

5 listopada 1932 r.

C08g 37/24²

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16655.

Kl. ~~39 b 22~~

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

39 b⁵ 37/24

Sposób wytwarzania sztucznych mas, zawierających materiały wypełniające.

Zgłoszono 5 listopada 1931 r.

Udzielono 27 czerwca 1932 r.

Pierwszeństwo: 12 listopada 1930 r. (Szwajcaria).

Jak wiadomo, przez kondensację amin aromatycznych z aldehydem mrówkowym w obecności kwasu i po następującem potem usunięciu kwasu otrzymuje się produkty, które przemyte, wysuszone i rozdrobnione, ewentualnie w obecności środków utwardzających, można prasować na gorąco na jednorodną masę sztuczną (patenty polskie Nr. Nr. 10636, 12934, 12937).

Proponowano już, aby te produkty kondensacji mieszać przed sprasowaniem z materiałami wypełniającymi bądź przez zmieszanie suchego proszku, który ma być prasowany, z materiałami wypełniającymi (patent Nr 10636), bądź przez zmieszanie kwaśnego roztworu kondensacyjnego z ma-

terjałami wypełniającymi, poczem produkt kondensacji strąca się na materiale wypełniającym przez usunięcie kwasu; ten sposób jest w porównaniu z pierwszym dogodniejszy technicznie i korzystniejszy, ponieważ sprasowane kształtki, otrzymywane z tych mieszanin, są znacznie jednorodniejsze (patent Nr 12935). W tym ostatnim patencie zaznaczono przytem (przykład 4), że sposób ten można stosować z dobrym wynikiem do otrzymywania papieru.

Obecnie wykryto, że dobry sposób otrzymywania materiałów sztucznych, zawierających materiały wypełniające, przy zastosowaniu wymienionych w powyższych patentach produktów kondensacji, polega

na tem, że jako produkt wyjściowy stosuje się strącone i przemyte produkty kondensacji, które się następnie mieszają w stanie wilgotnym z materiałami wypełniającymi, poczem suszy się je w znany sposób i prasuje po ewentualnem poprzednim rozdrobnieniu.

W porównaniu ze sposobem mieszania proszku, który ma być sprasowany, z materiałem wypełniającym w stanie suchym niniejszy sposób posiada tę zaletę, że zmieszanie składników następuje znacznie dokładniej, przyczem otrzymuje się produkt jednorodniejszy. Wytwarzana przytem zawiesina posiada dowolny stopień rozdrobnienia, a nawet może mieć postać koloidalną.

W porównaniu ze sposobem strącania produktów kondensacji na materiale wypełniającym sposób niniejszy posiada tę zaletę, że należy przemywać tylko strąconą żywicę, a nie całą mieszaninę, co daje dużą oszczędność pracy. Prócz tego sposób ten jest znacznie prostszy, gdyż unika się utrudnienia wymywania, spowodowanego przez materiały wypełniające. Następnie zaleta sposobu polega też i na tem, że można stosować również i takie materiały wypełniające, które ulegają zmianom pod działaniem kwasów. Dotyczy to zarówno otrzymywania materiałów w postaci proszków, płatków lub skrawków, które się następnie prasuje jak i otrzymywania papieru lub tektury.

Sposób otrzymywania papieru lub tektury według wynalazku posiada prócz tego następujące zalety.

Według sposobu, opisanego w patencie Nr 13935, dla najkorzystniejszych warunków napawania materiałów wypełniających konieczne są stosunkowo wielkie rozcieńczenia, skutkiem czego produkt kondensacji wypada w postaci subtelnej zawiesiny, co powoduje pewne trudności przy odwadnianiu mieszaniny na sitach, stosowanych do wyrobu arkuszy. Prócz tego zachodzą

z łatwością straty żywicy z tego powodu, że sita nie zatrzymują bardzo drobnych cząstek żywicy, częściowo nie związanych przez materiał wypełniający. W sposobie niniejszym, w którym strącanie produktu kondensacji nie odbywa się w obecności materiału wypełniającego, można w ten sposób dobierać warunki strącania, np. stężenie roztworów, aby produkt kondensacji wypadał w postaci względnie gruboziarnistej, dającej się łatwo przemywać, i tworzył z materiałem wypełniającym mieszaninę, dającą się łatwo odwadniać we wszystkich maszynach, służących do wyrobu papieru, i tracącą na sitach bardzo małe ilości żywicy.

Stosowane według niniejszego wynalazku produkty kondensacji amin aromatycznych i aldehydu mrówkowego, otrzymywane w kwaśnym roztworze, mogą być otrzymywane jednym ze znanych, względnie powyżej opisanych sposobów, bądź przez kondensację równocząsteczkowych ilości amin i aldehydu w obecności kwasu, który się następnie usuwa, przyczem najpierw powstaje żywica topliwa, którą się następnie przeprowadza w stan nietopliwy przez dodanie aldehydowego środka utwardzającego, dodawanego już uprzednio do składników kondensacyjnych, bądź przez zastosowanie większej od równocząsteczkowej ilości aldehydu w jednym tylko procesie, przyczem otrzymuje się natychmiast żywicę nietopliwą. Następnie do żywicy można dodawać topniki, środki uplastyczniające, materiały nadające zabarwienie lub tym podobne. W podobny sposób można stosować analogiczne produkty kondensacji, które się otrzymuje przez traktowanie zasad Schiff'a kwasami, ewentualnie w obecności aldehydów.

Jako materiały wypełniające można stosować najrozmaitsze materiały pochodzenia zwierzęcego, roślinnego lub mineralnego, czy to w postaci proszku, jak mąkę drzewną, azbestynę, skórę sproszkowaną

na lub proszek korkowy, czy to pod postacią włóknistą, jak bawełnę o dowolnej postaci, następnie materiały celulozowe, takie, jak celuloza siarczynowa, siarczanowa lub sodowa, masa drzewna, stary papier, szmaty, len, juta, jedwab, wełna i t. d. Materiały wypełniające można poddać przed ich użyciem odpowiedniemu traktowaniu wstępnemu, np. materiałami nadającymi zabarwienie, lub tym podobnemu. Mieszanie tych materiałów wypełniających z wymytą i jeszcze wilgotną żywicą uskutecznia się najlepiej w odpowiednich urządzeniach mieszających, względnie mielących, np. w holendrach, młynkach papierniczych, gniotownikach, rozcieraczach i t. d. Wilgotną żywicę oddzielnie lub razem z materiałami wypełniającymi oraz innymi dodatkami, takimi jak topniki, środki uplastyczniające, materiały nadające zabarwienie lub tym podobne, można przeprowadzać w stan koloidalny zapomocą odpowiednich urządzeń.

W pewnych przypadkach dobrze jest mieszać wilgotny, lecz jeszcze nieprzemity, osad z materiałem wypełniającym i dopiero wtedy, to jest w obecności materiału wypełniającego, usuwać zawarte w nim elektrolity przez wymywanie. W ten sposób można np. w ciągu krótkiego czasu wymywać żywicę, otrzymywaną pod postacią szlamu, gdyż obecność materiału wypełniającego powoduje spulchnienie żywicy.

Przy otrzymywaniu papieru wyrabia się taśmę papieru w znany sposób po dokładnem uprzedniem zmieszaniu składników. Rozcieńczoną mieszaninę materiałów, oczyszczoną zapomocą odpowiednich urządzeń oczyszczających, przerabia się na arkusze na maszynach papierniczych ciągłych lub okrągłych, przyczem te ostatnie zbudowane są w postaci filtru próżniowego; otrzymany arkusz układa się i prasuje, a następnie suszy przeprowadzając przez odpowiednie urządzenie ogrzewające znane w papiernictwie. Otrzymane wyroby, to jest

papier, tekturę lub tym podobne, prasuje się pojedynczo lub w kilku warstwach w wyższej temperaturze pod ciśnieniem, nadając im postać całkowicie jednorodnych kształtek o doskonałych właściwościach mechanicznych i elektrycznych. Produkty te dają się z łatwością obrabiać i stosować do licznych celów jak np. do wyrobu izolatorów elektrycznych, następnie w budownictwie zamiast drzewa, do budowy maszyn, a zwłaszcza maszyn przemysłu włókienniczego, do wyrobu cicho pracujących kół zębatych, do wyrobu instrumentów akustycznych, następnie jako materiał uszczelniający do cieczy, par i gazów.

Do wyrobu innych mas prasowanych, zawierających materiały wypełniające można bezpośrednio suszyć wilgotną mieszaninę i następnie po odpowiedniem zmieleniu lub roztarciu jako proszek lub luźną masę włóknistą albo skrawki poddawać prasowaniu.

Przykład I. 93 części wagowe aniliny (1 mol) rozpuszcza się w 100 częściach wagowych 36,5%-owego kwasu solnego (1 mol) i 1000 częściach wagowych wody. Następnie dodaje się 98 części wagowych 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (1,2 mola). Otrzymany czerwony roztwór, którego temperaturę utrzymuje się w pobliżu 30°, po półgodzinnem staniu wlewa się do roztworu 41 części wagowych wodorotlenku sodu (98%-owego) w 500 częściach wagowych wody. Powstający osad, prawie biały, przemycza się aż do zaniku obecności elektrolitów najlepiej na filtrze komórkowym i filtruje aż do obliczonej wagi suchej substancji, poczem jeszcze w stanie wilgotnym dokładnie miesza ze 100 częściami celulozy siarczanowej, zmielonej uprzednio w holendrze w obecności niezbędnej ilości wody na włókna o długości około 2 mm. Do tego celu można stosować ten sam holender, który służył do mielenia celulozy. Odpowiednio rozcieńczoną mieszaninę przerabia się na papier na zwykłych

maszynach papierniczych (Fourdrinier'a). Dla całkowitego uniknięcia strat włókna lub żywicy przy wyrobie papieru nadaje się maszynie taką konstrukcję, która umożliwia całkowite krążenie wód odciekowych, to znaczy że zbiera się wodę, spływającą z sit i pras i stosuje ją do rozcieńczania masy papierowej przed maszyną. Suchy papier można prasować na jednorodne kształtki w temperaturze 160°C pod ciśnieniem $150\text{--}200\text{ kg/cm}^2$. Jeżeli prasuje się lub walcuje pojedyncze arkusze lub też kilka arkuszy, ułożonych w cienką warstwę, wówczas powstaje przezroczysta i gęsta folja. Papier prasowany w grubszych warstwach daje nadzwyczaj ciągliwe bloki jednorodne. Papier można również zwijać pod ciśnieniem i na gorąco, formując przedmioty wewnątrz puste, np. rury.

Przykład II. 93 części wagowe aniliny (1 mol) rozpuszcza się w 100 częściach wagowych 36,5%-owego kwasu solnego (1 mol) i 500 częściach wagowych wody. Następnie dodaje się 90 części wagowych 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (1,1 mola). Otrzymany czerwony roztwór po półgodzinnym staniu wlewa się w temperaturze około 30° do roztworu 40 części wagowych wodorotlenku sodu (100%-owego) w 1000 częściach wagowych wody, przyczem produkt kondensacji wypada jako jasny osad. Do słabo alkalicznej wodnej zawiesiny dodaje się roztwór alkoholu wielofenolowego (otrzymanego z jednego mola fenolu w słabo alkalicznym roztworze i 2,5 mola aldehydu mrówkowego) w ilości, odpowiadającej $\frac{1}{4}$ mola. Po krótkim mieszaniu produkt kondensacji aminy adsorbuje alkohol wielofenolowy. Osad przemywa się, filtruje i miesza w stanie wilgotnym w holendrze z miazgą (włóknami), otrzymaną ze szmat, przyczem waga suchej substancji szmat wynosi 75 części. Mieszaninę przerabia się na papier lub tekturę w maszynie papierniczej, tak jak w przykładzie 1, i poddaje powyżej opisanemu prasowaniu.

Otrzymane sprasowane przedmioty posiadają własności, podobne do opisanych w przykładzie I. Są one szczególnie odporne na temperaturę.

Przykład III. 100 części aniliny rozpuszcza się w 500 częściach alkoholu i 250 częściach kwasu octowego lodowatego, poczem dodaje się 110 części 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego. Po upływie pół godziny wytrąca się produkt kondensacji zapomocą wody i przemywa aż do całkowitego usunięcia kwasu. Wilgotny osad miesza się ze 150 częściami miazgi papierowej (po przeliczeniu na suchą substancję). Mieszaninę rozcieńcza się w odpowiedni sposób i przerabia na papier na zwykłej maszynie papierniczej. Suchy papier można prasować na jednorodne kształtki w temperaturze 160°C i pod ciśnieniem 180 kg/cm^2 .

Przykład IV. Zawiesinę produktu kondensacji 93 części wagowych aniliny (1 mol) i 85,5 części wagowych 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego (1 mol) przemywa się aż do usunięcia elektrolitów i filtruje. Wilgotną żywicę miesza się w holendrze z rozbitą miazgą, zawierającą 100 części suchej celulozy siarczynowej. Mieszaninę zawierającą materiał wypełniający suszy się następnie w suszarni próżniowej w temperaturze około 60° i rozrywa na spulchnioną masę włóknistą, którą się miesza dokładnie z 30 częściami furfurołu. Po sprasowaniu otrzymanego produktu w formach prasy w temperaturze $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem 150 kg/cm^2 otrzymuje się nadzwyczaj ciągliwe kształtki zupełnie jednorodne.

Przykład V. Osad produktu kondensacji 93 części wagowych aniliny i 98 części wagowych 40%-owego aldehydu mrówkowego, otrzymany tak jak w przykładzie I, miesza się po przefiltrowaniu i usunięciu elektrolitów z 75 częściami mielonych odpadków skóry, poczem otrzymaną masę, najlepiej wysuszoną w próżni i rozdrobnioną, prasuje się na kształtki w warunkach

podanych w przykładzie III. W ten sposób otrzymuje się kształtki bardzo ciągliwe, sprężyste i jednorodne.

Przykład VI. Do 10000 części kwasu octowego lodowatego dodaje się 200 części anhydroformaldehydoaniliny i pozostawia w zwykłej temperaturze w ciągu 24 godzin. Następnie dodaje się mieszając 40 części 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego. Po ogrzaniu w ciągu godziny do 40°C wytrąca się produkt kondensacji przez wlanie do wody. Po usunięciu ługu macierzystego rozrabia się produkt gorącą wodą i przemywa aż do usunięcia kwasu. Wilgotną żywicę miesza się ze 160 częściami miazgi papierowej (po przeliczeniu na suchą substancję) i dalej przerabia tak, jak podano w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania sztucznych mas,

zawierających materiały wypełniające, z produktów kondensacji amin aromatycznych z aldehydem mrówkowym, otrzymanych w roztworze kwaśnym i następnie wytrąconych przez usunięcie kwasu oraz pozabawionych elektrolitu, znamieny tem, że materiał wypełniający miesza się z produktami kondensacji w stanie wilgotnym ewentualnie z dodatkiem środków utwardzających, topników, substancyj barwiących i t. d., poczem mieszaninę bądźto bezpośrednio się suszy i rozdrabnia na proszek, nadający się do prasowania, albo przerabia na maszynach papierniczych na papier lub tekturę, a następnie suszy i we wszystkich przypadkach prasuje na gorąco.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.