

Warszawa, 21 sierpnia 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



C08g 9/042

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 18203.

Kl. 12 q, 9.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób otrzymywania żywic sztucznych.

Zgłoszono 9 lipca 1931 r.

Udzielono 27 marca 1933 r.

Pierwszeństwo: 11 lipca 1930 r. (Szwajcaria).

Wiadomo, że zapomocą traktowania amin aromatycznych aldehydem mrówkowym lub substancjami oddającymi aldehyd mrówkowy w obecności w przybliżeniu równoważnej ilości kwasu i usunięciu tegoż można otrzymać tak rozpuszczalne i topliwe jak i nierozpuszczalne i nietopliwe produkty kondensacji, a to zależnie od tego, czy działa się mniejszą lub większą ilością aldehydu.

Szczególnie cenne są żywice, otrzymane z aniliny i aldehydu mrówkowego, odznaczające się wytrzymałością mechaniczną i odpornością na działanie elektryczne i chemiczne.

Wiadomo również, że otrzymane zapomocą co najwyżej 1 mola aldehydu mrów-

kowego rozpuszczalne i topliwe żywice dają się przeprowadzić zapomocą traktowania ich aldehydami lub środkami oddającymi aldehyd w żywice nietopliwe o znacznie lepszych właściwościach.

Wykryto obecnie, że reakcja ta w żadnym przypadku nie ogranicza się tylko do produktów kondensacji o co najwyżej 1 molu aldehydu mrówkowego, lecz że i produkty o znacznie większej od 1 mola ilości aldehydu mrówkowego można zmienić względnie polepszyć ich właściwości w stopniu daleko idącym. Zwłaszcza na płynność żywicy jak i na odporność produktów ostatecznych na działania chemiczne i działania ciepła można oddziaływać w wysokim stopniu, stosując aldehydy kondensujące

powoli lub szybko, albo mieszaniny różnych aldehydów, gdyż w ten sposób zmniejsza się znacznie szybkość twardnienia i stałość nowych żywic. Okazało się przytem, że wspaniałe własności żywic, otrzymanych z aldehydu mrówkowego i amin, zostają zachowane przy stosunkowo bardzo znacznym dodatku innych aldehydów i substancyj, oddających aldehydy. Gdy jako materiał wyjściowy stosować produkty kondensacji, dające się stłaczać dopiero w temperaturze wyższej, korzystnie jest stosować powoli reagujące aldehydy o wysokim ciężarze cząsteczkowym lub substancje, oddające aldehyd dopiero w temperaturze wyższej, np. alkohole wielofenolowe, które w pierwszej fazie służą jako topnik i w ten sposób umożliwiają łatwe stłaczanie w stosunkowo niskiej temperaturze i dopiero wtedy reagują, tworząc ciała bardzo odporne na działanie ciepła i działanie chemiczne. Można jednak również dodać z początku topnika w myśl patentu Nr 12936. Jako aldehydy należy przytoczyć paraformaldehyd, furfurol, aldehyd krotonowy, paraaldehyd, benzaldehyd, aldehyd salicylowy, aldehyd toluenosulfosalicylowy, aldehyd enantowy i t. d. Jako substancje oddające aldehydy wchodzi w grę np. furfuramid, heksametylenoceteroamina, metylal i alkohole wielofenolowe. Te ostatnie nadają się szczególnie, gdyż z jednej strony reagują bardzo powoli, z drugiej zaś strony szybko twardnieją całkowicie. Połączenia żywic aminowych, zawierających nie więcej niż 1 mol aldehydu mrówkowego, ze środkami reagującymi powoli, jak furfurol i alkohole wielofenylowe, lub mieszaniną obu tych ciał, są tak łatwo płynne i wykazują taką stałość w temperaturach średnich, iż mogą twardnieć w formach odlewniczych nawet bez stłaczania i wypełniają całkowicie formy nawet skomplikowane.

Na szybkość twardnienia można jeszcze oddziaływać, dodając substancyj zasado-

wych, jak: furfuramina lub trójetanoloamina, tlenek wapnia, albo dodając kwasów w rodzaju kwasu salicylowego, ftalowego, stearynowego.

Połączenie składników może nastąpić w każdym stadium wytwarzania. Szczególnie korzystną okoliczność stanowi fakt, że żywice aminoformaldehadowe po usunięciu kwasów wypadają w postaci wykazującej znaczną powierzchnię i posiadają tak duże zdolności absorbcyjne, że nawet bardzo rozpuszczalne w wodzie aldehydy i substancje oddające aldehydy są zatrzymywane przez nie tak mocno, iż przy przemywaniu nie powstają znaczniejsze straty. W ten sposób osiąga się szczególnie równomierny rozdział. Zależnie od woli, można więc aldehyd względnie alkohol wielofenolowy wprowadzić do kwaśnego roztworu kondensacyjnego i usunąć wtedy kwasy, albo też wydzieloną po usunięciu kwasów żywicę aminoformaldehdową obrobić środkiem utwardzającym, albo wreszcie suche składniki połączyć zapomocą mieszania, mielenia, stapiania ze sobą i czynności podobnych, przyczem ewentualnie w celu równomiernego rozdziału aldehyd stosuje się w postaci rozcieńczonej rozpuszczalnikiem. W każdym stadium przeróbki, w razie życzenia nawet przy pierwszej kondensacji można dodawać topniki, ciała wypełniające i inne domieszki zaproponowane już w patentach Nr 12934, 12935 i 12936. Połączenie składników w postaci roztworu lub zawiesiny posiada szczególną wartość przy utrwalaniu żywic na podłożach, jak papka papierowa, mączka drzewna, azbest, papier, tkaniny i ciała podobne, co można uskutecznić z takim samym skutkiem, jak to opisano przy żywicach aminoformaldehdowych w patencie Nr 10636, względnie w patentach Nr 12934 i 12935.

Produkty otrzymane według wynalazku nadają się do najrozmaitszych celów, jako to do wyrobu sztucznych materiałów, np. jako materiały izolujące przy wytwarza-

niu wszelkiego rodzaju przedmiotów użytkowych i artystycznych, jako materiał do budowy części maszyn i przedmiotów podobnych, które winny wytrzymywać stosunkowo duże wysiłki mechaniczne, jak np. koła zębate, części składowe maszyn włókienniczych, jak cewki i przedmioty podobne, dalej jako szczeliwo, jako materiał zastępczy w przemyśle meblowym i budowlanym, wreszcie jako płyty dźwiękowe, głośniki i inne przedmioty przemysłu akustycznego.

Przykład I. 100 części topliwiej żywicy, otrzymanej zapomocą kondensacji 1 mola chlorowodoru aniliny i 1,05 mola aldehydu mrówkowego, po usunięciu kwasu i suszeniu (podobnie jak w patencie Nr 12934 przykład I, ust. 1) miele się z 30 częściami aldehydu krotonowego. Otrzymany proszek daje się stłaczać na nietopliwie ciała o bardzo wysokiej wytrzymałości.

Przykład II. 100 części nietopliwej żywicy, otrzymanej według patentu Nr 10636 zapomocą kondensacji 1 mola aniliny i 1,2 mola aldehydu mrówkowego w obecności 1 mola kwasu solnego, po usunięciu kwasu i suszeniu, miele się z 20 częściami furfurołu. Otrzymany czerwony proszek wykazuje przy stłaczaniu w temperaturze 165°C bardzo dobrą płynność i daje błyszczące czarne przedmioty kształtowane o znakomitych własnościach.

Przykład III. 100 części żywicy otrzymanej jak powyżej z 1 mola aniliny, 0,8 mola kwasu solnego i 1,12 mola aldehydu mrówkowego miele się z 5 częściami paraformaldehydu i 2 częściami heksametylenoczeroaminy i prasuje. Otrzymuje się przedmioty ukształtowane o wysokiej wytrzymałości na działanie ciepła.

Przykład IV. 100 części otrzymanej, jak w przykładzie II, nietopliwej żywicy z 1 mola aniliny, 1,2 mola kwasu solnego i 1,4 mola aldehydu mrówkowego miele się z 10 częściami parakresolodwumetylołu i 10 częściami furfurołu i stłacza w temperatu-

rze 165°C. Otrzymuje się jednolite przedmioty kształtowane, o znakomitych własnościach.

Przykład V. 100 części nietopliwej żywicy według przykładu II miele się dokładnie z 15 częściami p-kresolodwumetylołu i 1 częścią kwasu salicylowego i stłacza w temperaturze 160°C. Płynny w pierwszym stadium proszek twardnieje szybko na kształtki o wysokiej wytrzymałości.

Przykład VI. 100 części topliwiej żywicy według przykładu I zagniata się z 5 częściami furfurołu i 3 częściami furfura-midu i wlewa do form. Zapomocą powolnego ogrzewania w temperaturze 150 — 160°C, ewentualnie w naczyniu wysokoprężnym, masa twardnieje na błyszczące czarne kształtki.

Przykład VII. 93 części aniliny rozpuszcza się w równoważnej ilości rozcieńczonego kwasu solnego i miesza z 95 częściami 38%-ego roztworu aldehydu mrówkowego w ciągu pewnego czasu w temperaturze 50°C. Roztwór ten wlewa się do mieszaniny alkoholi wielofenolowych, jaką się otrzymuje przez kilkogodzinne pozostawienie w spoczynku na zimno 15 części fenolu w rozcieńczonym alkoholowym roztworze i 2½ równoważnika aldehydu mrówkowego. Zobojętnianie zakończy się roztworem sody, ewentualnie ogrzewa do 60°C, odsącza, przemycza i suszy. Otrzymany proszek wykazuje bardzo dobrą płynność w temperaturze pomiędzy 140—180°C i daje kształtki bardzo odporne na działanie ciepła i o wysokiej wytrzymałości na złamanie.

Zamiast fenolu jako materiał wyjściowy dla alkoholi wielofenolowych można stosować również homologi fenolu, albo mieszaniny tychże, paradwuoksydwęfenylopropan i ciała podobne, przyczem korzystnie jest za każdym razem brać więcej niż 2 mole aldehydu mrówkowego na 1 hydroksyl fenolowy.

Przykład VIII. Do kwaśnego roztwo-

ru.kondensacji, zawierającego 93 części aniliny, 600 części 7%-ego kwasu solnego i 83 części roztworu 38%-ego aldehydu mrówkowego, wlewa się alkaliczny roztwór 20 części alkoholu wielofenolowych według przykładu VII i miesza przez czas pewien ze 120 częściami mączki drzewnej. Następnie zobojętnia się większą część kwasu rozcieńczonym ługiem sodowym, zakończy zobojętnianie sodą, gąszcz odsacza, przemywa i suszy. Dokładnie zmielony proszek daje się stłaczać na kształtki o znakomitych własnościach.

Przykład IX. 100 części nietopliwej żywicy według przykładu II miele się i stłacza z 10 częściami odparowanego i wysuszonego produktu kondensacji otrzymanego z 1 mola mocznika i 2 moli aldehydu mrówkowego. Kształtki wykazują wysoką wytrzymałość mechaniczną.

Przykład X. 100 części bezwodnej formaldehydoaniliny zawieszają się w 400 częściach wody i zadaje roztworem 120 części 37%-ego kwasu solnego w 300 częściach wody. Dodając 10 części aldehydu mrówkowego w temperaturze 69°C, miesza się dopóty, dopóki nie utworzy się przezroczysty roztwór, poczem dodaje otrzymanego z 20 części fenolu według przykładu VII roztworu alkoholów wielofenylowych i powstały produkt kondensacji, mieszając dokładnie, wlewa do gąszczu papki papierowej, zawierającej 120 części suchego błonnika. Po mieszanii przez czas pewien zobojętnia się, przesacza i suszy. Pozostałość po przesączeniu można wprowadzić do holendra i przerobić w sposób zwykły na papier. Zapomocą nakładania tych arkuszy jeden na drugi i stłaczania otrzymuje się ciała stłoczone o nadzwyczajnej wytrzy-

małości mechanicznej i elektrycznej. Zamiast aniliny względnie bezwodnej formaldehydoaniliny można stosować w przykładach powyższych również i ich homologi, jak o-toluidynę, m-ksylidynę i t. d., względnie odpowiednie zasady Schiff'a lub mieszaniny wspomnianych homologów, zwłaszcza zawierające anilinę, względnie bezwodną formaldehydoanilinę.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania żywic sztucznych z produktów kondensacji, otrzymanych działaniem więcej niż równoważnej ilości aldehydu mrówkowego na aminy aromatyczne w obecności w przybliżeniu równoważnej ilości kwasu, znamienny tem, że te produkty kondensacji, ewentualnie zmieszane z dodatkami, jak z substancjami tworzącymi żywice, z ciałami wypełniającymi i z topnikami, łączy się z dalszą ilością aldehydów lub środków odszczepiających aldehydy lub z mieszaninami tego rodzaju ciał i ewentualnie przerabia dalej na nietopliwe kształtki.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że formowanie wspomnianych produktów uskutecznia się zapomocą lania lub stłaczania ewentualnie w obecności ciał o charakterze zasadowym lub kwaśnym, np. kwas salicylowy, ftalowy lub stearynowy, trójetanoloamina albo tlenek wapnia, które wpływają na szybkość twardnienia.

Gesellschaft für
Chemische Industrie in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.