

Warszawa, 18 grudnia 1933 r. 2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18986.

H. Römmler A. - G.
(Berlin, Niemcy).

Kl. ~~39 b~~, 22.

39 b⁵ 37/28

Sposób wytwarzania mieszanin, zawierających produkty kondensacji aldehydu mrówkowego z tiomocznikiem i mocznikiem, oraz sposób poznawania tych mieszanin.

Zgłoszono 2 kwietnia 1930 r.
Udzielono 21 września 1933 r.

Wynalazek dotyczy dających się prasować mieszanin, zawierających materiały włókniste oraz, jako spoiwo, mieszane produkty kondensacji, otrzymane przez działanie aldehydu mrówkowego na tiomocznik i mocznik. Zgodnie z wynalazkiem spoiwo składa się z hydrofobowych produktów kondensacji, wytwarzanych przez wspólną kondensację tiomocznika i mocznika z mniej niż 4 molami aldehydu mrówkowego w stosunku do 2 moli w sumie tiomocznika i mocznika przy stężeniu jonów wodorowych wyższym od wartości p_{H^+} , odpowiadającej liczbie 5. Te mieszane produkty kondensacji, oddzielające się samorzutnie od głównej ilości wody i bardzo łatwo oddające resztę wody, wykazują bardzo cenną wła-

ściwość ze względu na ich zastosowanie w technice, a mianowicie że powstające pierwotnie sole bez względu na swą hydrofobowość są na gorąco trwałe.

Trwałość takich soli umożliwia otrzymywanie mieszanin w bardzo prosty sposób, a mianowicie zapomocą wprowadzania włókien bezpośrednio do gorącej wodnej mieszaniny reakcyjnej po jej wytworzeniu, poczem produkty kondensacji zapomocą prostego dalszego ogrzewania mieszaniny przeprowadza się w stan wysokiego i równomiernego spolimeryzowania. Nowego typu mieszane żywice dają się przerabiać na doskonałe proszki, dające się prasować również innymi znanymi metodami, stosowanymi już od dawna do wyrobu żywiczno

włóknistych mieszanin z naturalnych i sztucznych żywic (zwłaszcza produktów kondensacji fenoli z aldehydem mrówkowym).

Te mieszane produkty kondensacji otrzymuje się przez jednoczesne albo bezpośrednio po sobie następujące wprowadzanie składników mocznikowych lub tiomocznikowych do masy reakcyjnej. Najlepiej jest uskutecznić kondensację, biorąc materiały początkowe w stosunku 3 moli aldehydu mrówkowego na 2 mole w sumie tiomocznika i mocznika.

Przez kondensację samego mocznika z aldehydem mrówkowym przy takim stężeniu jonów wodorowych i przy takim molowym stosunku składników reakcji powstają już po krótkim ogrzewaniu mieszanin reakcyjnych produkty, które, przyłączając wszystkłą wodę żelatynują się na białą masę, niedającą się dalej przerabiać. Dlatego też przez kolejne kondensowanie albo przez zmieszanie otrzymanych w osobnych procesach produktów kondensacji mocznika i tiomocznika z aldehydem mrówkowym nie można otrzymać hydrofobowych mieszanin produktów kondensacji. Niespodziewanie jednakże mocznik i aldehyd mrówkowy przy częściowym udziale tiomocznika wchodzą w reakcję w tak kwaśnym środowisku nawet przy stosunku ilościowym 1,5 mola aldehydu mrówkowego na 1 mol mocznika, tworząc mieszane produkty kondensacji o zupełnie zmienionych właściwościach, przyczem te żywcowate produkty kondensacji pozostają rozpuszczone w gorącej kwaśnej mieszaninie reakcyjnej i przez dalsze ogrzewanie dają się przeprowadzić w stan wysokiego równomiernego spolimeryzowania, a dzięki swej hydrofobowości szybko i całkowicie oddzielają się od wody. Najlepsze wyniki osiąga się, jeśli również składnik aldehydu mrówkowego w stosunku do składnika tiomocznikowego wprowadzać do reakcji w ilości 1,5 mola aldehydu mrówkowego na 1 mol tiomocznika, i jeśli mie-

szana żywica zawiera równocząsteczkowe ilości tiomocznika i mocznika.

Aby otrzymać nieznana dotychczas, białą lub mocno zmętnioną żywicę tego typu, dającą się przerabiać na dobrze zwarte kształtki, postępuje się w sposób następujący: roztwór mocznika i aldehydu mrówkowego w stosunku 1,5 mola aldehydu na 1 mol mocznika nastawia się na stężenie jonów wodorowych takie, iż $p_H < 5$, ogrzewa i zadaje roztworem tiomocznika i aldehydu mrówkowego w stosunku 1,5 mola aldehydu na 1 mol tiomocznika. Następnie ogrzewa się mieszaninę reakcyjną dopóty, aż wytworzy się żywica nieprzezroczysta lub biała, która wypada z roztworu na zimno, lecz na gorąco pozostaje rozpuszczona.

Aby natomiast otrzymać środek wiążący dający kształtki przeświecające, postępuje się jak niżej: tiomocznik i aldehyd mrówkowy w stosunku 3 moli aldehydu na 1 mol tiomocznika rozpuszcza się na gorąco, poczem po nastawieniu stężenia jonów wodorowych na wartość $p_H < 5$, np. na wartość 3, dodaje się do wrzącej mieszaniny 1 mol mocznika. Mieszaninę, przezroczystą jak woda, gotuje się pod chłodnicą zwrotną dopóty, aż wytworzy się żywica, wypadająca po ostygnięciu, lecz na gorąco pozostająca w roztworze.

W celu wytworzenia dającej się prasować mieszaniny białej albo przezroczystej kwaśny roztwór żywicy można dokładnie zmieszać z włóknami, np. w sprawnej ugniatarce. Po wyschnięciu mieszaniny na powietrzu, ogrzewa się ją najlepiej w temperaturze od 90 — 100°C przy pomocy środków mechanicznych (bębny obrotowe, ogrzewane walce i t. d.) lub bez nich, ewentualnie w próżni, aż do stanu, w którym żywica daje się zemleć, a wreszcie zmieloną mieszaninę traktuje się dalej, najlepiej przy 100°C aż do osiągnięcia żadanego stanu spolimeryzowania. Należy przytem dbać o to, żeby w proszku pozostała resztką wody, warunkująca rozplýwalność mieszaniny w

ogrzewanej prasie. Okazało się, że odpowiedni stan jest osiągnięty, gdy zawartość wody zostaje tak obniżona, iż próbka proszku, traktowana dalej w temperaturze około 100°, traci jeszcze na wadze około 5%.

Największe uproszczenie sposobu pracy można osiągnąć, wytwarzając powstające w kwaśnym roztworze mieszane produkty kondensacji na samem włóknie tak, iż mieszaninę tłoczną otrzymuje się w jednym zabiegu. W tym celu materiały włókniste przesyca się np. odpowiednio zakwaszonym roztworem, zawierającym 1 mol mocznika i 1 mol tiomocznika na każde 3 mole aldehydu mrówkowego, poczem w zamkniętym naczyniu, energicznie mieszając, ogrzewa się aż do wytworzenia żywicy mieszanej.

Jako materiały włókniste, można stosować wszelkiego rodzaju celulozy, dalej jedwab sztuczny, azbest i t. d. Dodatek azbestu znacznie zwiększa odporność na gorąco oraz niezapalność.

Proszki w dowolnem stadium wytwarzania można zadawać dowolnymi materiałami wypełniającymi, względnie farbować albo pokrywać mineralnymi lub organicznymi barwnikami albo pigmentami.

Do mieszanin można również dodawać niewielkie ilości tłuszczów.

Proszki, otrzymane opisanym sposobem według niniejszego wynalazku wymagają prawie tego samego czasu stłaczania, co znane szybko dające się tłoczyć mieszaniny, otrzymywane z produktów kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym. Przy ciśnieniu właściwym, wynoszącym 150 — 300 kg cm² stosując czas tłoczenia, wynoszący około 1 minuty, można wytwarzać w prasie ogrzewanej kształtki o grubości ścian wynoszącej 3 mm, całkowicie odpowiadające przepisom dla materiałów izolacyjnych. W tym celu poddaje się kształtki 12 — 20 godzinnemu suszeniu dodatkowemu możliwie przy słabym przewietrzaniu lub w słabej próżni w temperaturze od 80 — 100°C.

Temperatura stłaczania wynosi około 140°C na powierzchni matrycy.

Ponieważ nie tylko czas stłaczania, lecz również i temperatura stłaczania przypomina warunki pracy przy stłaczaniu mieszanin, wytwarzanych z fenolu i aldehydu mrówkowego, więc wyżej opisany materiał można stłaczać razem z temi mieszaninami. To stłaczanie łączne stosuje się zwłaszcza wtedy, gdy idzie o osiąganie różnobarwnych mieszanych efektów.

Tak wytworzone materiały przewyższają produkty kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym nie tylko z wyglądu i odporności na działanie światła, lecz także pod względem znacznie większej odporności na działanie alkaliów. Fakt ten przy stałym wzrastającym rozpowszechnieniu stosowania izolacji w elektrotechnice, w celu osiągnięcia możliwie pewnego zabezpieczenia przed dotknięciem ma bardzo duże znaczenie.

Zdolność izolowania tak wytworzonej kształtki jest tak dobra, że nawet po 24 godzinnym leżeniu w wodzie opór izolacji wynosi 175000 megaomów.

Przykład I. 60 części wagowych mocznika (1 mol) rozpuszcza się w 125 częściach wagowych wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, zawierającego 36% na wagę aldehydu (1,5 mola), poczem dodaje się 0,3 części kwasu szczawiowego. Po krótkim ogrzewaniu zawartość kotła staje się biała, poczem dodaje się roztwór 76 części wagowych tiomocznika (1 mol) w 125 częściach wagowych wodnego 36%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (1,5 mola). Zawartość kotła, wykazująca skłonność do wytwarzania galarety, staje się znowu płynna po dodaniu roztworu tiomocznika w aldehydzie mrówkowym. Następnie gotuje się mieszaninę w ciągu 15 do 30 minut, przy użyciu chłodnicy zwrotnej. Po ostygnięciu wytrąca się bezwodna biała żywica. Gorący roztwór, ewentualnie po rozcieńczeniu, miesza się ze 136 częściami

mi wagowymi celulozy i ugniata dobrze w mieszarce i gniotowniku. Następnie pozostawia się mieszaninę w spokoju przez 24 godziny w zwykłej temperaturze, poczem suszy się ją w suszarce przy 90 do 100°C.

Po kilku godzinach produkt miele się i ogrzewa dalej aż do osiągnięcia przezeń pożądanej zawartości wody.

Stłaczanie odbywa się w temperaturze około 140°C na powierzchni matrycy i pod ciśnieniem około 200 kg/cm² nie tylko w formach wypełnianych lecz także odgniatających. Po stłoczeniu zaleca się przesuszenie produktu jeszcze przez 12 do 20 godzin w pomieszczeniu o temperaturze 80—100°C przy słabym przewietrzaniu lub w rozrzedzonym powietrzu.

Przez dodanie niewielkich ilości białych farb ziemnych np. tlenku cynkowego można otrzymywać białe kształtki.

Przykład II. 76 części wagowych tiomocznika (1 mol) rozpuszcza się w 250 częściach wagowych wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, zawierającego 36% na wagę aldehydu (3 mole). Do wrzącego roztworu wprowadza się 1 do 2 części kwasu szczawiowego, skutkiem czego stężenie jonów wodorowych jest takie iż wartość p_H jest około 3, poczem wprowadza się 60 części wagowych (1 mol) mocznika. (Zamiast podanej ilości kwasu szczawiowego można stosować odpowiednią ilość siarczanu glinowego lub innego środka, który w niniejszej mieszaninie reakcyjnej odczepia taką samą albo podobną ilość jonów wodorowych).

Po upływie krótkiego czasu z zupełnie przezroczystego roztworu tworzy się produkt lepki, do którego dodaje się 136 części wagowych celulozy. Po dokładnem zmieszaniu w gniotowniku traktuje się masę najprzód w zwykłej temperaturze, a następnie przy 90 do 100°C dopóty, aż próbek wykaże potrzebną małą zawartość wody.

Tak otrzymany produkt przy ciśnieniu

około 200 kg/cm² i przy temperaturze około 140°C na powierzchni matrycy stłacza się na dobrze przeświecające kształtki wszelkiego rodzaju. Dobrze jest kształtki po stłoczeniu, zwłaszcza w celu zwiększenia odporności na działanie temperatury, przesuszyć dodatkowo w suszarce przy temperaturze 80 — 100°C przy słabym przewietrzaniu lub w rozrzedzonym powietrzu.

Przedmioty posiadają wytrzymałość na złamanie 1000 kg/cm² i więcej.

Zamiast 136 części wagowych celulozy można w obu poprzednich przykładach stosować tę samą ilość azbestu. Przeróbka wtedy jest taka sama. Tak otrzymane masy wyróżniają się jeszcze większą odpornością na działanie ciepła, względnie niepalnością. Tak samo jako materiał włóknisty można dodawać do żywic mieszanych bawełnę surową, albo też w celu osiągnięcia specjalnych efektów, sztuczny jedwab wiskozowy lub miedziowoamonjakalny.

Przykład III. 76 części wagowych tiomocznika (1 mol) rozpuszcza się w 250 częściach wagowych 36%-wego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego (3 mole). Do roztworu tego dodaje się 1 do 2 części kwasu szczawiowego, a następnie 60 części wagowych mocznika (1 mol). Z roztworem tym w zamkniętej mieszarce lub gniotowniku zagniata się 136 części wagowych materiału włóknistego, ogrzewając jednocześnie w ciągu ½ do 1 godziny, poczem mieszaninę przerabia się dalej jak w przykładzie I i II.

Wilgotne mieszaniny produktów kondensacji i materiałów włóknistych można również po opuszczeniu mieszarki i gniotownika prowadzić bezpośrednio nad ogrzewanymi walcami i utrzymywać je na tych walcach aż do osiągnięcia odpowiedniego stopnia suchości w temperaturze 90 do 100°C. Tak otrzymane błony miele się następnie i stłacza.

Dla osiągnięcia rozmaitych różnokoloro-

wych efektów, można mieszaninę z fenolu i aldehydu mrówkowego przerabiać łącznie z proszkiem, otrzymanym według uprzednio opisanych przykładów. W tym celu np. z obu mas stłacza się na zimno zwarte kawałki, które potem wprowadza się do matrycy, używanej do stłaczania na gorąco.

W ten sposób otrzymuje się barwione kształtki o wyglądzie marmuru i innych kamieni ozdobnych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nadających się do stłaczania mieszanin, zawierających materiały włókniste, a jako środek wiążący — produkty kondensacji, wytworzone działaniem aldehydu mrówkowego na tiomocznik i mocznik, znamienny tem, że jako środka wiążącego używa się hydrofobowych mieszanych produktów kondensacji tiomocznika, mocznika i aldehydu mrówkowego, wytworzonych w drodze kondensacji tiomocznika i mocznika z mniej niż 4 mola aldehydu mrówkowego na 2 mole w sumie tiomocznika i mocznika przy stężeniu jonów wodorowych wyższym od tego, jakie odpowiada wartości p_H równej 5.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że kondensuje się 3 mole aldehydu mrówkowego z 2 mola w sumie tiomocznika i mocznika.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że tiomocznik i mocznik wprowadza się do reakcji w ilościach równocząsteczkowych.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że roztwór mocznika i aldehydu mrówkowego w stosunku 1,5 mola aldehydu na 1 mol mocznika, po nastawieniu stężenia jonów wodorowych na wartość $p_H < 5$ zadaje się roztworem tiomocznika i aldehydu mrówkowego w stosunku 1,5 mola aldehydu na 1 mol tiomocznika i mieszaninę ogrzewa się dalej aż do wytworzenia nie-

przezroczystej lub białej żywicy, wypadającej z roztworu po jego ostygnięciu, lecz na gorąco rozpuszczalnej.

5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że do wrzącego roztworu tiomocznika i aldehydu mrówkowego w stosunku 3 moli aldehydu mrówkowego na 1 mol tiomocznika po nastawieniu stężenia jonów wodorowych na $p_H < 5$, korzystnie na $p_H = 3$, dodaje się 1 mol mocznika i mieszaninę ogrzewa dalej, aż do wytworzenia przejrzystej jak woda żywicy, wypadającej podczas ostygnięcia roztworu, lecz na gorąco rozpuszczalnej.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że dalsze ogrzewanie produktu kondensacji odbywa się w temperaturze od 90 — 100°, a ostatecznie przy 100°, pozostawiając w nich resztkę wody, zapewniającą rozpuszczalność mieszaniny w ogrzewanej prasie, przyczem stan końcowy jest osiągnięty, gdy wyjęta próbka ogrzewana dalej przy 100° straci jeszcze na wadze około 5%.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 6, znamienna tem, że wytwarzanie żywcowatych produktów kondensacji ze składników skutecznia się na samych włóknach.

8. Sposób prasowania mieszanin, otrzymanych według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że mieszaniny te poddaje się prasowaniu na gorąco, najlepiej pod ciśnieniem od 150 — 300 kg/cm², najlepiej bez oziębiania form, poczem kształtki suszy się, najlepiej w prądzie powietrza lub w próżni.

9. Sposób prasowania według zastrz. 8, znamienny tem, że do mieszaniny dodaje się produktów kondensacji fenolu i aldehydu mrówkowego.

H. R ö m m l e r A. - G
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.