

URZĄD PATENTOWY



C01g 5/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22536.

Kl. 12 q, 20/01.

Brick Trust Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania balsamu syntetycznego przez kondensację fenoli z aldehydami.

Zgłoszono 26 września 1934 r.

Udzielono 14 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 30 września 1933 r. (Szwajcaria).

Wynalazek niniejszy dotyczy syntetycznych kompozycji żywicznych, a przede wszystkim pierwotnego produktu kondensacji w postaci ciekłej, wykazującego właściwości i skład analogiczny do balsamów naturalnych, lecz dającego się łatwo utwardzać na kompozycje żywcowate.

Wiadomo, że balsamy roślinne składają się z rozmaitych substancji węglowodorowych, zmieszanych z estrami kwasów aromatycznych o składzie: $C_nH_{2n-8}O_2$ albo $C_nH_{2n-10}O_2$, głównie z estrami kwasu benzoesowego albo cynamonowego. Analiza elementarna wykazuje pośród tych

rozmaitych estrów takie, jak cynamaina, styracyna i t. d., mieszaniny benzoesanów i cynamonianów benzylu i cynamylu.

Balsamy wykazują między innymi zdolność przywierania i właściwości optyczne, umożliwiające zastosowanie niektórych z nich w optyce, np. balsam kanadyjski. Balsamy te przeprowadza się w stan żywcowaty przez polimeryzację i utlenienie i w ten sposób umożliwia się dokładne ich przywieranie do szkła optycznych, nie zmieniając ich współczynnika załamania. Lecz oprócz wysokich kosztów, niestały stosunek ilościowy ich składników nie po-

zwala zupełnie na regularne ich utwardzanie. Prócz tego ten proces twardnienia jest zawsze długi i osiągalny naogół jedynie przy użyciu wysokiej temperatury.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest wytwarzanie balsamów syntetycznych, posiadających zalety balsamów naturalnych, lecz niewykazujących wad pod względem niestałości stosunku ilościowego poszczególnych ich składników oraz dających się utwardzać pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze, nieprzekraczającej 180°C, a nawet niższej od 100°C, zależnie od celu, do jakiego ma służyć produkt ostateczny.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym sposób wytwarzania syntetycznej kompozycji żywicowatej polega na wytworzeniu przede wszystkim pierwotnego ciekłego produktu kondensacji, podobnego do balsamu, przez skondensowanie fenolu z aldehydem w obecności nienasyconego kwasu aromatycznego i benzoesowego albo tylko benzoesowego lub jego homologów oraz na włączeniu do produktu reakcji albo do składników, z których produkt ten powstaje, alkoholu wielowodorotlenowego i uwodornionego fenolu albo tylko uwodornionego fenolu.

Wynalazek niniejszy obejmuje kondensację fenolu z aldehydem mrówkowym w obecności kwasu cynamonowego i benzoesowego albo tylko benzoesowego oraz włączanie do produktu reakcji albo do składników, z których produkt ten powstaje, alkoholu wielowodorotlenowego (np. gliceryny) i cyklo-heksanolu albo tylko cyklo-heksanolu.

Syntetyczny balsam zawiera w odpowiednim stosunku ilościowym składników mieszaninę benzoesanów i cynamonianów alkoholi wielowartościowych, głównie gliceryny i cyklo-heksanolu, albo cyklo-heksano-polioli, zmieszaną z aldehydami, którą następnie polimeryzuje się i utwardza w niezbyt wysokich temperaturach.

Do cyklo-heksanoli, produktów uwo-

dornienia fenoli, dodaje się innych jedno- albo wielo-fenoli, a także innych estrów gliceryny i ketonów, takich, jak kamfora, przyczem substancje te mają służyć z jednej strony, jako plastyfikatory, nadające spolimeryzowanemu produktowi dostateczną elastyczność i giętkość, a z drugiej strony mają wpływać na ujednolnienie polimeryzacji.

Identyczne działanie chemiczne tych produktów oraz ich zdolności polimeryzowania się zapewniają utwardzonemu materiałowi stałe właściwości i doskonałą jednorodność.

Kwas benzoesowy i cynamonowy, do których można dodać innych kwasów organicznych i mineralnych, jak kwasu octowego, solnego lub innych, służą jako katalizatory w procesie polimeryzacji. Pod wpływem reakcji i ciepła kwasy te ulegają zobojętnieniu przez estryfikację wieloalkoholi, tem samem ich działanie katalityczne zostaje przerwane, tak iż po osiągnięciu żadanego stopnia stwardnienia dalsza polimeryzacja już nie następuje. Poza tem otrzymane substancje pomimo, iż są bardzo twarde, wykazują zawsze pewną elastyczność lub giętkość, w porównaniu ze stwardniałemi balsamami naturalnemi.

To działanie chemiczne wyróżnia te balsamy syntetyczne od zwykłych produktów, otrzymywanych przez kondensację fenolu w obecności aldehydu mrówkowego, a następnie przez polimeryzację wytworzonej żywicy sztucznej, przyczem obecność nadmiaru fenolu i zasadowych lub kwaśnych katalizatorów powoduje w produktach już stwardniałych zjawiska pękania i kruszenia się wskutek nadmiernej polimeryzacji.

Ponadto wszystkie materiały plastyczne, otrzymywane przez kondensację fenoli z aldehydami, po stwardnieniu wykazują przełam muszlowy, są one również zawsze mniej lub bardziej ciemno zabarwione i

posiadają mniejszą lub większą łamliwość, co wymaga zwłaszcza przy wierceniu (przebijaniu), stosowania specjalnych narzędzi, gdyż bez tej ostrożności tworzyłaby się duża ilość „braków” pośród przedmiotów wykończonych, powodowana łamliwością materiału, i jakakolwiek byłaby jego plastyczność, wykazuje ona naogół niski współczynnik.

Według wynalazku niniejszego obecność estrów kwasu benzoesowego i kwasu cynamonowego nadaje materiałowi zdolność przywierania, równą zdolności przywierania balsamów naturalnych; obecność octanów gliceryny powoduje, prócz odbarwienia, bardzo dużą plastyczność, a wreszcie obecność kamforydów gliceryny umożliwia przywieranie tego materiału do wszelkich materiałów, otrzymywanych z estrów celulozy albo przez strącenie roztworów tio-węgla celulozy w roztworach chlorku albo siarczanu amonowego lub podobnego związku.

Balsam syntetyczny, tak odbarwiony, ma taki sam współczynnik załamania, jak zwykłe szkło. Może być stosowany zatem jako taki lub po stwardnieniu do wytwarzania nietłukących się szkieł, albo jako materiał plastyczny, zastępujący szkło, albo jako spoiwo, łączące dwie lub większą liczbę tafel szklanych nawet o różnej grubości i niedoskonale płaskich, ponieważ dzięki takiemu współczynnikowi załamania materiał ten wyrównywa wszystkie nierówności, albo też jako spoiwo do sklejanego materiału warstwowego, wytworzonego z arkuszy plastycznego eteru celulozy lub z przezroczystych arkuszy tio-węgla celulozy, opisanego powyżej. Można również otrzymywać bardzo mocny materiał przezroczysty, sklejać ze sobą dwa lub większą liczbę plastycznych arkuszy stwardniałego balsamu syntetycznego zapomocą warstwy tego samego balsamu o pewnej grubości, lecz mniej utwardzonego, niż oba arkusze zewnętrzne, albo

nawet różniącego się od różnych arkuszy, z których ma być zbudowana żądana masa.

Następnie należy zaznaczyć, że szkła, czy to zwykłe, czy też nietłukące się, przepuszczają wszystkie promienie widma, promienie chemiczne lub inne, czasem nawet skupiając te promienie i powodując szkodliwe zjawiska fizjologiczne i chemiczne, zmęczenie wzroku, odbarwienie kolorów, podczas gdy do syntetycznych produktów balsamowych można zawsze wprowadzić substancje, nieprzepuszczające części promieni widma, jak fluoresceinę albo bromowaną lub chlorowcowaną fluoresceinę, lub sole ołowiu albo manganu, rozpuszczone lub zawieszone. Wiadomo, że np. fluoresceina przepuszcza promienie o długości fali $0,530 \mu$ do podczerwonych, zatrzymując promienie chemiczne pozafioletowe, fioletowe i indygowo.

Dzięki tej domieszce unika się wymienionej niedogodności, a w przypadku zastosowania balsamu syntetycznego, czy to jako spoiwa do szkieł nietłukących się, czy też jako lakieru widmowego do pokrycia jednej lub obydwóch stron zwykłych szkieł nawet bardzo dużych rozmiarów, zielonkawa barwa tych zwykłych szkieł zostaje poprawiona.

W przypadkach płyt albo szyb z nietłukącego się szkła, otrzymanego z zastosowaniem balsamu syntetycznego, wystarczy dodać barwy dopełniającej, aby zniszczyć kolory żółty i czerwony, powodowane przez domieszkę fluoresceiny.

Wreszcie przy użyciu balsamu syntetycznego do innych celów, niż do fabrykacji szkła nietłukącego się można mieszać z tym balsamem podczas jego wytwarzania węglowodany, dekstryny, skrobię i inne materiały skrobiowate o składzie $C_6H_{10}O_5$.

Ta domieszka węglowodanów powoduje, że przełam materiału staje się już nie muszlowy, lecz czysty i włóknisty. Giętkość materiału zostaje zwiększona i za-

chowania nawet przy wyrobie proszków do formowania, dzięki czemu przedmioty uformowane wykazują większą łatwość w obróbce mechanicznej i mniejszą łamliwość od otrzymanych innemi sposobami. Ponadto ciekły albo pastowaty balsam syntetyczny łatwo impregnuje celulozę albo mączkę drzewną, proszki jedwabne lub bawełniane, a nawet włókna azbestowe, bez potrzeby posługiwania się przy wytwarzaniu proszków do formowania dużemi urządzeniami, jakich fabrykacja ta wymaga przy użyciu suchych i twardych żywic syntetycznych przy takich samych stosunkach ilościowych.

Taką samą łatwość stosowania napotyka się również przy impregnacji drewna, cementów lub podobnych materiałów albo przy powlekaniu mniej lub bardziej grubą warstwą syntetycznego balsamu wspomnianych już materiałów, jak drewna, cementów, papieru, tektury, sukna, marmurów i t. d.

Przykład. W kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano mieszaninę, złożoną z:

- 250 g kwasu benzoesowego,
 - 50 „ kwasu cynamonowego i
 - 500 „ fenolu.
- Do tej masy dodano:
- 500 g aldehydu mrówkowego i
 - 50 „ amonjaku.

Skoro zacznie się tworzyć produkt kondensacji, co należy stwierdzić, pobierając częste próbki, dodaje się:

- 100 g kwasu octowego,
- 50 „ cyklo-heksanolu,
- 100 „ gliceryny i
- 10 „ kwasu parakamforowego.

Chcąc zamiast materiału przezroczystego po stwardnieniu wytworzyć materiał nieprzezroczysty, plastyczny, lecz bardzo mocny, należy wprowadzić

- 100 g węglowodanu (dekstryny i t. d.).

Następnie produkt całkowicie się odwadnia.

Podczas wytwarzania można z temi produktami zmieszać balsamy naturalne, które wtedy nabierają zalet balsamu syntetycznego.

Balsam syntetyczny, otrzymany w ten sposób, umieszcza się w słojach szklanych, w których można go przechowywać nieograniczenie długo. W celu przetworzenia go na szkło syntetyczne albo na kryształ wlewa się go do odpowiednich form, które się wtedy odrazu zanurza do wrzącej wody i utrzymuje ją w stanie wrzenia aż do żadanego stopnia stwardnienia balsamu, albo też wymienione formy umieszcza się pod gorącą płytą prasy aż do stwardnienia materiału. W celu przetworzenia balsamu syntetycznego w materiał plastyczny do użytku przemysłowego z dodatkiem węglowodanów lub bez nich formy po napełnieniu umieszcza się w oleju, ogrzanym do 110° lub 115°C, podnosząc następnie temperaturę do 150°C lub wyższej aż do osiągnięcia żadanego stopnia stwardnienia materiału.

W celu przemiany balsamu syntetycznego na proszki do prasowania, miesza się go w znany sposób (albo nawet bez jakiegokolwiek aparatu tylko wprost przez dodanie tego balsamu) ze zwykłemi materiałami wypełniającymi (trocinami, odpadkami bawełnianymi, jedwabnemi lub azbestowymi i t. d.), a następnie rozciera i wprowadza do ogrzanych form, a te umieszcza się pod prasami.

Balsam syntetyczny posiada taką plastyczność, iż można go przez czas dostatecznie długi utrzymywać w stanie ciekłym w temperaturze, zbliżonej do 120°C, co pozwala przy zastosowaniu tego balsamu do materiałów izolacyjnych, których punkt topnienia jest bliski tej temperatury, na dodanie do niego np. siarki lub innych ciał, które, po stopieniu i dokładnem zmieszaniu z materiałem, nadają balsamowi syntetycznemu wybitne właściwości dielektryczne i izolujące. Wiadomo natomiast,

że zwykle nawet małe ilości siarki jest bardzo trudno wprowadzić, gdyż w dotychczas znanych procesach z żywicami syntetycznymi, rozpuszczonymi w alkoholu, miesza się małe ilości chlorku siarki, a następnie odparowuje rozpuszczalnik.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym, jako domieszkę stosuje się bezpośrednio samą siarkę, a trwałość balsamu syntetycznego umożliwia utrzymanie go w stanie ciekłym przez pewien czas w stosunkowo wysokiej temperaturze (115 — 120°C) i w ten sposób zapobiega rozpoczęciu się wrzenia materiału.

Siarkę, przeprowadzoną w stan koloidalny, wprowadza się do reakcji znacznie łatwiej, przekształcając ją na kwiat siarczany albo siarkę sproszkowaną przez dodanie wieloalkoholi albo ich aldehydowych lub acetonowych pochodnych i węglowodanów.

Wreszcie do przezroczystego balsamu syntetycznego można zawsze podczas jego wytwarzania dodawać siarczku wapniowca (wapnia, baru lub strontu) albo siarczku cynku, wytworzonego w obecności miedzi albo bizmutu, lub dodawać substancji fosforyzującej, do której wprowadzono metal radioaktywny (rad, mezo-tor i t. d.). Dodatek ten ułatwia pochłanianie światła naturalnego lub sztucznego oraz służy jako akumulator energii świetlnej, którą należy odbić jako światło zimne. Promienie świetlne, nagromadzone w ten sposób, powodują fosforescencję lub luminescencję balsamu syntetycznego, obciążonego temi siarczkami wapniowców lub cynku, po umieszczeniu go w ciemności albo w cieniu.

Materiały plastyczne, wytworzone z balsamu syntetycznego, któremu w ten sposób nadano zdolność do luminescencji, są godne uwagi z punktu widzenia fosforescencji tych siarczków, zmieszanych dokładnie z masą, które wyzyskują zdolność przezroczystego balsamu syntetycznego do załamывania światła, albo inaczej mówiąc,

siarczki wapniowców lub cynku, wykazujące same przez się pewną zdolność fluorescencji, zwiększając znacznie swą zdolność świecenia, skoro je tylko zmieszać z balsamem syntetycznym w postaci ciekłej lub pastowatej, a następnie balsam spoli-meryzować.

Znaczna ilość tego siarczku, jaką może zaglomerować balsam syntetyczny według wynalazku niniejszego, umożliwia otrzypywanie materiałów plastycznych, odpowiednich do celów leczniczych.

Zwiększając ilość cyklo-heksanolu można otrzymać mieszaninę balsamu syntetycznego i kauczuku. Wiadomo, że kauczuk składa się głównie z węglowodorów, które po długim i uciążliwym szeregu zabiegów można uwolnić od zawartych w nich zanieczyszczeń, a następnie przerobić na przezroczysty materiał izolacyjny, elastyczny i plastyczny, przejrzysty, jak szkło, który miesza się z balsamem syntetycznym, specjalnie spreparowanym w opisany sposób.

Rozumie się, że wszystkie ilości użytych składników, wskazane powyżej, podane są jedynie tytułem przykładu, gdyż można je zmieniać w szerokich granicach, nie przekraczając w ten sposób zakresu wynalazku niniejszego i nie zmieniając jego istoty.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania balsamu syntetycznego przez kondensację fenoli z aldehydami, znamieny tem, że najpierw wytwarza się podobny do balsamu produkt kondensacji w postaci ciekłej przez skondensowanie fenolu z aldehydem w obecności nienasyconego kwasu aromatycznego albo jego homologów, a następnie do powstałego produktu reakcji lub do składników, z których on powstaje, dodaje się alkoholu wielowodorotlenowego albo uwodornionego fenolu lub obu tych ciał.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że najpierw wytwarza się podobny do balsamu pierwotny produkt kondensacji w postaci ciekłej przez skondensowanie fenolu z aldehydem mrówkowym w obecności kwasu cynamonowego, kwasu benzoowego lub obu tych kwasów, a następnie do produktów reakcji albo do składników, z których one powstają, wprowadza się alkohol wielowodorotlenowy (np. glicerynę), cyklo-heksanol lub oba te ciała.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że w celu ułatwienia polimeryzacji do kwasu aromatycznego dodaje się innych kwasów organicznych lub mineralnych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że przed odwodnieniem do produktu reakcji dodaje się czynnika odbarwiającego (np. octanu gliceryny albo kamfoly gliceryny) lub wytwarza się ten czynnik w produkcji reakcji.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że do alkoholu wielowodorotlenowego albo uwodornionego fenolu dodaje się plastyfikatora (np. innych estrów gliceryny i ketonów takich, jak kamfora).

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że pierwotny produkt kondensacji po odwodnieniu utwardza się w temperaturze 100°C.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że pierwotny produkt kondensacji utwardza się w temperaturze 115 — 150°C.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że koloidalną siarkę wprowadza się do produktu zapomocą dodatku, np. wieloalkoholu.

Brick Trust Limited.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.