

Warszawa, 6 listopada 1933 r.

C08g 13/00²

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18675.

Kl. 12 q, 20/01.

Aug. Nowack Aktiengesellschaft
(Bautzen, Niemcy)
i Richard Hessen
(Bautzen, Niemcy).

Sposób otrzymywania i polepszania sztucznych żywic.

Zgłoszono 30 września 1930 r.

Udzielono 26 czerwca 1933 r.

Pierwszeństwo: 7 lutego 1930 r. dla zastrz. 1—9; 27 marca 1930 r. dla zastrz. 10; 28 marca 1930 r. dla zastrz. 12 (Niemcy).

Znane są sposoby otrzymywania żywic z fenolów i aldehydów w obecności lub nieobecności zasadowych albo kwaśnych środków kontaktowych. Przy tego rodzaju kondensacji obok wody, będącej rozpuszczalnikiem aldehydu, powstaje również woda kondensacyjna, którą trzeba usunąć celem otrzymania dobrej, stałej żywicy. Wodę oraz nieprzereagowane składniki usuwa się przy znanych obecnie sposobach częściowo przez oddzielenie powstałej przy kondensacji wodnej warstwy, częściowo zaś przez odparowanie, względnie destylację.

Wszystkie znane sposoby posiadają tę wielką wadę, iż właściwa kondensacja (reakcja) nie dobiega do końca, to jest nie zachodzi związanie składników reakcji w myśl prawa działania mas, gdyż w tym przypadku powstaje tak ciągły produkt kondensacji, że usunięcie przez odparowanie lub destylację zawartej w nim wody jest nadzwyczaj trudne, jeśli nie całkiem niemożliwe. Z tych względów, aby otrzymać bezwodną stałą żywicę, należy proces kondensacji przeprowadzić w dwóch operacjach, a mianowicie oddzielnie reakcję i oddzielnie destylację.

Reakcję, w której zostaje związana większa część składników reagujących, należy przerwać jeszcze wtedy, gdy duże ilości fenolu i aldehydu mrówkowego pozostają niezwiązane i przeprowadzić następnie destylację, podczas której zostaje zakończone wiązanie wolnych jeszcze składników reakcji. W każdym razie pożądaną jest, aby do samego końca destylacji obecne były pewne ilości wolnego fenolu, który się rozpuszcza w żywicy i z tego powodu w temperaturze wrzenia utrzymuje ją w płynnym stanie i który tylko stopniowo ku końcowi destylacji zostaje w większej części związany.

Niezależnie od tego, że utrafienie chwili przerwania reakcji i rozpoczęcie destylacji jest nadzwyczaj trudne, to poza tem, wskutek ulatniania się podczas destylacji znacznych ilości wolnego aldehydu i fenolu, wydajność bardzo maleje. Prócz tego, wskutek sztucznego utrzymywania żywicy w stanie płynnym, końcowe produkty zawierają mniejsze lub większe ilości wolnych fenolów i uprzednio utworzonych początkowych produktów kondensacji.

Stwierdzono, że można otrzymać całkowicie bezwodne i ubogie lub pozbawione fenoli żywice w taki sposób, że wzajemne działanie fenolów i aldehydów w obecności lub nieobecności materiałów przyspieszających reakcję trwa tak długo, dopóki w wodnej fazie pozostanie tylko taka ilość wolnego fenolu i aldehydu, aby oba te składniki w określonym czasie nie tworzyły już żywicy, to jest kondensację doprowadza się praktycznie aż do uzyskania równowagi reakcji. Utworzona dolna warstwa żywicy posiada wygląd ciągliwej masy, która obok niedużych ilości fenolu i aldehydu zawiera znaczną ilość wody. Tej wody nie można już usunąć ani przez odparowanie, ani też zapomocą destylacji, gdyż żywica tworzy warstwę bardzo dobrze izolującą ciepło, wskutek czego zewnętrzne części masy przechodzą natych-

miast w stan nierozpuszczalny i niepodlegający topieniu się, przyczem nie można już usunąć wody z innych warstw. Według niniejszego wynalazku wodę, fenol i aldehyd usuwa się po kondensacji w ten sposób, że materiał w cienkich warstwach poddaje się w ciągu krótkiego czasu działaniu wyższych temperatur. To ogrzewanie może się odbywać na ogrzanych płytach, walcach, cylindrach i t. d. Czas trwania ogrzewania zależy od rodzaju żywicy, od zastosowanych temperatur, oraz od grubości warstwy.

Reakcję można oczywiście prowadzić tak daleko, aby nie nastąpiło znaczniejsze tworzenie się rezytu. Kondensację jak również ogrzewanie w cienkich warstwach należy przerwać, zanim powstaną znaczniejsze ilości rezytu. W razie potrzeby można następnie zastosować chłodzenie.

Według niniejszego sposobu równowartościowe ilości fenolu i aldehydu mrówkowego gotuje się pod chłodnicą zwrotną w obecności lub w nieobecności zasadowych albo kwaśnych środków kondensacyjnych aż do powstania warstw oraz dotąd, dopóki przy dalszem ogrzewaniu nie zaobserwuje się widocznieszego powstawania żywicy z wolnych składników reakcji, znajdujących się w warstwie wodnej. Wodną warstwę zlewa się, a dolną, składającą się z ciągliwej żywicy, po usunięciu zawartej w niej wody, ewentualnie po przemyciu wodą lub odpowiednim płynem, np. rozcieńczonym alkoholem nakłada się cienką warstwą (około 1—2 mm) na podstawie, ogrzewanej prawie do 130°C. Dzięki wysokiej temperaturze woda gwałtownie paruje z żywicy i ulatnia się z jej cienkiej warstwy. Im cieńsza jest warstwa, tem szybciej zachodzi ta operacja. Ulatnianie się wody i lotnych składników można poznać po tem, że żywica w miarę odwodnienia staje się coraz przezroczystsza, a w końcu przezroczysta jak szkło. Przed wytworzeniem się rezytolu lub rezytu żywicę u-

suwa się szybko z płyt i ewentualnie studzi, przyczem otrzymuje się wysokowartościowy produkt.

Jeżeli zastosować próżnię, wówczas można odpowiednio obniżyć temperaturę, nawet poniżej 100°C. Przy odpowiednich urządzeniach można do szybkiego nakładania i szybkiego usuwania żywicy z gorącej podstawy również zastosować wysokie temperatury, a nawet wyższe od temperatury wrzenia fenolu.

Niniejszy sposób całkowicie usuwa niedogodności i trudności destylacji, przyczem w porównaniu z dotychczasowymi sposobami można uzyskać wydajności większe prawie o 15%. Niniejszy sposób pozwala również otrzymywać stałe żywice z gwałtownie i szybko reagujących produktów wyjściowych, takich, jak *m*-krezol 1.3.5-ksylenol i t. d.

Przykład.

100 części wagowych fenolu,

80 cz. wagowych aldehydu mrówkowego (40% wagowych),

4 cz. wagowych amonjaku,

gotuje się pod chłodnicą zwrotną około 2 godzin. Powstają przy tem 2 warstwy, górna wodna i dolna bardzo ciagliwa i mętna warstwa żywicy. Dolną warstwę żywicy oddziela się dokładnie od warstwy wodnej, przemywa, ugniatając z wodą, i nakłada warstwę grubości około 1 mm na płaszczyznę ogrzaną do 140°C i obracając się cylindra. Żywica pozostaje na tej gorącej podstawie około 25 — 30 sek, poczem się ją szybko usuwa z cylindra i ewentualnie chłodzi silnym strumieniem powietrza.

Opisany powyżej sposób można również zastosować do produktów wyjściowych, które już same przez się są sztucznie wytworzonemi żywicami, to jest żywicami, które już w zwykłej temperaturze są ciągnące się lub stałe, jak np. rezole lub nowolaki, przyczem te ostatnie tylko wte-

dy, jeżeli zawierają zdolną do reakcji grupę metylenową, np. heksametylenotetraminę. Takie produkty wyjściowe traktuje się według wynalazku w ten sposób, że ogrzewa się je w cienkich warstwach krótki czas w wysokich temperaturach, dzięki czemu się je uszlachetnia tak, że żywica daje się dobrze proszkować, a w stanie sproszkowanym nie zlepia się i nie spieka. Żywice sztuczne nie potraktowane w ten sposób nie dają się łatwo proszkować, a w stanie sproszkowanym lepia się, ponieważ jako wytworzone przez kondensację aldehydu mrówkowego i fenolu, zawierają zawsze pewne ilości wody i wolnych fenolów oraz ewentualnie pierwotnie utworzonych początkowych produktów kondensacji, które żywicom nadają lepkość i dają się usunąć bardzo trudno, albo też wcale. Takie żywice dają się coprawda proszkować, lecz w bardzo niskich temperaturach, niższych od temperatury pokojowej. Jednakże po pewnym czasie, mianowicie nawet przy najmniejszym wzroście temperatury spiekają się one znowu, co nadzwyczaj utrudnia, jeśli nie uniemożliwia całkowicie, przechowywanie i przesyłanie tych produktów bez obawy spiekania się. Tego rodzaju sproszkowane produkty trzeba przerabiać natychmiast po sproszkowaniu i przechowywać ich nie można.

W myśl wynalazku wszystkie te niedogodności można usunąć i otrzymywać żywice, która daje się łatwo proszkować, a w sproszkowanym stanie nie lep się i nie spieka, oraz przy wzroście temperatury zachowuje trwale postać proszków, w taki sposób, że stałe lub płynne, rozpuszczalne i topliwe żywice, np. rezol, ogrzewa się w cienkich warstwach w ciągu krótkiego czasu do takich temperatur, w których ulatniają się lotne składniki, powodujące lepkość żywicy; ogrzewanie trwa odpowiednio krótko, poczem w razie potrzeby, masę oziębia się. Ogrzewanie winno z jednej strony trwać tak krótko, aby nie powstały

znaczniejsze ilości rezytu, z drugiej zaś strony czas trwania ogrzewania musi być tak obliczony, aby wyżej wymienione składniki mogły się ulotnić w pożądanym stopniu częściowo lub całkowicie.

Czas trwania poszczególnego traktowania oraz ilość powtarzanych zabiegów zależą zarówno od zastosowanej temperatury, jak i od rodzaju użytych materiałów wyjściowych oraz od grubości warstwy.

Przykład. Stałą żywicę rezolową nakłada się szybko cienką warstwą grubości około 1—2 mm na płytę ogrzaną do 200°C. Następuje wywiązywanie się pary, które szybko zanika. W chwili zakończenia wywiązywania się pary, po upływie mniej więcej $\frac{1}{2}$ do $\frac{3}{4}$ minuty, warstwę usuwa się z płyty. Materiał proszkuje się następnie w zwykły sposób, przyczem temperatura żywicy może wynosić 20—25°C lub więcej. Proszek żywiczny otrzymany w ten sposób nie jest lepki i nie spieka się nawet przy dłuższem przechowywaniu i w wyższych temperaturach.

Jeżeli proszkowanie ma się odbywać w wyższych temperaturach, albo gdy proszek żywiczny w wyższych temperaturach ma zachowywać swój stan rozdrobnienia, wówczas wspomniany powyżej czas traktowania zostaje odpowiednio przedłużony lub operację powtarza się parę razy. Skoro przy wykonywaniu opisanego w przykładzie sposobu stosuje się temperatury niższe od 200°C, to wówczas czas trwania tej obróbki musi być odpowiednio przedłużony. Przy użyciu próżni można stosować temperatury nawet niższe od 100°C.

Zamiast rezolu można również używać np. nowolak sam lub w obecności materiałów potrzebnych lub służących do otrzymania rezolu; żywicę wyjściową można również mieszać z materiałami wypełniającymi, barwnikami i innymi zwykłymi dodatkami.

Prócz tego stwierdzono, że opisany powyżej sposób ogrzewania sztucznych żywic

w cienkich warstwach przez krótki czas w podwyższonych temperaturach można z korzyścią zastosować do przemiany rezolów w rezytole, przyczem te ostatnie posiadają nowe i dobre własności.

Wiadomo, że powstające przy kondensacji fenolowo-formaldehidowej rozpuszczalne i topliwe początkowe produkty kondensacji (rezole) przed przejściem, wskutek ogrzania w nierozpuszczalne i nie topliwe końcowe produkty kondensacji (rezyt), znajdują się w ciągu dłuższego czasu w fazie przejściowej (rezytol). (H. Lebach, Chem. Ztg. 1913, 734).

Znany jest również sposób przeprowadzania w rezyt przez ogrzanie owego rezytolu, ewentualnie po nadaniu mu ostatecznej postaci, celem otrzymywania kształtek.

Wszystkie znane sposoby polegają na tem, że rezole ogrzewa się tak długo, ewentualnie pod ciśnieniem, aż powstanie rezytol. Wolny fenol i wodę, zawarte zawsze w rezolach, jak również powstałą przez ogrzanie rezolu wodę kondensacyjną przy tej przemianie bądź nie można wcale usunąć, bądź też usuwa się tylko częściowo, przyczem materiały te zostają zamknięte w powstałym rezytolu, ponieważ stosuje się tylko względnie niskie temperatury. około 100°C, a prócz tego powierzchnia utworzonej warstwy rezytolowej zapobiega ulatnianiu się wody i pozostałych lotnych składników z wewnętrznej warstwy żywicy. Jak wiadomo te zanieczyszczenia w silnym stopniu obniżają jakość produktu końcowego, mianowicie zmniejszają one bardzo mechaniczną wytrzymałość, elastyczność, odporność na ciepło, trwałość, opór elektryczny i inne własności produktów.

Stwierdzono więc, że można otrzymać dające się dobrze przerabiać rezytole o doskonałych własnościach, wolne od fenolów, wody i lotnych zasad, skoro naprzykład rezole ogrzewa się w cienkich war-

stwach w ciągu krótkiego czasu, celowo wielokrotnie, do wysokich temperatur, celowo do temperatur wrzenia fenoli lub wyższych, i w ten sposób przeprowadza częściowo w rezyty. Tym sposobem usuwa się większość lub całkowitą ilość lotnych składników. Należy przytem po ogrzaniu, względnie po każdorazowym ogrzaniu szybko obniżyć temperaturę w celu utrzymania pożądanego stanu rezytowego. Ten proces przemiany prowadzi się tak długo, aż utworzony rezytol daje się dobrze i łatwo formować pod ciśnieniem i na gorąco i w znany sposób przeprowadzać w stan rezytowy. Czas trwania obróbki oraz ilość powtarzanych zabiegów zależne są od zastosowanej temperatury, jak i od rodzaju i zdolności do reakcji użytych materiałów wyjściowych oraz od grubości warstwy.

Proces można przeprowadzić w następujący sposób.

Początkowy produkt kondensacji (rezol), stały lub ciągliwy, nakłada się na ogrzaną do około 100—200°C płytę i walcuje przy pomocy ogrzanego do tejże temperatury walca na cienką warstwę, której grubość zależy od wymaganej dobroci produktu końcowego, a więc jest tem cieńsza, im lepszy ma być produkt końcowy, a następnie zależy od zastosowanych temperatur, jak również od zdolności reagowania i rodzaju materiałów wyjściowych. Walce i płyty zaopatrzone są w dobrze przylegające i ostre noże, dzięki czemu warstwę żywicy po ogrzaniu można łatwo usunąć. Operację powtarza się tak często, aż produkt stanie się na gorąco elastyczny, jak guma, nie będzie wydzielał znaczących ilości par, a po ostudzeniu da się formować dostatecznie dobrze na gorąco i pod ciśnieniem. Przebieg i poszczególne stadia reakcji można z korzyścią kontrolować, badając stopień rozpuszczalności utworzonego rezytolu. W przeciwieństwie do tego stwierdzono dotychczas we wszystkich przypadkach, że w najdrobniej sproszkowanych

rezytolach znaczna ich część rozpuszcza się zarówno w absolutnym alkoholu, jak i acetonie oraz fenolu. Skoro więc doskonale sproszkowany rezytol łąguje się acetonem lub absolutnym alkoholem, wówczas rezol zostaje usunięty z rezytolu, a pozostaje rezyt.

Fakt ten posiada nadzwyczaj ważne znaczenie dla przeprowadzania rozpuszczalnych i topliwych żywic np. rezoli w żywice nierozpuszczalne i nietopliwe, a jedynie w cieple stające się ciastowatemi, jak np. rezytole, gdyż o dobroci przeróbki i prasowania decyduje zawartość rezolu w rezytolu.

Do formowania, względnie prasowania rezytolów o niskiej zawartości rezolu należy stosować wyższe temperatury i wyższe ciśnienie, niż do prasowania rezytolów o większej zawartości rezolów.

Niniejszy sposób można również uskutecznić na ogrzanych kalandrach lub na walcach. Można również postępować w ten sposób, że do użytych rezolów, celem przyspieszenia powstawania rezytolu dodaje się paraformu, lub sześciometylenoczeraminy albo też można stosować nowolaki, które przed lub podczas procesu przemienia się zapomocą sześciometylenoczeraminy lub podobnego ciała w rezol. Do materiałów wyjściowych można również dodawać takie materiały, które nie obniżają dobrych własności końcowych produktów.

Przykład. 10 kg rezolu walcuje się na warstwę grubości około 0,5 mm na walcach ogrzanych do 150—180°C; warstwę żywicy poddaje się w ciągu $\frac{1}{4}$ do $\frac{1}{2}$ minuty działaniu wspomnianej wyżej temperaturze, następnie szybko zdejmuje się z walców, ewentualnie studzi chłodnym prądem powietrza, poczem znów wprowadza na walce i operację tę powtarza tak często, aby próbka sproszkowanego rezytolu dawała przez wyługowanie alkoholem około 20 — 25 % rozpuszczalnych i topliwych

składników, dających się dobrze formować na gorąco pod ciśnieniem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania sztucznych żywic, znamienny tem, że rozpuszczalne, topliwe i dające się utwardzać produkty kondensacji, względnie stałe rozpuszczalne i topliwe produkty kondensacji, zawierające zdolne do wchodzenia w reakcję grupy metylenowe, np. heksametylenotetraminę, ogrzewa się w wyższych temperaturach, w cienkich warstwach, ewentualnie powtarzając to ogrzewanie, przez czas krótki, dopóki rezol nie przejdzie w rezytol, wskutek czego wszystkie lotne składniki lub ich znaczna część ulatnia się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przemianę rezolu w rezytol przerywa się wówczas, gdy utworzony rezytol posiada niezbędną do dalszej przeróbki zawartość rezolu.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tem, że stan tworzącego się rezytolu kontroluje się stopniem jego rozpuszczalności.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że tworzący się rezytol dokładnie się proszkuje i usuwa z produktu acetonem lub absolutnym alkoholem rezol, przyczem pozostaje rezyt.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że powstawanie rezytolu przerywa się wówczas, gdy z utworzonego rezytolu po sproszkowaniu można jeszcze przez wyługowanie usunąć około 20—25% rozpuszczalnych i topliwych składników.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że proces powstawania rezytolu przerywa się wówczas, gdy produkt daje się jeszcze dobrze formować na gorąco i pod ciśnieniem.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że każdorazowo po ogrzewaniu lub przed niem produkt studzi się.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że stosuje się środki przyspieszające kondensację.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że jako produkty wyjściowe stosuje się żywice, które mogą tworzyć rezol, przyczem dodaje się do nich materiały, potrzebne do powstawania rezolu lub sprzyjające powstawaniu.

10. Sposób według zastrz. 1, 7, 8 i 9, znamienny tem, że ogrzewanie prowadzi się tak długo, dopóki się nie ulotnią składniki lotne i powodujące lepkość, przerywając jednak to ogrzewanie, zanim nastąpi tworzenie się znaczniejszych ilości rezytu, aby otrzymać produkt rozpuszczalny i topliwy, w celu wytwarzania dającej się dobrze proszkować i w tym stanie przy podwyższonej temperaturze niespiekającej się żywicy.

11. Sposób według zastrz. 9, 10, znamienny tem, że do żywicy dodaje się barwniki, materiały wypełniające i inne zwykłe dodatki.

12. Sposób według zastrz. 1 i 10, znamienny tem, że poddaje się ogrzewaniu takie ciekłe żywice, które otrzymuje się przez kondensację fenolu i aldehydu mrówkowego z dodatkiem ciał przyspieszających reakcję, lub bez nich, i tak długo, aż masa stanie się gęstopłynną, a zawarta w niej woda nie będzie mogła być już oddzielona parowaniem lub zapomocą destylacji, najkorzystniej do chwili nastania równowagi między fenolem i aldehydem z jednej strony, a żywicą i wodą z drugiej strony, przyczem ogrzewanie to prowadzi się w celu wydalenia wody oraz fenolu i przerywa je zanim nastąpi tworzenie się znaczniejszych ilości rezytu.

Aug. Nowack
Aktiengesellschaft.

Richard Hessen.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.