

2
3 listopada 1927 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 6264.

Kl. 12 q 9.

Fritz Pollak
(Wiedeń, Austria).

Sposób otrzymywania żywicy hydrofobowej zapomocą kondensacji mocznika lub jego pochodnych z aldehydami, szczególnie z aldehydem mrówkowym.

Zgłoszono 25 lutego 1926 r.

Udzielono 8 listopada 1926 r.

Pierwszeństwo: 3 marca 1925 r. (Austria).

Przy otrzymywaniu masy sztucznej z produktów kondensacji mocznika lub jego pochodnych z aldehydami, szczególnie zaś z aldehydem mrówkowym, usuwanie wody, względnie rozpuszczalnika, nastręczało znaczne trudności. Np. kondensację fenolu z aldehydem mrówkowym można przeprowadzić w ten sposób, iż żywicowaty produkt kondensacji wydziela się i główną masę wody, wprowadzaną z produktami wyjściowymi i pozostałą podczas reakcji, można usunąć z żywicy przed jej dalszym ogrzewaniem, czego natomiast przy kondensacji karbamidu i aldehydu mrówkowego w ten sposób przeprowadzić nie można. W pewnej bowiem chwili przy reakcji tego rodzaju cała masa krzepnie, zatrzymując

zawartą w niej wodę, którą wskutek tego należy usunąć już z masy zastygłej. Dzieje się to dlatego, iż rzeczony produkt kondensacji zachowuje się jak typowy koloid hydrofilowy. Znaczne powinowactwo zespołów koloidalnych do rozpuszczalników daje się również zauważyć w produktach ostatecznych. Gdyby nawet udało się usunąć rozpuszczalnik tak dalece, aby na zimno wpływ jego nie dawał się zupełnie stwierdzić, to jednak wpływ ten w temperaturze wyższej dawałby się odczuć w stopniu większym lub mniejszym.

Obecnie udało się otrzymać nawet przy tej reakcji i jako produkt pierwszego stadjum, dającą się wydzielić żywicę, zawierającą tylko nieznaczną ilość wody i to nie

trwale związanej, dającej się przez dalsze ogrzewanie z łatwością usunąć. Żywicę hydrofobową, stosownie do wynalazku niniejszego, otrzymuje się w ten sposób, iż otrzymane uprzednio z mieszaniny ciał wyjściowych, zapomocą ogrzewania przez czas krótki, produkty kondensacji ogrzewa się dalej w obecności wolnych jonów wodorowych, po dodaniu ciał organicznych, mogących z aldehydami w środowisku kwasnym tworzyć produkty kondensacji (jak np. tiomocznik lub fenol) dopóty, dopóki z masy reakcyjnej po ostudzeniu jej nie wydzieli się żywica. Nadmiar wody można natenczas odlać lub odciągnąć. W celu wywołania polimeryzacji pierwotnych produktów kondensacji, oprócz wolnych jonów wodorowych można stosować również i inne, nie odszczepiające wolnych jonów OH^1 , środki polimeryzacyjne, jak np. sole obojętne mocnych kwasów i zasad, szczególnie zaś sole obojętne metalów ziem alkalicznych.

Wprawdzie w patencie austriackim Nr 99 415 już opisano sposób otrzymywania koloidów hydrofobowych. Koloidy otrzymane w ten sposób tracą jednak swe własności hydrofobowe przez utrwalenie, wprawdzie korzystne, a nawet niezbędne dla dalszej przeróbki, które to utrwalenie skutecznia się zapomocą domieszek działających alkalicznie; te ostatnie jednak utrudniają żelatynowanie. Z roztworów obojętnych i alkalicznych koloid ten wydziela się wobec tego w ilości bardzo nieznacznej. Skoro zaś przeciwnie, nie stosować utrwalenia, to i wtedy prawie nie uda się zapobiec żelatynowaniu wytrąconego produktu hydrofobowego, a to wobec wysokiego potrzebnego do jego wytworzenia stężenia kwasu, co uniemożliwia dokładne przemycie i nastęrcza inne trudności, gdyż tego rodzaju produkt zżelatynowany daje się przerabiać na masę sztuczną tylko z zachowaniem szczególnej ostrożności. W przeciwieństwie do powyższego, żywica, otrzymana zapomocą sposobu niniejszego, wy-

trąca się z roztworów obojętnych lub alkalicznych. Ponieważ żywica ta jest bardzo trwała, można z niej usunąć całkowicie zapomocą wody lub innego rozpuszczalnika zawarte w niej elektrolity lub krystaloidy. Okoliczność ta stanowi zaletę szczególną sposobu niniejszego, gdyż pewne elektrolity, względnie krystaloidy, wpływają bardzo ujemnie na masę sztuczną, wytwarzaną z podobnej żywicy.

Żywicę hydrofobową, otrzymaną w ten sposób, przerabia się zapomocą metod dawnych, dodając do niej domieszek organicznych lub nieorganicznych, wpływających na produkt ostateczny, na masę sztuczną. Żywica ta, dzięki swej bardzo znacznej płynności (wisności), posiada prawie nieograniczoną zdolność wchłaniania rozmaitego rodzaju koloidalnych i niekoloidalnych środków rozpraszających, jak również sproszkowanych lub włóknistych materiałów dodatkowych, szczególnie zaś błonnika w każdej postaci. Wygląd stwardniałych produktów ostatecznych nie różni się pod żadnym względem od produktów znanych, otrzymanych zapomocą kondensacji karbamidu i aldehydu mrówkowego. Przeciwnie, produkty te przewyższają znane masy sztuczne swą odpornością na działanie pary wodnej w temperaturze wysokiej, dzięki swej własności hydrofobowej tak wysokiej, iż nawet w atmosferze gorącej pary wodnej mogą bez szkody oddać wodę w nich zawartą. Dzięki temu dają się one stosować do większej ilości celów, nawet tam, gdzie stosowanie tych produktów kondensacji nie wchodziło w rachubę. Ponadto, otrzymane z żywicy hydrofobowej masy sztuczne są znakomitami izolatorami elektrycznymi.

Otrzymaną, w sposób opisany powyżej żywicę hydrofobową, w celu otrzymania lakiery, rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym z domieszką lub bez środków zmiękczejących lub dodatkowych. Lakiery te wykazują tę wyższość, iż szybko schną

na zimnie, co znacznie rozszerza ich granice stosowania.

Do aldehydu, szczególnie aldehydu mrówkowego, można dodawać, jako substancje, które w środowisku kwaśnym zdolne są do wytwarzania produktów kondensacji, również i te pochodne mocznika, którą biorą udział od początku reakcji, przy czem np. zapomocą kondensacji mocznika i aldehydu mrówkowego można otrzymać trwałą żywicę hydrofobową, dzięki temu, że po krótkiem ogrzewaniu produktów wyjściowych nowe ilości karbamidu zostają wprowadzone do reakcji.

Ponieważ karbamid w środowisku kwaśnem tworzy białe produkty kondensacji, więc żywica, wytrącona w danym wypadku po stwardnieniu, tworzy szklistą mleczną masę.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 1 500 części wagowych karbamidu i 4 000 części 37,6% roztworu aldehydu mrówkowego, o odczynie obojętnym lub słabo alkalicznym, ogrzewa się przez czas krótki pod chłodnicą zwrotną. Po dodaniu 2 cz. wag. kwasu mrówkowego do roztworu gorącego, dodaje się stopniowo 300 cz. wag. tiokarbamidu i ogrzewa dalej w ciągu 1—1½ godziny pod chłodnicą zwrotną. Późem dodaje się około 2 cz. wag. wodorotlenku alkalicznego i pozostawia do ochłodzenia. Produkt zaczyna się wydzielać natychmiast i można go przechowywać w postaci nie zmienionej przez czas dłuższy. Skoro żywica wydzieli się całkowicie, natenczas korzystnie jest w celu całkowitego jej wydzielenia dodać jeszcze 2 000 cz. wag. wody i wymieszać z tą ostatnią dokładnie. Przemywanie to powtarza się kilkakrotnie; żywicę oczyszczoną w ten sposób można przerobić na lakier lub na masę stałą.

W tym celu żywicę, po dodaniu do niej żądanych domieszek, można bezpośrednio odlewać w formy i zestalić pod wpływem podwyższonej temperatury. Można również przed zestaleniem, zapomocą destylacji, u-

wolnić ją od pozostałej ilości wody. W ten sposób otrzymuje się produkt o wysokiej lepkości, który w temperaturze poniżej 50° C przez czas bardzo długi zachowuje swą trwałość. Po odlaniu w formy produkt została się pod wpływem temperatury podwyższonej na galaretę bezbarwną, zupełnie przezroczystą, twardniejącą w postaci przezroczystej masy.

Przykład II. Zamiast 300 cz. wag. tiokarbamidu można dodać 200 cz. wag. fenolu i przeróbkę dalszą prowadzić w sposób podobny. W ten sposób otrzymuje się nieograniczenie odporną, miękką, dającą się ugniatać żywicę, którą następnie, w sposób wskazany w przykładzie I, można przerobić na masę przezroczystą.

Przykład III. Zamiast 300 cz. wag. tiokarbamidu można również dodać 230 cz. wag. karbamidu. W ten sposób otrzymuje się jako produkt ostateczny mleczną masę szklistą.

Przykład IV. W celu otrzymania lakieru 100 cz. wag., otrzymanej według przykładu I żywicy przemytej, rozpuszcza się w 30 — 40 cz. wag. acetonu. Jako środek zmiękczający można domieszać ester błonnikowy, rozpuszczony w estrze etylowym kwasu mlekowego, alkoholu benzylowym lub płynie podobnym.

Wprawdzie proponowano już w celu otrzymania masy sztucznej prowadzić kondensację mocznika i aldehydu mrówkowego w obecności kwasów (lub soli nie reagujących alkalicznie) i związków organicznych o charakterze kwaśnym, które jako takie reagują z aldehydem mrówkowym, jak np. fenol.

Skoro jednak masę otrzymaną w ten sposób ogrzać prawie do zgęstnienia, natenczas masa reakcyjna przy ochładzaniu krzepnie, zachowując całą zawartość wody. Rozdzielenie masy reakcyjnej na fazę żywiczną i wodną w ten sposób osiągnąć się nie daje.

Tworzenie się opisanej powyżej żywi-

cy hydrofobowej uwarunkowane jest dodaniem odpowiednich domieszek organicznych, które z aldehydem mrówkowym kondensują się w środowisku kwaśnym i które dodaje się dopiero po utworzeniu się pierwotnych produktów kondensacji, otrzymanych zapomocą ogrzewania przez czas krótki mieszaniny karbamidu i aldehydu mrówkowego.

Od sposobu, opisanego w patencie austriackim Nr 99 906, wynalazek niniejszy różni się tem, że sposoby dawniejsze miały jedynie na celu usunąć z masy tę ilość aldehydu mrówkowego, która w reakcji nie wzięła udziału, w przeciwnym bowiem razie obecność wolnego aldehydu mrówkowego w masie utrudniałaby zestawienie się tej ostatniej. Wobec tego ciała, które łączą się lub rozkładają aldehyd mrówkowy, dodawano do masy reakcyjnej dopiero po zakończeniu tego stadium reakcji, w którym procesy chemiczne (kondensacja i polimeryzacja) dobiegły do końca. W przeciwieństwie do powyższego, substancje organiczne, mogące z aldehydem mrówkowym tworzyć w środowisku kwaśnym produkty kondensacji, dodaje się, w myśl wynalazku niniejszego, bezpośrednio po pierwszej fazie reakcji, t. j. po ogrzaniu przez czas krótki mieszaniny produktów wyjściowych, a to w tym celu, aby utworzone przez dodanie substancji rzeczonych produkty kondensacji mogły wziąć

udział w polimeryzacji wraz z utworzonymi uprzednio pierwotnymi produktami kondensacji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania żywicy hydrofobowej, zapomocą kondensacji mocznika lub jego pochodnych z aldehydami, szczególnie z aldehydem mrówkowym, znamienne tem, że otrzymane zapomocą ogrzewania przez czas krótki mieszaniny produktów wyjściowych, pierwotne produkty kondensacji ogrzewa się po dodaniu substancji organicznych, mogących z aldehydem tworzyć w środowisku kwaśnym produkty kondensacji (jak np. tiomocznika lub fenolu), w obecności wolnych jonów wodorowych dopóty, dopóki przy ostudzeniu masy reakcyjnej nie wydzieli się żywica.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że polimeryzację, przebiegającą samą przez się w obecności wolnych jonów wodorowych, przyspiesza się dodaniem innych, wywołujących polimeryzację ciał, które nie odszczepiają jonów OH_1 .

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że masę reakcyjną przed ostudzeniem zobojętnia się lub nadaje jej odczyn słabo alkaliczny.

Fritz Pollak.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

