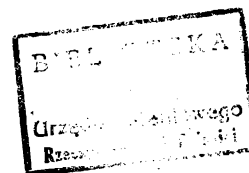


Warszawa, 15 października 1949 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33662

B 29 h, 9/02
Kl. 39 a, 10/04

N. V. Onderzoekingsinstituut „Research“
(Arnhem Nederlandy)

Sposób trwałego sklejania z gumą nici, tkanin i podobnych wyrobów z celulozy rodzimej lub regenerowanej

Zgłoszono 11 czerwca 1946 r.

Udzielono 13 kwietnia 1949 r.

Pierwszeństwo: 15 września 1945 r. (Niderlandy)

Wiadomo, że fenol z formaldehydem tworzy jako produkt kondensacji żywicę fenolową, tak zwany bakelit.

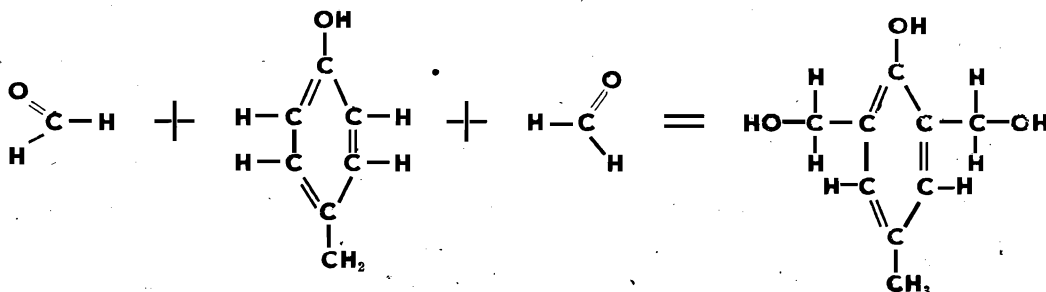
Wiadomo również, że z formaldehydem mogą reagować trzy atomy wodoru fenolu, to jest atomy w pozycjach orto i para.

Z tych trzech zdolnych do reakcji atomów wodoru jeden może być zastąpiony podstawnikiem organicznym, np. grupą metylową, lub podstawnikiem nieorganicznym, np. atomem chloru. W przypadku podstawienia grupą metylową mamy do czynienia z krezolem, a w przypadku podstawienia chlorem — z chlorofenolem.

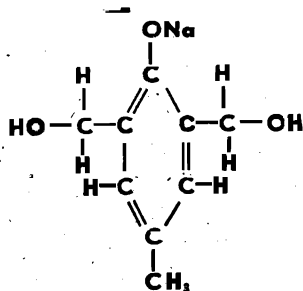
Jeżeli będzie się działać formaldehydem na taki jednopodstawiony fenol, to okaże się, że dwa pozostałe czynne atomy wodoru reagują już w mniej silnym stopniu.

Jeżeli pozycja para jest zajęta, i obie pozycje orto są wolne, to formaldehyd reaguje silniej niż w przypadku, gdy jedna pozycja orto jest zajęta a pozostała pozycja orto i pozycja para są wolne.

Gdy jedna cząsteczka p-krezolu reaguje z dwiema cząsteczkami formaldehydu, to otrzymuje się 2,6-dwu(oksymetylo) - 4-metylofenol stosownie do równania:

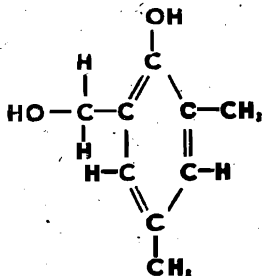


Powstawanie tej substancji opisane jest przez Ullmanna i Brittnera (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1909 str. 2540). Według tych autorów miesza się jedną cząsteczkę p-krezolu z dwiema cząsteczkami formaldehydu i jedną cząsteczką wodorotlenku sodu i pozwala się mieszaninie odstać szereg dni w pokojowej temperaturze, przy czym strąca się sól sodowa 2,6 - dwu(oksymetylo) - 4 - metylofenolu w postaci białej substancji.



Przez dodanie kwasu octowego lub innego otrzymuje się 2,6-dwu(oksymetylo)-4-metylofenol w postaci białej substancji krystalicznej o temperaturze topnienia 130° C po przekrystalizowaniu z octanu etylu.

Gdy w cząsteczce fenolu podstawia się dwa reagujące atomy wodoru, to taka cząsteczka może reagować tylko z jedną cząsteczką formaldehydu i otrzymuje się wówczas pochodną oksymetylową podwójnie podstawionego fenolu



np. 6-oksymetylo-2,4-dwumetylofenol.

Wiadomo (Dissertation S. v. d. Meer, Delft, 1943), że którakolwiek z wyżej opisanych pochodnych fenolu w postaci soli, np. soli sodowej, może reagować z kauczukiem, co widocznie należy przypisać posiadanemu przez kauczuk podwójnemu wiązaniu. Związek dwuoksymetylowy działa przy tym znacznie silniej niż jednooksymetylowy.

Obecnie stwierdzono, że wymienione powyżej substancje mogą reagować również i z celulozą. Zgodnie z wynalazkiem wyżej opisane związki lub ich sole stosuje się do uzyskania

chemicznego połączenia celulozy i kauczuku, powodując spojenie z sobą tych dwóch substancji. Związki dwuoksymetylowe są bardziej odpowiednie do tego celu, gdyż mogą one reagować jednocześnie z cząsteczką celulozy i z cząsteczką kauczuku.

W niektórych przemysłach, zwłaszcza w przemyśle gumowych opon do wozów, rowerów i motocykli jest rzeczą wielkiej wagi dobre przyleganie gumy do tkaniny osnowy, wytworzonej z włókien celulozowych, np. z bawełny lub ze sztucznego jedwabiu.

Sposób według wynalazku odróżnia się zupełnie wyraźnie od dawniej znanego, według którego otrzymuje się podobny skutek przy użyciu sztucznej żywicy. Przy wyrobie sztucznej żywicy pożądane jest stosowanie surowców szybko polimeryzujących, w celu otrzymania jaknajszybciej twardego produktu kondensacji. W takiej żywicy sztucznej istnieje tendencja do polimeryzacji tak dominująca, że zdolność jej, o ile istnieje, do reagowania z innymi substancjami, np. z celulozą lub kauczukiem, wcale się nie ujawnia. Taka żywica sztuczna pozostaje w nasyconych nią masach nie dając połączenia chemicznego.

Wyżej opisane dwuoksymetylowe pochodne fenolu o stosunkowo nieznacznych właściwościach polimeryzacyjnych, okazują w odpowiedniej temperaturze, tendencję do reagowania z celulozą i kauczukiem.

Nowy sposób może być korzystnie wykonywany przez zanurzenie włókien celulozy w roztworze odpowiednich pochodnych fenolu lub ich soli. Po odwirowaniu i wysuszeniu łączy się włókna z kauczukiem, po czym po wulkanizacji uzyskuje się trwałe połączenie chemiczne między włóknami celulozy i powstałą w procesie wulkanizacji, gumą.

Przykład I. Tkaninę z jedwabiu sztucznego zanurza się w 2½% roztworze 2,6-dwu(oksymetylo)-4-metylofenolu w temperaturze 75° C, odwirowuje ją i suszy. Pasy z tej tkaniny układa się na płytach sporządzonych z kauczuku, zmieszanego z niezbędnymi materiałami do wulkanizacji, po czym całość poddaje się w ciągu 10 minut wulkanizacji w temperaturze 150° C.

Okazało się, że trzeba było użyć siły 3,3 kg w celu oderwania tkaniny od gumy, podczas gdy przy takiej próbie z tkaniną nietraktowaną siła potrzebna do rozerwania wynosiła tylko 2,7 kg.

Przykład II. 20 g p-krezolu rozpuszcza się w 45 g 20% roztworu wodorotlenku sodu, na-

Następnie dodaje się 36 cm³ 35% formaldehydu i mieszaninę pozostawia się trzy dni w temperaturze pokojowej. Następnie dodaje się wody do objętości 1 litra, w czasie czego wytrącona sól sodowa rozpuszcza się. Roztwór można zastosować wprost lub też 2,6-dwu(oksymetylo)-4-metylofenol może być wpierw wydzielony za pomocą kwasu, np. octowego. Następnie jednak trzeba podnieść temperaturę do 70° — 100° C, aby zapobiec wykrystalizowaniu otrzymanego związku. Przy obu metodach postępowania otrzymuje się jednakowe wyniki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób trwałego sklejanego z gumą nici, tkanin i podobnych wyrobów z celulozy rodzimej

lub regenerowanej, znamienny tym, że włókna celulozy nasycą się roztworem pochodnej fenolu, posiadającej w pozycji para i w pozycjach orto bądź jeden podstawnik organiczny lub nieograniczony i dwie grupy oksymetylowe, bądź dwa podstawniki organiczne lub nieorganiczne i jedną grupą oksymetylową, albo też roztworem soli tych związków, po czym nadmiar cieczy usuwa się, np. przez odwirowanie włókien, a następnie łączy się je z kauczukiem i ogrzewa w celu dokonania połączenia chemicznego oraz zwulkanizowania kauczuku.

N. V. Onderzoekingsinstituut
„Research“

Zastępca: inż. Jerzy Hanke
rzecznik patentowy