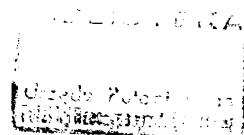


26 listopada 1932 r.

2

CO8g 37/28

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ  
OPIS PATENTOWY

Nr 16890.

Leon Lilienfeld  
(Wiedeń, Austria).

Kl. ~~39 b 22~~

39 b<sup>4</sup> 37/28  
MKP CO8g 37/28

**Sposób wyrobu materiałów sztucznych.**

Zgłoszono 1 września 1931 r.

Udzielono 13 września 1932 r.

Pierwszeństwo: 2 września 1930 r. (Austria).

Wynalazek niniejszy opiera się na spostrzeżeniu, że przez zetknięcie produktu kondensacji pochodnej amonjakalnej dwutlenku węgla (np. mocznika lub dwucyjanokodwuamidu) lub amonjakalnej pochodnej siarkowej pochodnej dwutlenku węgla (np. tiomocznik) i aldehydu (np. formaldehydu) w każdym stopniu jego produkcji z jednym lub więcej ciałami, otrzymanymi sposobem, opisanym w patencie angielskim Nr 25246 (1911 r.), zwłaszcza z ciałem, nazwanem w powyższym patencie 2-oksytrójmetylenem-1.3-siarczkiem lub pochodną albo jego produktem polimeryzacji, otrzymuje się wartościowe techniczne materiały.

Produkty otrzymane przez wspomniane

traktowanie powyższych produktów kondensacji ulepsza się przez połączenie z produktem traktowania, w każdym stopniu jego produkcji, z estrem, zwłaszcza pochodną chlorcową alkoholu dwuwartościowego lub wielowartościowego.

Według niniejszego wynalazku można wytwarzać rozmaitego rodzaju materiały sztuczne, np. masy plastyczne, filmy, błony, płytki, ukształtowane przedmioty, okładziny, powłoki z nadrukiem, powłoki na sztywnych podstawach takich jak drzewo, szkło lub podobnych, lub na podstawach elastycznych takich, jak tkaniny, papier, skóra lub podobnych, odpowiednio do stosunkowej zawartości ciała lub ciał, otrzymanych przez

proces według patentu angielskiego Nr 25246 (1911 r.), oraz estru (o ile takie się znajduje), znajdującego się w masie, przy czym produkty mogą posiadać znaczną giętkość i elastyczność. Przez odpowiedni dobór takiego stosunku i warunków pracy (np. temperatury, czasu trwania reakcji lub podobnych), w których materiał przechodzi ze stanu ciekłego do stałego, można otrzymać produkty wykazujące wszystkie stopnie giętkości i elastyczności, poczynając od elastyczności kruchego szkła do giętkości celulozoidu i od giętkości celulozoidu do elastyczności gumy.

Pomiędzy amonjakalnymi pochodnymi dwutlenku węgla odpowiednim dla wynalazku okazał się np. mocznik i dwucyjano-dwuamid oraz ich pochodne; odpowiednie są również wyciągi wodne otrzymane z cyjanamidu wapnia (wapna azotowego). Między amonjakalnymi pochodnymi siarkowych pochodnych dwutlenku węgla szczególnie odpowiednim okazał się tiomocznik i jego pochodne.

Z pomiędzy aldehydów z dobrym wynikiem daje się zastosować w niniejszym wynalazku formaldehyd, polimery formaldehydu (np. trójoksymetylen, paraformaldehyd), oraz pochodne formaldehydu, jak np. sześciometylenotrójamina, jak również akroleina.

Zamiast formaldehydu i mocznika można użyć dwumetylolomocznik, to znaczy można go bezpośrednio doprowadzić do zetknięcia z jednym lub kilkoma ciałami, otrzymanymi sposobem według patentu angielskiego Nr 25246 (1911 r.), z estrem lub bez estru, np. z halogenową pochodną alkoholu dwuwartościowego lub wielowartościowego, lub pochodną takiej pochodnej chlorowcowej (halogenowej), np. eterem takiej pochodnej chlorowcowej.

Kondensację można przeprowadzić w obecności lub nieobecności zasadowego środka kondensującego (np. amonjaku, pirydyny, soli zasadowej, alkaliów lub tym

podobnych), lub w obecności kwaśnego środka kondensującego (np. rozpuszczalnego kwasu nieorganicznego np. kwasu siarkowego, kwasu glicerofosforowego lub kwasu glicerosiarkowego, lub kwasu organicznego, np. kwasu winowego lub kwasu cytrynowego albo ich kwaśnych soli), albo też w obecności jednego ze znanych przyspieszaczy. Celem przyspieszenia przejścia ze stanu płynnego w stan stały, można dodawać jeden lub kilka przyspieszaczy po skończeniu kondensacji i (albo), w razie potrzeby, również po wyparowaniu części lub całej zawartości wody w mieszaninie kondensującej.

Oprócz tego kondensację można przeprowadzić w obecności fenolu lub fenylomocznika lub tym podobnych związków.

Do produktu niniejszego wynalazku można dodać w każdym okresie jego wyrobu jeden ze środków zmiękczających lub nadających plastyczność lub elastyczność, znanych w technologii sztucznych żywic lub w literaturze technicznej, np. glicerynę, glikol, cykloheksanol lub im podobne. Produkty niniejszego wynalazku można również wyrabiać wraz z innym koloidem lub koloidami, np. naturalną żywicą, gumą i t. d.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej niniejszy wynalazek, przy czym poszczególne części składowe oznaczają części wagowe.

Przykład 1. 100 części tiomocznika miesza się z 170 częściami handlowego roztworu formaldehydu (około 40% -owego). Do mieszaniny tej dodaje się następnie 60 części produktu, otrzymanego sposobem opisanym w patencie angielskim Nr 25246 (1911 r.) (zwłaszcza 2-oksytrójmetyleno-1:3-siarczek). Jeżeli produkt ten nie jest bezwodnikiem, lecz zawiera wodę, należy go użyć w obliczonej ilości odpowiadającej zawartości 60 części suchego materiału. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w kąpielii wodnej do 60°C. Z chwilą osiągnięcia tej temperatury przerywa się ogrzewanie, ochładza się klarowny roztwór

do 30°C i utrzymuje się go w tej temperaturze przez 20 — 26 godzin.

Część klarownego roztworu rozpościera się na szklanej płytce i suszy do 60°C, dopóki przestanie przylegać i błonka materiału staje się sucha w dotknięciu. W ten sposób otrzymana błona jest całkowicie przezroczysta i w porównaniu z błonami, wytworzonymi tym samym sposobem lecz bez oksytrójmetylenosiarczku odznacza się znaczną giętkością, rozciągliwością i elastycznością na wyciąganie i zginanie.

Resztę roztworu koncentruje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C, aż nabierze syropowej konsystencji. Przezroczysty syrop przerabia się następnie na szklanej płytce na błonę lub w formach na płytki lub kształtowane przedmioty pożądanej wielkości, przyczem płytkę szklaną lub formę wraz z powłoką lub zawartością utrzymuje się w tym celu w temperaturze 60°C aż do stwardnienia.

Przykład 2. Postępuje się tak samo, jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że bierze się 100 części produktu otrzymanego sposobem, opisanym w patencie angielskim Nr 25246 (1911 r.),

Przykład 3. Postępuje się, jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że bierze się 150 części produktu otrzymanego sposobem, opisanym w patencie angielskim Nr 25246 (1911 r.).

Przykład 4. Postępuje się tak samo, jak w przykładzie 1, z tą tylko różnicą, że bierze się 200 części produktu, otrzymanego sposobem opisanym w patencie angielskim Nr 25246 (1911 r.).

Przykład 5. Postępuje się tak samo, jak w jednym z przykładów 1 — 4 z tą tylko różnicą, że na początku dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 12,5 części roztworu amonjaku 25% -owego.

Przykład 6. Postępuje się tak samo, jak w jednym z przykładów 1 — 5 z tą tylko różnicą, że gdy mieszanina reakcyjna osiąga temperaturę 60°C, wówczas utrzymuje

się ją przez 2 godziny w temperaturze 60°C i dopiero wtedy ochładza się do 30°C.

Przykład 7. Postępuje się tak samo, jak w jednym z przykładów 1—6 z tą tylko różnicą, że warstwy lub ukształtowane przedmioty twardnieją w temperaturze 110°C, przez co w znacznym stopniu przyspiesza się zamianę na stan stały.

Przykład 8. 100 części tiomocznika i 79 części mocznika miesza się z 340 częściami handlowego roztworu formaldehydu. Do tej mieszaniny dodaje się następnie 60 części produktu otrzymanego sposobem, opisanym w patencie angielskim Nr 25246 (1911 r.) (zwłaszcza produktu będącego 2-oksytójmetyleno-1:3-siarczkiem). Jeżeli produkt ten nie jest bezwodnikiem, lecz zawiera wodę, wówczas należy go użyć w obliczonej ilości, odpowiadającej zawartości 60 części suchego materiału. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 40°C w kąpielii wodnej. Po uzyskaniu tej temperatury przerywa się ogrzewanie, przezroczysty roztwór ochładza się do 30°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 20—26 godzin.

Przezroczysty roztwór lub syrop, otrzymany przez koncentrację roztworu, przerabia się w sposób opisany w jednym z poprzednich przykładów na błony, płytki, kształtowane przedmioty, pręciki lub tym podobne. Czysty roztwór lub syrop można również zastosować do wyrobu proszku formierskiego np. przez odparowanie go z dodatkiem lub bez dodatku materiału wypełniającego, np. wysuszonej silnie rozdrobnionej masy drzewnej, oraz mielenie suchej pozostałości w znany sposób i formowanie jej pod wpływem ciepła.

Przykład 9. Postępuje się tak samo, jak w przykładzie 8 z tą tylko różnicą, że bierze się 100 części produktu, otrzymanego sposobem, opisanym w patencie angielskim Nr 25246 (1911 r.).

Przykład 10. Postępuje się tak samo, jak w przykładzie 8, z tą tylko różnicą, że bierze się 150 części produktu, otrzymanego

sposobem, opisanym w patencie angielskim Nr 25246 (1911 r.).

Przykład 11. Postępuje się tak samo, jak w przykładzie 8, z tą tylko różnicą, że bierze się 200 części produktu, otrzymanego sposobem, opisanym w angielskim patencie Nr 25246 (1911 r.).

Przykład 12. Postępuje się tak samo, jak w jednym z przykładów 8—11, z tą tylko różnicą, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się na początku 12,5 części roztworu amoniaku 25% -owego.

Przykład 13. Postępuje się tak samo, jak w jednym z przykładów 8 — 12, z tą tylko różnicą, że warstwy lub ukształtowane przedmioty twardnieją w temperaturze 110°C, przez co w wysokim stopniu przyspiesza się zmianę na stan stały.

Przykład 14. Postępuje się tak samo, jak w jednym z przykładów 1 — 13, z tą tylko różnicą, że produkt, otrzymany sposobem według patentu angielskiego Nr 25246 (1911 r.), miesza się z mieszaniną reakcyjną po całkowitem przeprowadzeniu kondensacji, np. albo przed oziębieniem mieszaniny reakcyjnej do 30°C albo bezpośrednio przed przerobieniem mieszaniny reakcyjnej na filmy, płytki lub tym podobne przedmioty.

Przykład 15. Proces przeprowadza się, jak w jednym z poprzednich przykładów, z tą tylko różnicą, że na początku dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 100 części  $\alpha$ -dwuchlorohydryny.

Przykład 16. Proces przeprowadza się, jak w przykładzie 15 z tą tylko różnicą, że na początku dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 150—200 części  $\alpha$ -dwuchlorohydryny.

Przykład 17. Postępuje się tak samo, jak w przykładzie 15 lub 16 z tą tylko różnicą, że po całkowitem przeprowadzeniu kondensacji  $\alpha$ -dwuchlorohydrynę miesza się z mieszaniną reakcyjną, np. albo przed oziębieniem mieszaniny reakcyjnej do 30°C, albo bezpośrednio przed przerobieniem mie-

szaniny reakcyjnej na błony, płytki lub podobne.

Przykład 18. Tkaninę bawełnianą powleka się raz lub kilka razy ręcznie lub maszyną do powlekania skondensowanym roztworem, otrzymanym według jednego z przykładów 11—17, lub syropem otrzymanym przez zgęszczenie takiego skondensowanego roztworu, przyczem roztwór lub syrop bierze się osobno lub zmieszany z materiałem wypełniającym (np. z bielą cynkową lub gliną porcelanową), albo barwnikiem, lakierem, farbą (np. sadzami, ochrą, minką i t. d.). W ten sposób otrzymuje się materiał miękki, przypominający skórę. Można go walcować (kalandrować) i (lub) zaopatrzyć w odpowiednie żyłki zapomocą wytlaczania lub wyciskania.

Przykład 19. Skondensowany roztwór, otrzymany według jednego z przykładów 1—17, przedzie się w znany sposób w celu otrzymania sztucznych włókien, przyczem czynność tę przeprowadza się najlepiej po skrzepnięciu roztworu na syrop.

Przykład 20. Skondensowany roztwór, otrzymany według jednego z przykładów 1—17, jako taki lub po skrzepnięciu na syropową konsystencję, stosuje się do powlekania lub lakierowania sztywnego przedmiotu, np. drzewa, blachy metalowej lub tym podobnego.

W poprzednich przykładach zamiast  $\alpha$ -dwuchlorohydryny można użyć równocześnie ilość innej pochodnej chlorowcowej alkoholu dwu- lub wielowartościowego, np. etylenochlorohydrynę,  $\beta$ -dwuchlorohydrynę,  $\alpha$ - i  $\beta$ -dwuchlorohydrynę, epichlorohydrynę, manitochlorohydrynę, manitoldwuchlorohydrynę, pinakonochlorohydrynę, pinakonodwuchlorohydrynę lub tym podobne, albo pochodną, np. eter, chlorowcowej pochodnej dwu- lub wielowartościowego alkoholu np. dwuoctan lub temu podobny.

Zamiast pochodnych chlorowcowych można również użyć pochodne bromu lub jodu.

## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu sztucznych materiałów, znamieny tem, że produkt kondensacji amonjakalnej pochodnej dwutlenku węgla lub amonjakalnej pochodnej siarkowego kwasu węglowego z aldehydem w dowolnej fazie wyrobu doprowadza się do zeknięcia z jedną lub kilkoma siarkowymi pochodnymi, otrzymanymi przez traktowanie dwuchlorohydryny nieorganicznymi siarczkami w wodnym lub alkoholowym roztworze, zwłaszcza z ciałem nazwanem 2-oksytrojmetylene-1,3-siarczkiem lub z pochodną lub produktem polimeryzacji takiego ciała siarkowego.

2. Sposób wyrobu sztucznych materiałów według zastrz. 1, znamieny tem, że jako pochodnej amonjakalnej dwutlenku węgla lub pochodnej siarkowej pochodnej amonjakalnej dwutlenku węgla używa się mocznika lub tiomocznika.

3. Sposób wyrobu według zastrz. 2, znamieny tem, że mocznik lub tiomocznik lub jego pochodną zastępuje się dwucyjano-dwuamidem lub jego pochodną.

4. Sposób wyrobu według zastrz. 1—3,

znamieny tem, że jako aldehyd używa się formaldehyd, polimer lub jego pochodną, lub akroleinę.

5. Sposób wyrobu sztucznych materiałów według zastrz. 1, znamieny tem, że jako pochodnej amonjakalnej dwutlenku węgla używa się dwumetylolomocznika.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że produkt kondensacji lub zawierającą go mieszaninę miesza się w każdej fazie otrzymywania z estrem, najodpowiedniej pochodną chlorowcową alkoholu dwu- lub wielowartościowego.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że do mieszaniny kondensującej dodaje się fenolu lub fenylomocznika lub tym podobnych związków.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że do masy kondensującej w każdej fazie dodaje się środek zmiękczający lub środek nadający elastyczność, albo ciało koloidalne, względnie dwa albo kilka takich środków lub ciał.

Leon Lilienfeld.  
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,  
rzecznik patentowy.