się w obecności związków amoniaku lub amin z formaliną.

Wacław Kączkowski.
Henryk Piórnik.