

Warszawa, 3 marca 1934 r.

C08g 37/24

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 19432.

Kl. 39 b, 22.

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

39 b⁵ 37/24

Sposób wytwarzania mas do wytłaczania z nich kształtek.

Zgłoszono 3 czerwca 1933 r.

Udzielono 27 listopada 1933 r.

Pierwszeństwo: 5 lipca 1932 r. (Szwajcaria).

Wiadomo, że pierwszorzędowe aminy aromatyczne, reagując z kilkoma molami aldehydu mrówkowego w roztworze kwasu mineralnego, wytwarzają nietopliwe i nierozpuszczalne produkty kondensacji, które działaniem gorąca i ciśnienia można przetwarzać na masy, z których można wytłaczać najrozmaitsze przedmioty. Zwykle postępuje się w ten sposób, że rozpuszcza się aminę najpierw w kwasie mineralnym, a następnie wlewa się roztwór aldehydu mrówkowego, przyczem przestrzega się, aby temperatura reakcji nie wzrosła zbyt wysoko, co osiąga się przez powolne dodawanie aldehydu mrówkowego. Przytem wraz ze wzrastającą zawartością alde-

hydu mrówkowego zwiększa się odporność na gorąco oraz wytrzymałość masy, co prowadzi do konieczności podwyższania temperatury i ciśnienia potrzebnego do stłaczania. Już niewielki nadmiar aldehydu mrówkowego np. 0,2 mola powoduje wytwarzanie produktów kondensacji o umiarkowanej rozplýwalności, co stanowi wadę zwłaszcza przy wytłaczaniu bardziej złożonych przedmiotów. Przy użyciu 1,5 — 1,7 mola aldehydu mrówkowego i przy użyciu normalnych ciśnień trzeba już stosować aby w krótkim czasie otrzymać przejrzyste podczas tłoczenia temperaturę 180—200°, kształtki.

Przez dodanie środków zmiękczających

można polepszyć rozpuszczalność, lecz dzieje się to kosztem wytrzymałości na gorąco; jeśli zamiast obojętnych topników dodawać aldehydów lub substancji odszczepiających aldehydy, to zwłaszcza przy użyciu furfuroru i fenolo-wieloalkoholi doskonale się polepsza zarówno rozpuszczalność, jak i wytrzymałość na gorąco, jednakże powoduje to przeważnie ściemnienie jasnej barwy albo zmniejszenie przezroczystości kształtek.

Wykryto, że z aldehydu mrówkowego i pierwszorzędowych amin aromatycznych w obecności znacznych ilości mocnego kwasu mineralnego, nawet bez dodatku środków zmniejszających względnie topników, można otrzymywać łatwo rozpuszczalne, a po stłoczeniu doskonale wytrzymałe na gorąco sztuczne żywice, zawierające aldehyd mrówkowy, potrzebny do utwardzenia, nie jako mechaniczną domieszkę, lecz związany chemicznie, jeśli przeprowadzać kondensację tak, aby amina najlepiej w wyższych temperaturach działała na więcej niż 2 mole aldehydu mrówkowego. Aminę stosuje się w postaci soli kwasu mineralnego, np. w postaci chlorowodoru. Można jednakże i do aldehydu mrówkowego dodać potrzebną w przybliżeniu równocząsteczkową ilość mocnego kwasu mineralnego. Wyrażenie „znaczna ilość” kwasu mineralnego oznacza ilości, wynoszące około połowy mola i więcej kwasu na 1 mol aminy. Jako kwasy mineralne stosuje się zwłaszcza kwasy chlorowodorowe i kwas siarkowy.

Od rozmaitych sposobów kondensowania pierwszorzędowych amin aromatycznych w organicznych rozpuszczalnikach z nadmiarem aldehydu mrówkowego w obecności kwasów organicznych sposób niniejszy różni się zarówno stosowaniem mocnych kwasów mineralnych, najlepiej w równoważnej ilości, jak również pominięciem drogich rozpuszczalników a przede wszystkim otrzymywaniem produktów końcowych, które są nierozpuszczalne w benzenie

i dają kształtki przezroczyste, od jasno-żółtych do czerwonych o bardzo dobrej mechanicznej i termicznej wytrzymałości, podczas gdy dotychczasowymi sposobami wytwarza się żywice, rozpuszczalne w benzenie, twardniejące do pewnego stopnia, które dopiero przez dalsze traktowanie aldehydami w obecności kwaśnych środków kondensacyjnych dają kształtki o dobrej wytrzymałości na ciepło.

Produkty kondensacji, wytworzone sposobem według niniejszego wynalazku, różnią się także wyraźnie i pod względem chemicznym od produktów kondensacji, opisanych w patencie Nr 10636, ponieważ, jak stwierdzono zapomocą analiz porównawczych, wykazują one znacznie wyższą zawartość tlenu niż te ostatnie, co wskazuje co najmniej na częściowe związanie aldehydu mrówkowego w postaci grup metylo-owych, podczas gdy w procesie, opisanym w powyższym patencie, aldehyd mrówkowy jest prawdopodobnie związany w przeważnej ilości w postaci grup metylenowych. W związku z tem produkty kondensacji otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się dobrą utwardzalnością, przyczem, stłaczane przy niższej temperaturze, wykazują znacznie mniejszą wytrzymałość na gorąco od produktów, stłaczanych w wysokiej temperaturze albo od produktów, które przed lub po stłoczeniu poddano odpowiedniej obróbce cieplnej.

Można otrzymać produkty kondensacji z wyżej opisanymi własnościami, jeśli np. roztwór chlorowodoru aniliny wlać powoli do dużego nadmiaru (3 — 5 moli) aldehydu mrówkowego przy temperaturze powyżej 60° albo, jeśli również przy wyższej temperaturze nadmiar aldehydu mrówkowego dodać do roztworu soli aminowej możliwie od razu a nie wprowadzać go powoli. Częściowy wynik jednakże można osiągnąć już nawet bez stosowania znacznie większego nadmiaru aldehydu mrówkowego, jeśli całą użytą ilość aldehydu mrówkowego nie do-

sięga 2 moli i wynosi np. 1,5 mola, przy pomocy powolnego wprowadzania roztworu soli aminowej do roztworu aldehydu mrówkowego, dbając o to, by co najmniej duża część aminy przy dodawaniu jej mogła reagować z nadmiarem aldehydu mrówkowego, przewyższającym 2 mole. Dobrze jest wprowadzać aminę do gorącego aldehydu mrówkowego, ponieważ wytwarzaniu łatwo rozpuszczalnych żywic sprzyjają wyższe temperatury.

Zrobiono przytem spostrzeżenie, że przy użyciu małych nadmiarów aldehydu mrówkowego (razem 1,2 do 1,4 mola aldehydu mrówkowego na 1 mol aminy) temperatura powyżej 50 — 60°C utrudnia kontrolę przebiegu reakcji i może łatwo spowodować pogorszenie mechanicznych właściwości żywic, gdy tymczasem przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku stosowanie wyższych temperatur, aż do temperatury wrzenia, nie powoduje prawie żadnego obniżenia wytrzymałości mechanicznej, natomiast znaczne polepszenie rozpuszczalności. Najlepsze warunki można łatwo ustalić za każdym razem zapomocą doświadczeń próbnych.

Jeśli zmniejszyć znacznie ilość kwasu np. poniżej pół mola na 1 mol zasady, to otrzymane produkty niektórymi właściwościami zbliżają się do produktów, otrzymywanych w obecności kwasów organicznych w organicznych rozpuszczalnikach, to znaczy, że ich rozpuszczalność wzrasta, mięknią one w stosunkowo niskich temperaturach i są stłaczalne same przez się dopiero po uprzedniej obróbce termicznej. Z faktu, że przy stosowaniu roztworów soli aminowych, jak chlorowodoru aniliny, w umiarkowanych temperaturach zwiększanie dodanej ilości aldehydu mrówkowego od 1 mola do 2 moli aldehydu na 1 mol aminy powoduje stałe obniżanie rozpuszczalności, nie można było w żaden sposób przewidzieć, że przy tych samych proporcjach, jedynie przez zmianę

warunków, powodującą działanie nadmiaru aldehydu mrówkowego, przekraczającego 2 mole, co najmniej na znaczną część aminy, oraz ewentualnie przez przyspieszenie tego przebiegu reakcji zapomocą podwyższenia temperatury, można będzie tak bardzo zwiększyć rozpuszczalność produktu, nie obniżając wytrzymałości na gorąco, jak to ma miejsce przy kondensacji w organicznych rozpuszczalnikach w obecności organicznych kwasów i nadmiaru aldehydu mrówkowego.

Produkty kondensacji, otrzymywane sposobem według wynalazku, wypadają podczas usuwania kwasu w postaci, podobnej do postaci produktów aminowych, otrzymywanych według patentów Nr 10636, 12937, 15961 i 18203, i w każdym stadium otrzymywania mogą być zmieszane z materiałami wypełniającymi, środkami zmiękczaćcami, utwardzaćcami, barwnikami i t. d.; produkty te nadają się zwłaszcza do wytwarzania papierów, zawierających żywice i opisanych w patentach Nr 12935 i 16655, ponieważ ułatwiają jednorodne stłaczanie papierów nawarstwionych, wytrzymałych na gorąco.

Poniżej podaje się kilka przykładów wykonywania sposobu według wynalazku. Części oznaczają części wagowe.

Przykład I. W emaljowanej mieszarce ogrzewa się do 50°C 865 części (około 10 moli) technicznego roztworu aldehydu mrówkowego z 1200 częściami wody i 25 częściami stężonego kwasu solnego, przy czem w ciągu 10 minut wlewa się cienkim strumieniem roztwór 260 części chlorowodoru aniliny (2 mole) w 1000 częściach wody, energicznie mieszając. Roztwór staje się ciemnoczerwony i nieco mętny. Miesza się jeszcze dalej w ciągu 5 minut w temperaturze 55° i zobojętnia ługiem sodowym. Produkt kondensacji wypada w postaci objętościowego białego osadu, który się przemyna i suszy. Otrzymany biały proszek daje się stłaczać już w temperaturze 145° na

przezroczyste kształtki żółte lub czerwone; przez podwyższanie temperatury przy stłaczaniu mechaniczne i termiczne własności polepszają się jeszcze bardziej.

Przykład II. W mieszarce, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się do wrzenia 780 części (około 9 moli) technicznego roztworu aldehydu mrówkowego, 1000 części wody i 25 części stężonego kwasu solnego, poczem energicznie mieszając, wlewa się w ciągu 4 minut roztwór 280 części (3 moli) aniliny, 270 części stężonego kwasu solnego i 1000 wody. Roztwór staje się ciemnoczerwony i pozostaje zupełnie przezroczysty. Pozostawia się go jeszcze w ciągu 16 minut w temperaturze 90 — 100°C, a następnie wprowadza się go do zimnego rozcieńczonego ługu sodowego. Wypada biały objętościowy osad, który po przemyciu, wysuszeniu i zmieleniu otrzymuje się w postaci białego, lub słabo żółtawego proszku. Rozpływalność jest już w niższych temperaturach bardzo wybitna, jednak również i tutaj stosuje się temperaturę przy tłoczeniu od 160 do 170° albo też ciała, stłoczone w temperaturze 145°, poddaje się obróbce wtórnej w podwyższonej temperaturze.

Przykład III. 260 części (2 mole) chlorowodoru aniliny rozpuszcza się w 2000 części wody, ogrzewa do 95°C i następnie, energicznie mieszając, dodaje się możliwie od razu 870 części (około 10 moli) roztworu aldehydu mrówkowego. Temperatura zwraća w przybliżeniu do 100°C; na tym poziomie utrzymuje się ją w przeciągu kilku minut. Roztwór staje się ciemnoczerwony i pozostaje zupełnie przezroczysty. Po zobojętnieniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się produkt bardzo podobny do produktu, otrzymanego według przykładu I.

Przykład IV. W emaljowanej mieszarce z chłodnicą zwrotną ogrzewa się do wrzenia 2000 części wody i 390 części aldehydu mrówkowego (4,5 mola) oraz 25 części stężonego kwasu solnego i, energicznie mieszając, wlewa się roztwór 280 części aniliny (3

mole), 270 części stężonego kwasu solnego i 1000 części wody. Roztwór staje się ciemnoczerwony i pozostaje zupełnie przezroczysty. Gotuje się jeszcze przez 3 minuty i wlewa do rozcieńczonego ługu. Przez wymycie i wysuszenie otrzymuje się bardzo dobrze rozpływającą się żywicę, dającą się stłaczać na kształtki, dobrze odporne na ciepło.

Przykład V. 540 części aldehydu mrówkowego (około 6 moli), 700 części wody i 25 części stężonego kwasu solnego ogrzewa się do 100°C i wprowadza roztwór 214 części *m*-toluidyny (2 mole), 190 części stężonego kwasu solnego i 1000 części wody, dobrze mieszając. Następnie w temperaturze 95°C miesza się dalej jeszcze w ciągu 10 minut i zobojętnia przezroczysty czerwony roztwór potrzebną ilością ługu sodowego lub sody. Przemity osad dokładnie się miesza w ugniatarce z 300 częściami mąki drzewnej, suszy i stłacza w zwykły sposób. Otrzymuje się jednorodne kształtki o dobrych mechanicznych i elektrycznych właściwościach.

Przykład VI. W mieszarce z chłodnicą zwrotną ogrzewa się do 90°C 785 części aldehydu mrówkowego (9 moli). 1000 części wody i 40 części stężonego kwasu solnego (1,5 mola) i, mocno mieszając, wlewa się 279 części aniliny (3 mole). Mieszanina, stale wrząc, staje się ciemnoczerwona i pozostaje przezroczysta. Pozwala się jej nieco ostygnąć i zobojętnia, wlewając ją do rozcieńczonego zimnego ługu sodowego. Otrzymany biały ziarnisty produkt po przemyciu i wysuszeniu w ciągu kilku godzin ogrzewa się do 120°C, a następnie stłacza w zwykły sposób. Otrzymuje się ciemnoczerwone kształtki o dobrych właściwościach elektrycznych i mechanicznych.

Roztwory kondensacyjne albo osady żywicowe, otrzymane według któregośkolwiek z poprzednich przykładów, można przerabiać po dodaniu materiałów włóknistych, np. błonnika lub azbestu w najrozmaitszy

sposób na papiery, zawierające żywicę. Materiał włóknisty w stanie rozproszonym można dodawać do składników wyjściowych albo do gotowego roztworu kondensacyjnego albo też roztwór kondensacyjny można wlewać do rozbitej papki i żywicę strącać na włóknie i we włóknie przez usunięcie kwasu, następnie ewentualnie papkę przemycić, zemleć w holendrze aż do osiągnięcia żądanej długości włókien i przerobić na papier, karton lub tekturę połyskującą w maszynach papierniczych.

Strąconą żywicę można również mieszać z błonnikiem, przed albo po wymyciu, i po zwykłej obróbce wstępnej przerabiać na papier albo też świeżo rozdrobniony i zmielony błonnik mieszać z roztworem kondensacyjnym albo w jakiejkolwiek fazie jego powstawania rozdrobnić ze strąconą, ewentualnie już przemytą żywicą i doprowadzić do maszyny papierniczej. Można również żywicę, wysuszoną i zmieloną do pożądanej wielkości ziaren, dodawać do miazgi i mieszaninę po odpowiedniej obróbce wstępnej przerabiać na papier. Zmieniając ilość żywicy, można wytwarzać papiery bardzo ubogie albo bardzo bogate w żywicę, które w stanie stłoczonym nadają się do najrozmaitszych zastosowań. Do miazgi albo do żywicy można również dodawać środków zmiękczających, barwników, środków utwardzających i t. d.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania mas do wytła-

czania z nich kształtek zapomocą kondensacji pierwszorzędowych amin aromatycznych z więcej niż równocząsteczkowymi ilościami aldehydu mrówkowego w obecności najlepiej równocząsteczkowych ilości kwasów mineralnych, znamieny tem, że jeden mol pierwszorzędowej aminy aromatycznej, względnie soli aminowej, ewentualnie w obecności materiałów wypełniających, barwników, topników i t. p. najlepiej w temperaturach powyżej 50° kondensuje się z więcej niż dwoma molami aldehydu mrówkowego, a wytrącony produkt kondensacji po usunięciu kwasu, ewentualnie po przemyciu i wysuszeniu, stłacza się przy wyższej temperaturze.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do wytrąconego produktu kondensacji przed albo po przemyciu, wysuszeniu i rozdrobnieniu dodaje się środków wypełniających, środków zmiękczających, barwników, środków utwardzających i t. d.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że do produktu kondensacji w jakimkolwiek stadjum jego wytwarzania dodaje się materiałów włóknistych, otrzymaną mieszaninę przeprowadza się w zwykły sposób w postać arkuszy, np. w papier lub w tekturę, i otrzymane arkusze pojedyncze lub ułożone w warstwę stłacza się przy wyższej temperaturze.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.

Zastępca: M. Skrzykowski.
rzecznik patentowy.