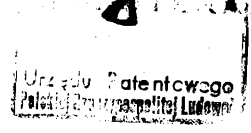


Warszawa, 10 listopada 1936 r.

URZĄD PATENTOWY

C 089 9/10



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23846.

Kl. 12 o, 17/05.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcarja).

Sposób wytwarzania utwardzalnych produktów kondensacji mocznika, aldehydu mrówkowego i sześciometylenoczteroaminy.

Zgłoszono 20 maja 1935 r.
Udzielono 7 września 1936 r.
Pierwszeństwo: 29 maja 1934 r. (Szwajcarja).

W patencie Nr 22 835 opisano sposób wytwarzania nieutwardzalnych produktów kondensacji z mocznika, aldehydu mrówkowego i sześciometylenoczteroaminy. W patencie Nr 22 140 wykazano, że takie nieutwardzalne związki można przeprowadzać w postać utwardzalną przez dodanie mocznika i aldehydu mrówkowego.

Obecnie wykryto, że takie nieutwardzalne produkty kondensacji udaje się przeprowadzić w produkty utwardzalne przez dodatek samego aldehydu mrówkowego.

Nieutwardzalne produkty, nadające się do tego celu, wytwarza się, kondensując

1 mol mocznika z mniej niż 1 molem aldehydu mrówkowego i mniej niż 0,1 mola sześciometylenoczteroaminy, ewentualnie w obecności kwaśnego katalizatora. Jeśli katalizator dodaje się na początku, to stężenie jonów wodorowych w aldehydzie mrówkowym może być większe od tego, które odpowiada wartości $p_H = 3$. Poszczególne materiały można dodawać odrazu albo też stopniowo.

Zamiast mocznika można również stosować tiomocznik albo mieszaniny mocznika z tiomocznikiem lub innymi materiałami, reagującymi z aldehydem mrówkowym, takimi, jak fenole, amidy i aniliny,

np. toluenosulfoamid, acetamid, formamid, oksamid, uretan, anilina.

Roztwory produktów nieutwardzalnych można zagęszczać albo odparowywać do sucha. Roztwory te jak również suche proszki można przechowywać dowolnie długo. Dużą zaletą produktów nieutwardzalnych jest to, że można je przerabiać bez szczególnej ostrożności, ponieważ nie zachodzi tutaj niebezpieczeństwo ich stwardnienia, ani przy wytwarzaniu, ani podczas przechowywania, jak to się dzieje z produktami utwardzalnymi.

Produkt nieutwardzalny zadaje się, w celu przeprowadzenia go w stan utwardzalny, aldehydem mrówkowym przy ewentualnym dopływie ciepła, stosując aldehyd w takich ilościach, żeby stosunek molowy mocznika do aldehydu mrówkowego wynosił 1 : 1,5. Otrzymane roztwory można przerabiać bezpośrednio lub można je kondensować jeszcze dalej. Aldehyd mrówkowy można dodawać od razu albo stopniowo, a część jego w postaci suchych polimerów można nawet wemleć do proszku dopiero przed stłoczeniem. Jeśli kwaśny katalizator dodaje się dopiero do roztworu utwardzalnego, to najlepiej rozpuścić go w aldehydzie mrówkowym, przeznaczonym do dodania, przyczem stężenie jonów wodorowych w tym aldehydzie mrówkowym może być większe, niż to odpowiada $p_H = 3$. Dzięki stopniowemu dawaaniu katalizatora produkty końcowe są znacznie lepsze. Jako katalizatory stosuje się znane środki, np. kwas szczawowy, fosforowy albo jakikolwiek kwas organiczny lub nieorganiczny albo substancję, odszczepiającą kwas. Część albo całą ilość kwasu można zubożyć zpowrotem po kondensacji albo podczas niej.

Jako rozpuszczalnik można stosować zarówno wodę, jak i ciecze niewodne, albo mieszaniny jednych i drugich.

Przykład I. 450 części mocznika (7,5 mola), 190 części tiomocznika (2,5 mola)

i 94 części sześciometylenoczeroaminy (0,67 mola) rozpuszcza się w 500 częściach 30% -owego aldehydu mrówkowego (5 moli) i następnie zadaje 4 częściami kwasu szczawowego. Z roztworu tego oddestylowuje się wodę w ciągu godziny w temperaturze 60° — 70°C pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie kondensuje dalej w ciągu 1 do 20 godzin w temperaturze 60°C. Otrzymany produkt zadaje się na zimno 1000 części roztworu 30% -owego aldehydu mrówkowego (10 moli), zagniata z celulozą, suszy i miele. Otrzymany proszek stłacza się w ogrzewanej prasie pod ciśnieniem 100 — 200 kg/cm². Wykazuje on bardzo dobrą plastyczność i już po 1 — 3 minutowem stłaczaniu w temperaturze 40°C otrzymuje się twardą kształtkę tłoczoną o mocnym połysku, bardzo trwałą na działanie gorącej i zimnej wody.

Przykład II. 120 części mocznika (2 mole) i 14 części sześciometylenoczeroaminy (0,1 mola) rozpuszcza się w 100 częściach 30% -owego roztworu aldehydu mrówkowego (1 mol) i destyluje w próżni w ciągu 2 godzin w temperaturze 70° — 80°C. Powstaje alkalicznie reagująca przezroczysta ciecz, którą zadaje się 200 częściami 30% -owego aldehydu mrówkowego (2 mole), a następnie w ciągu pół godziny utrzymuje w temperaturze 60°C. Roztwór zadaje się jeszcze 0,4 częściami kwasu szczawowego, a następnie przerabia na proszek, jak podano w przykładzie I.

Przykład III. 540 części mocznika (9 moli) i 220 części tiomocznika (3 mole) rozpuszcza się w 1160 częściach 30% -owego roztworu aldehydu mrówkowego (11,6 mola) i 163 częściach 25% -owego roztworu amonjaku (2,4 mola), przyczem amonjak razem z 3,6 mola aldehydu mrówkowego daje 0,6 mola sześciometylenoczeroaminy. Dodaje się jeszcze 1,6 części kwasu szczawowego, następnie ogrzewa przez

2 godziny do 60°C, a potem pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60° — 70°C oddestylowuje się 1000 części wody. Powstaje przezroczysty roztwór. Jeśli próbkę jego ogrzewać w ciągu kilku godzin do 120° — 140°C, to mętnieje ona, lecz nie twardnieje. Po ostudzeniu masa jest twarda i daje z wodą mętny roztwór.

Oddestylowany roztwór zadaje się 1000 części 30%-owego aldehydu mrówkowego (10 moli) i, oziębiając, pozostawia się w ciągu 24 godzin w spokoju, a następnie w znany sposób przerabia na proszki tłoczne.

Przykład IV. Proszek tłoczny, wytworzony którymkolwiek z powyższych sposobów, w którym stosunek mocznika do aldehydu mrówkowego równa się 1 : 1,3 albo 1 : 1,4, po rozdrobieniu zadaje się taką ilością paraformaldehydu, żeby stosunek między mocznikiem i aldehydem mrówkowym wynosił w końcu 1 : 1,5. Otrzymuje się kształtki tłoczone o właściwościach, podanych w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania utwardzalnych produktów kondensacji mocznika, aldehydu mrówkowego i sześciometylenoczteroaminy, znamieny tem, że nieutwardzalne produkty kondensacji mocznika, aldehydu

mrówkowego i sześciometylenoczteroaminy, zawierające na 1 mol mocznika mniej niż 1 mol aldehydu mrówkowego i mniej niż 0,1 mola sześciometylenoczteroaminy, traktuje się taką ilością aldehydu mrówkowego, żeby stosunek molowy między mocznikiem a aldehydem mrówkowym wyniósł co najmniej 1 : 1, najlepiej 1 : 1,5.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do aldehydu mrówkowego, dodawanego w celu utwardzania, dodaje się kwaśnych katalizatorów.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tem, że kwaśne katalizatory dodaje się do już utwardzalnej, lecz jeszcze nieutwardzonej mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że dodaje się do wysuszonego proszku tłoczego część utwardzającego aldehydu mrówkowego w postaci suchego polimeru aldehydu mrówkowego.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że kondensację uskutecznia się w obecności innych substancyj, reagujących z aldehydem mrówkowym, np. tio-mocznika, fenoli, amidów, amin.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.