

Warszawa, 10 sierpnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21723.

Kl. 12 q, 20/01.

Wilhelm Kraus
(Wiedeń, Austria).

Sposób wytwarzania produktów kondensacji.

Zgłoszono 18 maja 1934 r.
Udzielono 24 czerwca 1935 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania produktów kondensacji z fenoli, heksametylenotetraminy i mocznika względnie mieszanin mocznika i innych związków, reagujących z aldehydem mrówkowym. Otrzymane produkty wyróżniają się jasnym zabarwieniem i odpornością na działanie światła.

Wiadomo, że produkty kondensacji fenoli posiadają swoiste zabarwienie; z tego powodu wytwarzanie białych lub jasno zabarwionych produktów jest niemożliwe. Zabarwienie to jest powodowane zastosowaniem heksametylenotetraminy, używanej do utwardzania fenolowych produktów kondensacji i niemożliwej do pominięcia. Prócz tego kondensaty fenolowe są niebardzo odporne na światło, gdyż znane kondensaty

fenolowe zawierają jeszcze wolne wartościowości reszkowe, (p. Thiele „Annalen“ 306, 87, 1899; 308, 213, 1899; 319, 129, 1901; Kauffmann, Ber. der deutsch. Chem. Gesellsch. 40, 2341, 1907), do których przyłącza się tlen powietrza, zwłaszcza pod działaniem światła.

Brak odporności na działanie światła spowodowany jest specjalną budową cząsteczki kondensatu fenolowego. Znane stosowanie heksametylenotetraminy, jako środka, utwardzającego nowolaki, pozwala na wejście głębiej w tę budowę. Jeśli nowolak zadać heksametylenotetraminą, to odczyn pozostaje kwaśny nawet przy użyciu większej ilości heksametylenotetraminy, niż potrzeba do zobojętnienia obecnego kwasu. W razie dodania jednak dostatecznie dużej

ilości heksametylenotetraminy osiąga się wreszcie odczyn alkaliczny. Ilość heksametylenotetraminy, zdolna do wywołania odczynu alkalicznego, jest nie zawsze jednako-
wa. Zmienia się ona zależnie od rodzaju kwasu, użytego do kondensacji, zależnie od czasu trwania ogrzewania oraz od innych czynników. Nieraz, aby wystąpił odczyn alkaliczny, trzeba do nowolaku, wytworzonego z 1 mola fenolu, dającego się kondensować, dodać 1 mol a ewentualnie nawet więcej heksametylenotetraminy. Heksametylenotetramina bowiem posiada trzy zdolne do reakcji końcowe wiązania podwójne, które działają jako wolne wartościowości resztkowe. Oczywiście więc produkt nowolakowy stanowi zespół nienasyconych wiązań względnie wolnych wartościowości resztkowych, które zostają nasycone wolnymi wartościowościami resztkowymi heksametylenotetraminy. Heksametylenotetramina wchodzi w skład budowy cząsteczki nowolaku i zmienia jej właściwości zasadowe. Tworzenie się cząsteczki nowolaku następuje w obecności heksametylenotetraminy w sposób swoisty. Dzięki trzem podwójnym wiązaniom heksametylenotetraminy, znajdującym się obok siebie, powstają zamiast prostych łańcuchów cząsteczkowych wielowymiarowe siatkowate twory o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym, które w gorącej prasie mogą bardzo szybko krzepnąć na masy bardzo twarde.

Oprócz tej znacznej wady heksametylenotetramina powoduje również i tę, już wspomnianą, wadę, iż wywołuje niepożądane zabarwienie.

Okazało się, że z fenoli, pomimo zastosowania heksametylenotetraminy, można otrzymywać produkty jasno zabarwione i odporne na światło, jeżeli wszystkie wolne wartościowości kondensatów fenolowych sprzęgnąć z innymi wolnymi wartościowościami resztkowymi związków jasnych i odpornych na światło. Jako związki tego typu specjalnie odpowiedniami okazały się heksa-

metylenotetraminowe produkty kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym.

Zgodnie z wynalazkiem postępuje się w ten sposób, że fenole, mocznik względnie mieszaniny mocznika i innych związków, reagujących z aldehydem mrówkowym, heksametylenotetraminę względnie związki, działające podobnie jak heksametylenotetramina, wprowadza się w reakcję w środowisku kwaśnym, przyczem materiałów dodatkowych, zastosowanych obok fenoli, należy użyć w takiej ilości, ażeby nasycić wszystkie wolne wartościowości resztkowe fenolowych produktów kondensacji.

Sposób według wynalazku niniejszego można przeprowadzać np. według niżej podanych przykładów.

1. Fenole i aldehyd mrówkowy kondensuje się w środowisku kwaśnym na znaczne nowolaki nieutwardzalne. Oddzielnie również w środowisku kwaśnym kondensuje się mocznik, aldehyd mrówkowy i heksametylenotetraminę. Przez kondensację mocznika przy użyciu heksametylenotetraminy otrzymuje się cząsteczki o budowie wielowymiarowej z wolnymi wartościowościami resztkowymi. Przy połączeniu obu osobno wytworzonych kondensatów wolne wartościowości resztkowe, obecne w nowolaku, zostają związane, a tem samem zostają one unieszkodliwione, wskutek wytworzenia wysokocząsteczkowych związków bardzo rozgałęzionych.

Jeśli zależy na wytwarzaniu mas specjalnie odpornych na światło, należy dbać o to, ażeby bezwarunkowo wszystkie wolne wartościowości uboczne (resztkowe) nowolaków były nasycone heksametylenotetraminowymi produktami kondensacji.

Do ustalenia pożądanego stanu związania wszystkich wolnych wartościowości resztkowych odpowiedniemi okazało się badanie, opisane poniżej. Jakąkolwiek część masy nowego produktu kondensacji, wytworzonego po zmieszaniu, zadaje się nieco większą ilością heksametylenotetraminy, niż

potrzeba do związania istniejącego kwasu kondensacyjnego. Jeśli wszystkie wolne wartościowości resztkowe są zajęte, to dodatek ten wywołuje odczyn alkaliczny. Jeśli wolne wartościowości resztkowe jeszcze istnieją, to dodana heksametylenotetramina wchodzi w skład budowy cząsteczki i wtedy odczyn pozostaje kwaśny. Dobrze jest więc, jeśli odczyn pozostaje kwaśny, dodawać heksametylenotetraminowych produktów kondensacji dopóty, aż dalsza próba wykaze, że wszystkie wartościowości cząstkowe zostały nasycone.

Nazwa „nowolaki” obejmuje znane produkty, powstające przez kwaśną kondensację fenoli i aldehydu mrówkowego i stale zachowujące topliwosć. Proces utwardzania nowolaku można posunąć aż do wydzielenia żywicy z wodnego roztworu, można jednak również proces kondensacji prowadzić tylko do chwili, w której otrzymuje się nowolaki jeszcze rozpuszczalne w wodzie.

Łączenie nowolaku z heksametylenotetraminowym produktem kondensacji powinno być uskuteczniane w specjalnych warunkach. Kondensaty miesza się, poczem powstały produkt bez doprowadzania ciepła poddaje się celowo procesowi dojrzewania, t. j. ewentualnie pozostawia się go, mieszając, dopóty, aż z tej mieszaniny powstanie nowy produkt kondensacji (produkt sprzężenia). Gdyby produkt, otrzymany przez zmieszanie, ogrzać bezpośrednio po zmieszaniu do wysokiej temperatury, to ewentualnie każdy ze składników, jako taki, uległby polimeryzacji i w tym przypadku powstałyby masy źle twardniejące i ciemno zabarwione. Po skończonym wytwarzaniu nowego produktu kondensacji oddestylowuje się wodę z formaldehydu oraz wodę, pochodzącą z reakcji, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem, i produkt kondensacji miesza w odpowiednich mieszarkach z celulozą albo innymi materiałami wypełniającymi. Można jednak zarówno nowolak, jak i produkt heksamety-

lenotetraminowy uwalniać od wody osobno zapomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w możliwie niskiej temperaturze. Oddestylowane masy miesza się razem i poddaje się wzajemnemu oddziaływaniu na siebie bez ogrzewania dopóty, aż powstanie nowy produkt kondensacji.

2. Kondensuje się (zwykle ogrzewając) fenole, mocznik, aldehyd mrówkowy i heksametylenotetraminę w środowisku kwaśnym o stężeniu jonów wodorowych (mierzonem w wyjściowym aldehydzie mrówkowym), którego wartość p_H jest większa od 3. Heksametylenotetraminy stosuje się tyle, ażeby mieszanina reakcyjna już od początku wykazywała odczyn kwaśny, albo też przybierała ten odczyn po skończonym ogrzewaniu.

Pożądane jest wytwarzanie nienasyconych kondensatów mocznikowych, które ze swej strony podczas procesu kondensacji mają się przyłączyć do obecnych nienasyconych kondensatów fenolowych. Wytwarzanie nienasyconych kondensatów mocznikowych jest, jak stwierdzono, funkcją stężenia jonów wodorowych. Podczas gdy w środowisku alkalicznym powstają wyłącznie nasycone związki metylołowe, to przy wartości p_H , większej od 3, tworzą się głównie nienasycone związki metylenowe. Stosunki te ujawniają się również, jeśli na początku reakcji zastosować fenole, mocznik i heksametylenotetraminę, ponieważ przy tym sposobie pracy kondensację przeprowadza się w środowisku o stężeniu jonów wodorowych, którego wartość p_H jest większa od 3.

Kondensację z ogrzewaniem prowadzi się dopóty, aż z gorącego roztworu zaczną wypadać żywice, które po wydzieleniu można z korzyścią stężyć w próżni na żywice mniej lub bardziej rzadko płynne, usuwając wszystką lub prawie wszystką wodę. Reakcję można prowadzić w temperaturze wrzenia albo poniżej tej temperatury albo pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia.

Do mieszaniny reakcyjnej można bezpośrednio w ciągu kondensacji, utrzymując odczyn kwaśny, dodać heksametylenotetraminy od razu albo porcjami.

3. Wszystkie materiały wyjściowe kondensuje się, ogrzewając w środowisku kwaśnym o stężeniu jonów wodorowych (mierzonem w wyjściowym aldehydzie mrówkowym), którego wartość p_H jest większa od 3. W tej postaci wykonania sposobu można z początku wprowadzić tyle tylko heksametylenotetraminy, ażeby mieszanina reakcyjna już od początku reagowała kwaśno. Pozostałe ilości heksametylenotetraminy, utrzymując odczyn kwaśny, dodaje się później od razu albo porcjami.

Chłodzenie, które stosuje się od początku kondensacji, zwłaszcza przy doświadczeniach na większą skalę, należy skutecznie zapomocą zabiegów mechanicznych, jak np. mieszania.

Również i przy tym sposobie wykonania, jak podano w punkcie 2, następuje sprzężenie cząsteczek.

Stosunek ilościowy stosowanych fenoli i aldehydu mrówkowego przy każdym z wymienionych sposobów powinien być taki, ażeby na jedną gramocząsteczkę fenoli przypadała mniej więcej 1 gramocząsteczka aldehydu mrówkowego. Stosunek ten może jednakże ulegać zmianom powyżej i poniżej tej granicy. Na 1 gramocząsteczkę mocznika powinna przypadać mniej więcej 1 lub większa liczba gramocząsteczek aldehydu mrówkowego. Ilości stosowanej heksametylenotetraminy są określone przez konieczność utrzymywania stale kwaśnego odczynu. Dokładnych granic ilościowych w odniesieniu do heksametylenotetraminy nie można wskazać.

Jako fenole można stosować fenol, krezołę izomeryczną, ewentualnie w odpowiednich mieszaninach, i fenole wielowartościowe.

Zamiast mocznika można również stosować jego mieszaniny z innymi związkami,

reagującymi z aldehydem mrówkowym. Takimi związkami są np.: tiomocznik, uretan, rozmaite amidy kwasowe, jak formamid, acetamid lub oksamid.

Zamiast samej heksametylenotetraminy można również stosować odpowiednie ilości amonjaku i aldehydu mrówkowego; w tym przypadku heksametylenotetramina powstaje w roztworze reakcyjnym. Tak samo jak heksametylenotetraminę można stosować inne podobnego typu azotowe związki aldehydu mrówkowego, posiadające również wolne wartościowości resztkowe, przyczem można je stosować zamiast heksametylenotetraminy albo jednocześnie z nią. Związkami tego typu są np.: formaldehydowe związki hydrazyny oraz jedno- i dwu-alkylowe związki amonjaku.

Jeśli w ciągu kondensacji powstaną związki nienasycone, to można wprowadzać dalsze ilości heksametylenotetraminy, nie zmieniając przez to odczynu kwaśnego.

Jako kwaśne środki kontaktowe można stosować kwasy nieorganiczne i organiczne, związki, odszczepiające kwasy, kwaśno reagujące sole, osobno albo zmieszane ze sobą, o ile stałe dysocjacji środków kontaktowych pozwalają na osiągnięcie wartości p_H w granicach według wynalazku. Dodawanie tych środków skutecznia się od razu albo porcjami. Dobrze jest kwaśny środek kontaktowy rozpuścić w aldehydzie mrówkowym przed wprowadzeniem innych materiałów początkowych.

Specjalną zaletę tego sposobu stanowi, że produkt reakcji, w odróżnieniu od produktów, dających się otrzymać przy tem samem stężeniu jonów wodorowych sposobami znanymi, można uwalniać od wody pod ciśnieniem zmniejszonym lub zwykłym i że można do niego dodawać materiałów wypełniających, gdyż jest on plastyczny.

Masy, które można otrzymywać przy odpowiednich stężeniach jonów wodorowych sposobami według wynalazku z fenoli i mocznika bez dodatku heksametyleno-

tetraminy, już po krótkim ogrzewaniu stają się tak twarde, iż nie można ich już mieszać z materiałami wypełniającymi.

W wielu przypadkach, zwłaszcza jeśli do kondensacji stosować lotne kwasy mocne, korzystnym okazuje się usuwanie kwasów, gdyż inaczej mogłyby one nagryzać formy do prasowania. Można to uskutecznić przez przemywanie, całkowite lub częściowe zobojętnienie, dializę lub podobne zabiegi. Sól, powstające podczas zobojętniania, można usuwać również przez wymywanie lub dializę. Stłaczaniu poddaje się albo produkty oczyszczone, albo produkty już oczyszczone i ponownie zakwaszone kwasami nietłymi. To samo dotyczy usuwania obecnych kwasów, jeśli z jednej strony kondensuje się fenol, a z drugiej strony sam mocznik; w tym przypadku unieszkodliwienie produktu w wyżej opisany sposób uskutecznia się przed zmieszaniem albo po zmieszaniu osobno wytworzonych produktów kondensacji.

Żywice, otrzymane w dowolnej fazie procesu wytwarzania, najlepiej po destylacji, miesza się z materiałami wypełniającymi i włóknistymi.

Żywice zaleca się przed ich stłoczeniem poddać polimeryzacji wstępnej aż osiągną one zdolność rozplływania się, potrzebną do stłaczania. Osiąga się to przez ogrzewanie w temperaturach 50 — 120°C albo przez obróbkę mechaniczną na ogrzanych kalandrach. Aby otrzymać produkty prasowane możliwie jasno zabarwione, trzeba podczas stłaczania unikać temperatur, które w produkcie sprasowanym wywołują odczyn alkaliczny, powodujący niepożądane zabarwienie oraz rozkład. Naogół nie należy przy stłaczaniu przekraczać temperatur około 160°C. Czas stłaczania w wysokich temperaturach nie powinien być zbyt długi.

Przykład I. 94 części wagowych fenolu, 81 części wagowych 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, 1 część wagową kwasu szczawiowego gotuje się w ciągu ½

godziny pod chłodnicą zwrotną. Wydzieła się nowolak w postaci rzadkiej żywicy lepkiej. 60 części wagowych mocznika, 122 części wagowych 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, 0,25 części wagowych kwasu szczawiowego, oziębiając, pozostawia się w spokoju w ciągu 5 godzin. Temperatura nie powinna przekroczyć 7°C. Do powstającej gęstej, kłajstrowatej masy wprowadza się roztwór 5 części wagowych heksametylenotetraminy w małej ilości wody, poczem jeszcze pozostawia w spokoju przez pewien czas, np. 12 — 24 godzin. Otrzymany kondensat mocznikowy miesza się na zimno z kondensatem fenolowym. Produkt, wytworzony przez zmieszanie, pozostawia się w spokoju przez 20 — 24 godzin, następnie miesza z materiałami włóknistymi i wypełniającymi i suszy przez ogrzewanie w próżni. Przed stłaczaniem masę obrabia się na kalandrach dopóty, aż osiągnie ona potrzebny stopień polimeryzacji.

W poniżej podanych przykładach „części” oznaczają zawsze części wagowe.

Przykład II. Nowolak przygotowuje się, jak podano w przykładzie I. Wytwarzanie kondensatu mocznikowego uskutecznia się przez ogrzewanie w ciągu 1-ej godziny w temperaturze 65°C 120 części mocznika, 244 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, 9,3 części heksametylenotetraminy i 1 części kwasu szczawiowego. Oziębiony kondensat mocznikowy miesza się z zimnym nowolakiem, przyczem wyraźnie następuje zgęstnienie rzadko-płynnego nowolaku. Połączoną masę pozostawia się przez 24 godzin i miesza z materiałami wypełniającymi. Suszenie i dalsza przeróbka masy włóknistej odbywa się odpowiednio, jak w przykładzie I.

Przykład III. Wytwarzanie nowolaku uskutecznia się według przykładu I. Kondensat mocznikowy otrzymuje się, jak opisano poniżej: 54 części mocznika, 77,6 części tiomocznika, 122 części 40%-owego

(objęt.) aldehydu mrówkowego, 0,8 części kwasu szczawiowego, oziębiając, pozostawia się w spokoju przez 17 godzin. Temperatura reakcji nie powinna przekraczać 14°C. Do powstałego roztworu kłajstrowatego wprowadza się 8 części heksametylenotetraminy. Wreszcie łączy się oba kondensaty i pozostawia przez 15 godzin, poczem skutecznie się destylację w próżni i dalszą obróbkę przeprowadza według przykładu I.

Przykład IV. Nowolak wytwarza się w następujący sposób: 94 części fenolu, 81 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, 1 część kwasu szczawiowego ogrzewa się w ciągu $\frac{1}{4}$ godziny pod chłodnicą zwrotną. Powstały roztwór pozostaje zupełnie przezroczysty. Żywica się nie wydzieliła. Wytwarzanie kondensatu mocznikowego: 60 części mocznika, 122 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, 0,5 części heksametylenotetraminy, 0,5 części kwasu szczawiowego ogrzewa się w temperaturze 65°C w ciągu $\frac{3}{4}$ — 1 godziny. Do nieco ciepłego jeszcze roztworu: nowolaku wprowadza się kondensat mocznikowy, poczem natychmiast się go chłodzi. Wytworzona mieszanina z początku jest zupełnie przezroczysta, jednakże podczas stania nieco mętnieje. Do roztworu zmieszanego dodaje się następnie materiałów wypełniających, pozostawia całą masę w spokoju co najmniej przez 24 godziny, poczem suszy w próżni.

Przykład V. Nowolak wytwarza się według przykładu I, a kondensat mocznikowy według przykładu IV. Oba oziębione kondensaty łączy się, pozostawia przez 24 godz. bez dopływu ciepła, a następnie destyluje w próżni. Oddestylowaną masę o odczynie bardzo kwaśnym przed zmieszaniem albo po zmieszaniu z włóknami zobojętnia się zapomocą dodatku alkoholowego ługu potasowego albo innych alkalicznie reagujących środków, aż do zupełnie słabo kwaśnej reakcji.

Przykład VI. Nowolak, wytworzony według przykładu I, zagęszcza się przez destylację w próżni. Kondensat mocznikowy wy-

tworza się według przykładu IV, zobojętnia i zagęszcza w próżni. Obie zagęszczone masy miesza się dokładnie, pozostawia bez dopływu ciepła przez 24 godziny i przerabia dalej, jak w przykładzie I.

Przykład VII. Wytwarzanie nowolaku: 94 części fenolu, 50 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego; 3 części objętościowe 38%-owego kwasu solnego gotuje się pod chłodnicą zwrotną aż do wydzielania żywicy. Wytwarzanie kondensatu mocznikowego: 120 części mocznika, 194 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, 21 części heksametylenotetraminy, 5 części kwasu szczawiowego ogrzewa się w temperaturze 60 — 70°C dopóty, aż wystąpi odczyn kwaśny. Oba kondensaty łączy się ze sobą, zobojętnia kwas ługiem sodowym, poczem miesza jeszcze w ciągu 24 godzin i wreszcie miesza się z włóknami i suszy.

Przykład VIII. 46 części fenolu, 30 części mocznika, 4,7 części heksametylenotetraminy, 1,5 części kwasu szczawiowego, 101 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego ogrzewa się w ciągu $\frac{1}{2}$ — 1 godz pod chłodnicą zwrotną dopóty, aż w gorącym roztworze osadzi się oleista rzadka, lepka bezbarwna żywica. Odczyn roztworu i wydzielonej żywicy jest bardzo kwaśny. Rzadką lepłą żywicę możliwie dokładnie zagęszcza się przez destylację, przyczem powstaje zupełnie bezbarwna, przezroczysta, jak szkło, i w podwyższonej temperaturze rzadka, lepka żywica, którą po zmieszaniu z celulozą pozostawia się w temperaturze 50 — 90°C, albo przerabia w gorących kalandrach w temperaturze 100 — 120°C dopóty, aż nabierze zdolności rozpliwania się, potrzebnej do stłaczania.

Przykład IX. 46 części fenolu, 27 części mocznika, 3,8 części tiomocznika, 4,7 części heksametylenotetraminy, 1,5 części kwasu szczawiowego, 101 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego ogrzewa się w ciągu $\frac{1}{2}$ — 1 godz pod chłodnicą zwrotną dopóty, aż żywica zacznie się wydzielać.

Dalsza obróbka odbywa się według przykładu VIII. Również i w tym przykładzie wykonania powstaje zupełnie niezabarwiona przezroczysta żywica o odczynie kwaśnym.

Przykład X. 46 części fenolu, 30 części mocznika, 4,7 części heksametylenotetraminy, 1,5 części kwasu szczawiowego, 101 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego ogrzewa się w ciągu 20 — 30 minut pod chłodnicą zwrotną. Do gorącego roztworu o odczynie kwaśnym wprowadza się 2,3 części heksametylenotetraminy, rozpuszczonej w małej ilości wody, przyczem odczyn kwaśny zostaje zachowany. Powstająca żywica jest przezroczysta, jak szkło, i łatwo topliwa przy ogrzewaniu. Dalsza obróbka odbywa się według przykładu VIII.

Przykład XI. 46 części fenolu, 330 części mocznika, 4,0 części heksametylenotetraminy, 1,5 części 44%-owego (objęt.) kwasu solnego, 101 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego ogrzewa się w ciągu $\frac{1}{2}$ — 1 godziny w temperaturze 60°C. Powstaje rzadki, lepki, na zimno słabo zmętniony roztwór żywicy o odczynie mocno kwaśnym. Roztwór ten pozostawia się w ciągu kilku godzin w niskiej temperaturze, poczem zobojętnia alkoholowym ługiem potasowym, aż do reakcji słabo kwaśnej. Można go również zobojętnić zupełnie, a później znowu nieco zakwasić kwasem szczawiowym. Wreszcie wytrąca się żywicę zapomocą wody i przemywa. Następnie stęża się ją przez destylację w próżni i obrabia dalej według przykładu VIII. Powstające produkty są zupełnie przezroczyste.

Przykład XII. Kondensuje się 46 części fenolu, 45 części mocznika, 5,0 części heksametylenotetraminy, 1,7 części kwasu szczawiowego, 1,32 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego.

Przykład XIII. 46 części fenolu, 60 części mocznika, 9,2 heksametylenotetraminy, 3 części kwasu szczawiowego, 154 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego

ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną aż do wydzielenia żywicy. Żywicę przerabia się dalej według przykładu VIII.

Przykład XIV. 46 części fenolu, 30 części mocznika, 2,3 części heksametylenotetraminy, 101 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, zawierającego 3 części objęt. 44%-owego (objęt.) kwasu solnego, miesza się, mocno oziębiając i stale poruszając. Temperatura nie powinna przekroczyć 30°C. Po kilkogodzinnem staniu, mieszając, wprowadza się do żywicowatej masy 3 części heksametylenotetraminy, rozpuszczonej w małej ilości wody. Odczyn kwaśny zostaje zachowany. Następnie wytworzoną masę zagęszcza się przez destylację w próżni, miesza z włóknami i materiałem wypełniającym i dopóty obrabia na ogrzanych kalandrach, aż masa osiągnie zdolność rozpływania się, potrzebną do prasowania.

Przykład XV. 54 części metakrezolu, 27 części mocznika, 3,8 części tiomocznika, 2,5 części heksametylenotetraminy, 101 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, zawierającego 3 części objętościowe 44%-owego (objęt.) kwasu solnego, traktuje się, jak podano w przykładzie XIV. Reakcja, przebiegająca egzotermicznie, jest mniej energiczna, niż w przykładzie XIV. Po 20 godzinnem staniu do masy tej dodaje się 3 części heksametylenotetraminy, poczem zobojętnia się ją alkoholowym ługiem potasowym i destyluje. Żywicę, zgęszczoną przez destylację, zadaje się 1 — 3 części kwasu szczawiowego, rozpuszczonego w spirytusie, miesza z celulozą i obrabia dalej według przykładu XIV.

Przykład XVI. 46 części fenolu, 27 części mocznika, 4,4 części uretanu, 2,5 części heksametylenotetraminy, 101 części 40%-owego (objęt.) aldehydu mrówkowego, zawierającego 3 części objętościowe 44%-owego (objęt.) kwasu solnego, kondensuje się w taki sam sposób, jak w przykładzie I. Następnie wytworzoną masę miesza się z ma-

terjałami wypełniającymi i włóknistymi i suszy w próżni. Dalsza obróbka odbywa się tak samo, jak w przykładzie I. Zamiast uretanu można stosować odpowiednią ilość acetamidu, formamidu, oksamidu albo innego amidu kwasowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji z fenoli, heksametylenotetraminy i mocznika względnie z mieszanin mocznika i innych związków, reagujących z aldehydem mrówkowym, znamienny tem, że fenole, mocznik względnie mieszaniny mocznika i innych związków, reagujących z aldehydem mrówkowym, heksametylenotetraminę względnie związki, podobnie do niej działające, i aldehyd mrówkowy wprowadza się w reakcję w środowisku kwaśnym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że materiały wyjściowe, jak mocznik względnie mieszaninę mocznika z innymi związkami, reagującymi z aldehydem mrówkowym, i heksametylenotetraminę, stosowane obok fenoli, stosuje się w takiej ilości, ażeby wszystkie wolne wartościowości resztkowe fenolowych produktów kondensacji zostały nasycone.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że w kwaśnym środowisku kondensuje się z jednej strony fenole i aldehyd mrówkowy na nowolaki nieutwardzalne, a z drugiej strony mocznik, heksametylenotetraminę i aldehyd mrówkowy również w kwaśnym środowisku, poczem tak wytworzone produkty kondensacji miesza się ze sobą.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że osobno wytworzone produkty kondensacji studzi się do temperatury pokojowej i miesza ze sobą, poczem produkt, powstały po zmieszaniu, poddaje się procesowi dojrzewania bez ogrzewania, ewentualnie mieszając.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że materiały wyjściowe kondensuje

się, ogrzewając, w środowisku o stężeniu jonów wodorowych, którego wartość p_H jest większa od 3, przyczem stosuje się tyle heksametylenotetraminy, ażeby mieszanina reakcyjna już od początku reagowała kwaśno albo nabierała odczynu kwaśnego po ogrzaniu.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że do mieszaniny reakcyjnej podczas kondensacji dodaje się odrazu albo porcjami heksametylenotetraminy, utrzymując odczyn kwaśny.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że materiały wyjściowe kondensuje się, ochładzając, w środowisku o stężeniu jonów wodorowych, którego wartość p_H jest większa od 3, przyczem reakcję rozpoczyna się tylko z tak wielką częścią przewidzianej ilości heksametylenotetraminy, ażeby mieszanina reakcyjna od początku reagowała kwaśno, przyczem pozostałe części heksametylenotetraminy, przeznaczone do późniejszego dodania, dodaje się odrazu albo porcjami przy zachowaniu odczynu kwaśnego.

8. Sposób według zastrz. 3 i 4, znamienny tem, że osobno wytworzone produkty kondensacji albo produkt, powstały po zmieszaniu tych produktów, stęża się przez destylację pod ciśnieniem normalnem albo pod ciśnieniem zmniejszonym.

9. Sposób według zastrz. 5 — 7, znamienny tem, że produkt reakcji stęża się przez destylację pod ciśnieniem normalnem lub pod ciśnieniem zmniejszonym.

10. Sposób według zastrz. 3 — 9, znamienny tem, że osobno wytworzone produkty kondensacji albo produkt, powstały po zmieszaniu tych produktów, przed destylacją albo po destylacji zobojętnia się albo prawie zobojętnia, ewentualnie wytworzone sole usuwa przez przemycie, dializę albo podobne zabiegi, a otrzymany produkt reakcji zakwasza się kwasami nielotnymi.

11. Sposób według zastrz. 1 do 10, znamienny tem, że produkt kondensacji, zmie-

szany ewentualnie z materiałami wypełniającymi, poddaje się polimeryzacji wstępnej w temperaturach 50 — 120°C, a następnie bez stosowania ciśnienia albo pod ciśnieniem polimeryzuje się w takich temperaturach, a mianowicie najlepiej w gorącej prasie, aby

w ciągu procesu utwardzania nie występowało niepożądane zabarwienie.

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