

Warszawa, 22 listopada 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 089 9/10

BIBLIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 22140.

Kl. 12 o, 17/05.

Wilhelm Kraus
(Wiedeń, Austria).

**Sposób wytwarzania produktów kondensacji z mocznika,
aldehydu mrówkowego i sześciometylenoczteroaminy.**

Zgłoszono 18 listopada 1933 r.

Udzielono 11 września 1935 r.

Pierwszeństwo: 25 listopada 1932 r. dla zastrz. 6, 7; 4 stycznia 1933 r. dla zastrz. 10÷14;
12 stycznia 1933 r. dla zastrz. 15÷19; 31 lipca 1933 r. dla zastrz. 8, 9 (Niemcy).

Wynalazek dotyczy wytwarzania produktów kondensacji z mocznika, aldehydu mrówkowego i sześciometylenoczteroaminy lub związków, działających podobnie do niej.

Dotychczas kondensowano mocznik i aldehyd mrówkowy w środowisku kwaśnym albo na początku utrzymywano odczyn alkaliczny przez stosowanie alkaliów żrących, a dalszy ciąg pracy uskutecziano przy odczynie kwaśnym. Kwaśna kondensacja mocznika i aldehydu mrówkowego prowadzi stale do produktów nieużytecznych. Przy kondensowaniu z nadmiarem aldehydu otrzymuje się ciała galaretowate, zawierające całkowitą ilość wody, których

suszenie przedstawia duże trudności. Przedmioty, wytworzone z produktów tego rodzaju, pękają podczas ogrzewania przy procesie tłoczenia w prasach gorących albo przy wyjmowaniu z prasy, jak również i później na składzie. Jeżeli pracę prowadzi się bez nadmiaru aldehydu, to tworzą się produkty kredowate, które wogóle nie dają się stłaczać. W obecności kwaśnych środków katalitycznych kondensowano również mocznik i tiomocznik w równocześnie steczkowych ilościach. Produkty, otrzymywane w ten sposób, są jednak bardzo wrażliwe na podwyższanie temperatury i nie mogą być ogrzewane w prasie grzejnej powyżej 145°, gdyż pękają. Również nie-

ekonomiczne jest stosowanie większych ilości tiomocznika z powodu jego stosunkowo wysokiej ceny. Kondensowano również mocznik w obecności amonjaku albo sześciometylenoczteroaminy. Produkty, otrzymywane przy tem, twardnieją powoli i nie należą do bardzo wrażliwych na wodę.

Sposób według wynalazku wykazuje w stosunku do znanych sposobów tę zaletę, że otrzymuje się produkty, które łatwo schną, dają się łatwo i w przeciągu krótkiego czasu stłaczać i są niewrażliwe na zmiany temperatury w szerokich granicach. Przedmioty, wytworzone z tych produktów, po wyjęciu z prasy stają się bardzo twarde i zupełnie niewrażliwe na wodę.

Wiadomo, że pod działaniem kwaśnych środków katalitycznych powstają z mocznika i aldehydu mrówkowego rozmaite związki metylenowe mocznika, jeśli stosunek materiałów wyjściowych jest taki, że na jedną cząsteczkę mocznika przypada nie więcej, niż dwie cząsteczki aldehydu. Przy stosowaniu większej ilości aldehydu, jak również przy stosowaniu kwaśnych środków katalitycznych powstają przeważnie dwumetylolowe związki mocznika. Związki metylenowe mocznika same przez się nie nadają się do tłoczenia, ponieważ nie odznaczają się płynnością. Związki metylolowe mocznika są bardziej płynne, ale w niewystarczającym stopniu i również nie nadają się do tłoczenia, gdyż wskutek zawierania nasyconych grup metylołowych nie są zdolne do daleko idącej polimeryzacji, a ponadto łatwo oddają wodę, co powoduje powstawanie pęcherzy przy ogrzewaniu w prasie. Produkty kondensacji, wytworzone na kwaśno przy nadmiarze aldehydu, zawierają grupy metylołowe i przeto przedstawiają materiał, nienadający się do tłoczenia. Według wynalazku zawartość aldehydu mrówkowego i kwaśnych środków katalitycznych reguluje się w ten sposób, że przedewszystkiem powstają grupy me-

tylenowe, które jednak nie są stosowane jako takie, lecz łączy się je z sześciometylenoczteroaminą. Powstają mieszaniny związków mono- i dwumetylenowych z metylołometylenowemi. Stosunek ilościowy pomiędzy związkami metylenowemi i związkami metylołometylenowemi zależy od stężenia jonów wodorowych. Im większe jest to stężenie, tem więcej powstaje związków metylenowych, i odwrotnie. Przy p_H mniejszem od 3,0 powstają przeważnie związki metylenowe. Połączenie pomiędzy związkami metylenowemi i sześciometylenoczteroaminą wykonywa się przez połączenie nienasyconych wiązań z jednej strony związków metylenowych, z drugiej — sześciometylenoczteroaminy. To wiązanie prowadzi do produktów wysokocząsteczkowych, które, w odróżnieniu od czystych związków metylenowych, wykazują doskonałą ściśliwość. Dla powstawania pożądaných produktów jest przeto potrzebna obecność z jednej strony dostatecznie kwaśnych środków katalitycznych, z drugiej — sześciometylenoczteroaminy.

Zamiast sześciometylenoczteroaminy mogą być stosowane również odpowiednie ilości amonjaku i aldehydu mrówkowego, z których w roztworze reakcyjnym wytwarza się sześciometylenoczteroamina. Zamiast sześciometylenoczteroaminy lub obok niej mogą być stosowane związki azotowo-formaldehydowe, np. hydroformaldehydowe związki hydrazyny i jedno- lub dwualkylowych związków amonjaku.

W zasadzie wynalazek polega na tem, że kondensację mocznika, aldehydu mrówkowego i sześciometylenoczteroaminy, względnie związków, podobnie do niej działających, przeprowadza się w obecności kwaśnych środków katalitycznych.

Stosunek ilościowy mocznika do sześciometylenoczteroaminy obiera się tak, by więcej niż dziesięć cząsteczek mocznika przypadało na jedną cząsteczkę sześciometylenoczteroaminy.

Stosunek między mocznikiem i aldehydem należy dobrać taki, by na jedną cząsteczkę mocznika przypadała przynajmniej jedna cząsteczka aldehydu, nie więcej jednak niż dwie cząsteczki.

Ponieważ sześciometylenocztteroamina reaguje alkalicznie, należy uważać, by utrzymany był kwaśny odczyn reagującej mieszaniny.

Postępowanie może być przytem różne.

1. Można od początku łączyć wszystkie składniki kondensacji i kwaśne środki katalityczne. Ponieważ przy tej postaci wykonania stosuje się większe ilości sześciometylenocztteroaminy, niż potrzeba do wytworzenia soli przy danej ilości kwasu, to występuje odczyn alkaliczny, który przy ogrzewaniu przechodzi w kwaśny. Prędkość tej przemiany jest funkcją stężenia jonów wodorowych i temperatury.

2. Przy wykonywaniu pracy z bardzo dużymi stężeniami jonów wodorowych, które według wynalazku są większe, niż to odpowiada $P_H = 3,0$ (mierzone w wyjściowym aldehydzie), doprowadzanie ciepła po osiągnięciu kwaśnego odczynu musi być przerywane, a masa ochłodzona, ponieważ przy dłuższem ogrzewaniu, a nawet przy krótkiem ogrzewaniu do wysokich temperatur, mogą powstawać produkty, nienadające się do użytku. Dalszy proces prowadzi się przeto celowo bez doprowadzania ciepła, przyczem wyniki są tem pomysłniejsze, im niższą jest temperatura przemiany. Sposób upraszcza się, jeżeli, pomimo większego stężenia jonów wodorowych, najpierw kondensuje się, ogrzewając, tylko część mocznika i aldehydu z całkowitą ilością sześciometylenocztteroaminy. W tym przypadku jako produkt pośredni otrzymuje się masy o kwaśnym odczynie, nie nadające się utwardzać i z tego powodu nienadające się do tłoczenia. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej kwaśno reagującą masę zadaje się pozostałemi ilościami mocznika i aldehydu i dalej się konden-

suje bez doprowadzania ciepła na produkty, dające się tłoczyć.

3. Najpierw kondensuje się część przewidzianej ilości mocznika i aldehydu z całkowitą ilością sześciometylenocztteroaminy w obecności kwaśno reagujących środków katalitycznych albo bez nich. Kondensacja ta, wykonana pod normalnem albo zmniejszonym ciśnieniem, prowadzi do produktów pośrednich, niedających się utwardzać. Produkty te mogą być w znacznym stopniu uwolnione od wody, dają się stapiać i są rozpuszczalne w wodzie bezpośrednio albo po uprzedniem spęczeniu. Pozostałe ilości mocznika i aldehydu oddzielnie kondensuje się pod normalnem albo zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się również nienadający się do stłoczenia, lecz rozpuszczalny i topliwy produkt pośredni, który również może być odwodniony. Oba produkty, które w temperaturze pokojowej są rozpuszczalne i stapiają się przy doprowadzaniu ciepła, łączy się, poczem stopniowo tracą swoją zdolność rozpuszczania i stapiania się i przy doprowadzaniu ciepła zamieniają się na prędko twardniejące produkty. Gdy kondensacja odbywa się bez środków katalitycznych, to środków tych należy dodać do otrzymanego przy tej kondensacji składnika albo do mieszaniny obu składników.

4. Przy stężeniu jonów wodorowych, przekraczającym to, jakie odpowiada $p_H = 3,0$, wprowadza się najpierw tak małą część przewidzianej całkowitej ilości sześciometylenocztteroaminy, że odczyn pozostaje kwaśny. W tym przypadku dla uniknięcia wpływu szkodliwych reakcyj egzotermicznych, które pociągają za sobą wzrost temperatury do 60°C i powyżej i prowadziłyby do niepożądanych rezultatów, należy pracować przy chłodzeniu (mniej więcej do 20°C), przyczem jako produkt pośredni powstają gęste masy kłajstrowate, nienadające się do stłaczania, ponieważ zawierają zbyt wiele mocznika metylenowego, nie-

dającego się stłaczać. W takim razie nie należy kondensacji prowadzić aż do powstawania kredowatych, rozcieralnych albo twardych mas. Gęste masy zadaje się dalszymi ilościami sześciometylenoczteroaminy, przyczem dodawanie jej reguluje się w ten sposób, by zachowany był kwaśny odczyn albo występował odczyn alkaliczny. Gdy ilość związków metylenowych jest dostateczna do związania dodawanej sześciometylenoczteroaminy, zachowuje się pierwotny odczyn kwaśny; w przeciwnym przypadku mieszanina kondensacyjna wykazuje odczyn alkaliczny. Przy każdej z obu tych metod pracy sześciometylenoczteroamina może być dodawana jednorazowo albo w oddzielnych dawkach. W celu otrzymania mas o odczynie kwaśnym z mas o odczynie alkalicznym, należy masy alkaliczne zmieszać z masami kwaśnymi. Zarówno kwaśne, jak i alkaliczne masy poddaje się bez doprowadzania ciepła procesowi dojrzewania, przyczem powstają masy w postaci maści.

5. Mocznik i aldehyd mrówkowy bez sześciometylenoczteroaminy przy stężeniu jonów wodorowych, przekraczającym to, jakie odpowiada $p_H = 3,0$, przy chłodzeniu do temperatury około 20°C zostają skondensowane na związki jednometylowe, dwumetylowe, metylołometylenowe lub mieszaniny tych związków. Kondensacja mocznika i aldehydu jest prowadzona aż do czasu, w którym powstają jeszcze gęste masy kłajstrowate, i zostaje zakończona przed powstawaniem kredowatych, łatwo rozcieralnych albo twardych mas. Następnie dodaje się całkowitą ilość sześciometylenoczteroaminy jednorazowo albo w oddzielnych dawkach. Przez odpowiednie dawkowanie mogą być otrzymywane masy o kwaśnym albo alkalicznym odczynie; również można do mas o alkalicznym odczynie dodawać masy o kwaśnym odczynie tak, aby mieszanina miała odczyn kwaśny. Masy, zadane sześciometylenoczteroaminą,

zostają poddane procesowi dojrzewania bez doprowadzania ciepła, przyczem tworzą się masy o konsystencji maści.

Te metody kondensacyjne, przy których przewidziana jest od początku obecność całkowitej ilości sześciometylenoczteroaminy, mogą być przeprowadzone również i w roztopionej masie.

Jako kwaśne środki katalityczne można zastosować kwasy nieorganiczne i organiczne, związki, odszczepiające kwasy, sole o kwaśnym odczynie, każda z osobna lub w mieszaninie. Dodawanie ich może odbywać się jednorazowo albo dawkami. Celowe jest rozpuszczanie środka katalitycznego w aldehydzie przed doprowadzeniem innych substancji wyjściowych.

Obok mocznika, aldehydu mrówkowego i sześciometylenoczteroaminy można stosować również inne związki, reagujące na aldehyd mrówkowy, np. uretan, tiomocznik, fenol, amidy kwasów mrówkowego, octowego, szczawowego.

Produkty kondensacji mogą być w dowolnym stadium procesu całkowicie albo częściowo zobojętnione albo zalkalizowane.

Produkty kondensacyjne, otrzymywane rozmaitymi metodami, mogą być ewentualnie zmieszane z włóknami i innymi substancjami wypełniającymi i barwiącymi, następnie wysuszone i rozdrobnione. W przeciwieństwie do znanych kondensatów, wytwarzanych z samego mocznika w obecności kwaśnych środków kontaktowych, kondensaty, wytworzone według wynalazku, wyróżniają się tem, że bez obawy szkodliwego wpływu na ścisłość i ciekłość mogą być łatwo suszone bez żadnych środków ostrożności. Jest nawet możliwe uwolnienie od wody wytworzonych produktów jeszcze przed zmieszaniem z ciałami wypełniającymi, pomimo kwaśnego odczynu, przez destylację w próżni. Suszenie wykonywa się celowo w temperaturach poniżej 100° w próżni albo przez przepuszczanie

ciepłego powietrza. Przeprowadzanie w stan końcowy wykonywa się na gorąco, ewentualnie też pod ciśnieniem. Ciśnienie wynosi $100 \div 150 \text{ kg/cm}^2$, temperatura, w której odbywa się tłoczenie, może się wahać pomiędzy 130° a 160°C . Hartowanie wykonywa się w sposób przyspieszony, przyczem można je wykonywać w formach odlewniczych.

Produkty kondensacji, niez mieszane z ciałami wypełniającymi, są klarowne i niewrażliwe na światło, zachowują swój wygląd stale i dzięki temu nadają się do wytwarzania szyb, szkiełek zegarkowych i tym podobnych przedmiotów.

Przykład I. 180 wagowych części mocznika, 14 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 364 części wagowe 40%-owego aldehydu mrówkowego, zawierającego $1,5 \div 2$ części wagowych rozpuszczonego kwasu cytrynowego, ogrzewa się do wrzenia, a następnie pod chłodnicą zwrotną przez kilka minut. Odczyn alkaliczny, występujący po zmieszaniu wyjściowych substancji, przechodzi przy ogrzewaniu prędko w silny odczyn kwaśny. Klarowny i ciekły roztwór kondensacyjny miesza się z włóknami i ciałami wypełniającymi i suszy w próżni albo przy przedmuchiwanie powietrza w temperaturze około 70° , a następnie rozdrabnia. Pomimo zawartości kwasu, otrzymuje się sypki proszek, bardzo prędko twardniejący w gorącej prasie i mało wrażliwy na zmiany temperatury. Materiał stłoczony jest bardzo odporny na działanie wody.

Przy takim samym przebiegu reakcji otrzymuje się taki sam wynik, wychodząc ze 180 części wagowych mocznika, 28 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 364 części wagowych 40%-owego aldehydu mrówkowego, zawierającego $3 \div 4$ części kwasu cytrynowego.

Przy przeprowadzeniu powyższych procesów kondensacji bez dodatku sześciometylenoczteroaminy, natomiast przy tych sa-

mych pozostałych substancjach wyjściowych i przy tych samych ich ilościach, wskutek wytworzonej reakcji kwaśnej powstałby w przeciągu kilku sekund po osiągnięciu temperatury wrzenia stały twardy placek, niedający się mieszać z materiałem wypełniającym i nieposiadający ściśliwości, a zatem bezwartościowy pod względem technicznym.

Przykład II. 120 części wagowych mocznika, 187 części wagowych 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego, $8 \div 16$ części wagowych 40%-owego roztworu metyloaminy i $5 \div 20$ części objętościowych 10%-owego roztworu kwasu octowego gotuje się w przeciągu $\frac{1}{4} \div \frac{3}{4}$ godziny z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej, miesza z celulozą i 0,5 części wagowych kwasu cytrynowego, suszy i rozdrabnia.

Przykład III. 120 części wagowych mocznika, 244 części wagowe 40%-owego aldehydu mrówkowego, 9,3 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 0,5 części wagowych kwasu szczawiowego ogrzewa się do 50°C w przeciągu $8\frac{1}{2} \div 9$ godzin aż do wystąpienia kwaśnego odczynu i do oddzielenia produktów hydrofobowych. Masę ostudza się do temperatury pokojowej, przyczem powiększa się ilość wydzielonej substancji. Masę pozostawia się w temperaturze pokojowej w przeciągu kilku dni w spokoju, a następnie miesza się ją z materiałami wypełniającymi, suszy w temperaturze pokojowej i rozdrabnia.

Przykład IV. 120 części wagowych mocznika, 244 części wagowe 40%-owego aldehydu mrówkowego, 9,3 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 1 wagową część kwasu szczawiowego ogrzewa się do 70°C aż do wystąpienia odczynu kwaśnego. Wydzielają się hydrofobowe masy żywiczne. Mieszanina zostaje następnie ochłodzona do temperatury pokojowej i potraktowana dalej, jak w przykładzie III, przyczem ilość wydzielonych mas powiększa się.

Przykład V. 90 części wagowych mocznika, 38 części wagowych tiomocznika, 244 części wagowe 40%-owego aldehydu mrówkowego, 9,3 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 0,5 części wagowych kwasu szczawiowego ogrzewa się do 60°C w przeciągu około 3½ godzin. Roztwór o silnym odczynie kwaśnym ochładza się do temperatury pokojowej i traktuje dalej, jak podano w przykładzie III.

Przykład VI. 60 części wagowych mocznika, 38 części wagowych tiomocznika, 4 ÷ 8 części wagowych wodzianu hydrazyny, 183 części wagowych 40%-owego aldehydu mrówkowego i 0,5 ÷ 1 części wagowych kwasu cytrynowego ogrzewa się w przeciągu ¼ ÷ ¾ godzin do 55° ÷ 60°C, miesza z materiałem włóknistym, pozostawia przez 24 godziny i traktuje dalej według przykładu III. Wodzian hydrazyny zostaje dodany dopiero po częściowym rozpuszczeniu mocznika względnie mocznika i tiomocznika w aldehydzie mrówkowym.

Przykład VII. 79,5 części wagowych mocznika, 162 części wagowe 40%-owego formaldehydu, 37,2 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 2 części wagowe kwasu szczawiowego ogrzewa się w przeciągu około 8 godzin do 50° ÷ 60°C aż do osiągnięcia odczynu kwaśnego, następnie ochładza się roztwór do temperatury pokojowej i zadaje 810 częściami wagowymi 40%-owego formaldehydu, 340 częściami wagowymi mocznika i 76 częściami wagowymi drobno zmielonego tiomocznika i pozostawia przez kilka dni przy początkowym mieszaniu bez doprowadzania ciepła. Dalsza obróbka odbywa się według przykładu III.

Przykład VIII. 480 części wagowych mocznika, 37,2 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 2 części wagowe kwasu szczawiowego, rozpuszczone w 989 częściami wagowych 40%-owego aldehydu mrówkowego, ogrzewa się do 60° ÷ 65°C aż do osiągnięcia odczynu kwaśnego. Roz-

twór ochładza się, pozostawia w spokoju 24 godziny albo dłużej, dodaje się 16 części objętościowych zgęszczonego kwasu solnego, pozostawia roztwór jeszcze w przeciągu 1 ÷ 1½ godziny w zimnym miejscu i następnie zobojętnia ługiem sodowym.

Przykład IX. 30 części wagowych mocznika, 14 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 60 części wagowych 40%-owego formaldehydu, zawierającego 0,5 części wagowych kwasu szczawiowego, ogrzewa się w przeciągu 1 ÷ 2 godzin do 70°C przy stałym mieszaniu. Wytwarza się produkt żelatynowaty, ubogi w wodę i w gorącej wodzie łatwo rozpuszczalny, klarowny jak szkło, który zostaje miało rozdrobiony (produkt pośredni A).

150 części wagowych mocznika, 303 części wagowe zobojętnionego formaldehydu ogrzewa się do punktu wrzenia 120°C pod normalnem ciśnieniem. Powstaje zmętniony na białło produkt, łatwo topliwy i rozpuszczalny w gorącej wodzie, który jest na gorąco ciekły, a na zimno plastyczny (produkt pośredni B).

Produkty A i B zostają zmieszane na ogrzanych walcach wraz z dodatkiem celulozy i innych mas wypełniających i przerobione na ogrzanych walcach aż do osiągnięcia potrzebnej do stłaczania konsystencji początkowo ciekłej mieszaniny żywicowej.

Przykład X. 30 części wagowych mocznika, 14 części wagowych sześciometylenoczteroaminy i 60 wagowych części 40%-owego formaldehydu, zawierającego jedną część wagową rozpuszczonego kwasu szczawiowego, zostają oddestylowane pod ciśnieniem 30 ÷ 50 mm i w temperaturze 60° ÷ 90°C. Przedestylowuje 40 części objętościowych cieczy. Destylowana, klarowna, jak szkło, żywica jest ciekła na gorąco i plastyczna na zimno (produkt pośredni A).

150 części wagowych mocznika, 303 części wagowe zobojętnionego formaldehydu

destyluje się w próżni pod ciśnieniem 30–50 mm i w temperaturach 60° – 90°C. Przechodzi 185 części objętościowych cieczy. Destylowana żywica jest nieco zmętniona, na gorąco łatwo się topi, na zimno jest plastyczna (produkt pośredni B).

Produkty A i B zostają zmieszane wraz z dodatkiem celulozy na gorących kalandrach i przerobione dalej według przykładu IX.

Przykład XI. 30 części wagowych mocznika, 14 części wagowych sześciometylenoczteteroaminy i 60 części wagowych 40%-owego formaldehydu destyluje się pod normalnym ciśnieniem aż do punktu wrzenia 120°C. Otrzymuje się klarowną, jak szkło, żywicę, ciekłą na gorąco i plastyczną na zimno (produkt pośredni A).

Pośredni produkt B zostaje wytworzony, jak podano w przykładzie IX. Zmieszanie wykonywa się również według przykładu IX. Do mieszaniny dodaje się roztwór jednej części wagowej kwasu szczawiowego w małej ilości spirytusu i miesza.

Przykład XII. Roztwór 120 części wagowych mocznika, 1 części wagowej sześciometylenoczteteroaminy i 1 części wagowej kwasu szczawiowego w 244 częściach wagowych 40%-owego formaldehydu pozostawia się w spoczynku w przeciągu 8 godzin, chłodząc go, by temperatura nie przekroczyła 6°C. Otrzymuje się mleczną masę, do której wprowadza się, mieszając, roztwór 9,3 części wagowych sześciometylenoczteteroaminy w małej ilości wody. Masa przybiera odczyn alkaliczny. Masa ta pozostaje w spoczynku około 24 godzin bez doprowadzania ciepła, poczem zostaje zmieszana z materiałami wypełniającymi, wysuszona i rozdrobniona. Gdy początkowa masa kondensacyjna pozostawiona zostaje na dłużej niż 8 godzin, to przyjmuje podaną ilość sześciometylenoczteteroaminy i nawet większe jej ilości przy zachowaniu kwaśnego odczynu.

Zdolność masy kondensacyjnej przyji-

mowania późniejszego dodatku sześciometylenoczteteroaminy zależy od stanu, w jakim masa ta w danej chwili się znajduje. Wspomniana mleczna masa kondensacyjna może być otrzymana w krótszym czasie, jeżeli się pracuje przy większym stężeniu jonów wodorowych i w nieco wyższej temperaturze, i odwrotnie, czas trwania kondensacji przedłuża się, jeżeli kondensację przeprowadza się przy mniejszym stężeniu jonów wodorowych i w niższej temperaturze.

Przykład XIII. Roztwór 120 części wagowych mocznika, 1 części wagowej sześciometylenoczteteroaminy i 1 części wagowej kwasu szczawiowego w 244 częściach wagowych 40%-owego formaldehydu pozostawia się przy chłodzeniu w spoczynku 8 godzin, przyczem temperatura nie powinna przekroczyć 6°C. Do mlecznej masy wprowadza się roztwór 4,5 części wagowych sześciometylenoczteteroaminy. Masa o mocno kwaśnym odczynie pozostawiona zostaje przez 24 godziny bez doprowadzania ciepła i potraktowana dalej według przykładu XII.

Przykład XIV. Roztwór 120 części wagowych mocznika, 1 części wagowej sześciometylenoczteteroaminy i 1,5 części wagowych kwasu szczawiowego w 244 częściach wagowych 40%-owego formaldehydu pozostawia się na 15 godzin, przyczem temperatura nie powinna przekraczać 6°C. Powstaje gęsta masa kłajstrowata, przyjmująca 18,6 części wagowych sześciometylenoczteteroaminy przy zachowaniu kwaśnego odczynu. Dalsze traktowanie odbywa się według przykładu XII.

Przykład XV. Roztwór 120 części wagowych mocznika, 1 części wagowej sześciometylenoczteteroaminy i 1 części wagowej kwasu szczawiowego w 244 częściach 40%-owego formaldehydu pozostawia się na 8 godzin, ciągle chłodząc. Kłajstrowata masa zostaje zadana 9,3 części wagowych sześciometylenoczteteroaminy, poczem występuje odczyn alkaliczny. Ten alkaliczny

roztwór po uprzednim zmieszaniu z celulozą i odparowaniu w próżni zostaje zadany kwaśną masą kondensacyjną, otrzymaną ze 120 części wagowych mocznika, 1 części wagowej sześciometylenoczteroaminy, 1 części wagowej kwasu szczawiowego i 244 części wagowych formaldehydu przez 8-godzinne pozostawienie w spoczynku przy ciągłym chłodzeniu. Alkaliczny odczyn przechodzi przy zmieszaniu w kwaśny.

Przykład XVI. Roztwór 108 części wagowych mocznika, 18,8 części wagowych fenolu, 1 części wagowej sześciometylenoczteroaminy i 1 części wagowej kwasu szczawiowego w 244 częściach wagowych 40%-owego formaldehydu pozostawia się, chłodząc, 8 godzin w spoczynku. Do gęstej masy wprowadza się 7 części wagowych sześciometylenoczteroaminy. Odczyn pozostaje kwaśny. Masa pozostaje około 24 godzin bez doprowadzania ciepła w spoczynku, a następnie zostaje zmieszana z materiałami wypełniającymi, wysuszona i rozdrobniona.

Przykład XVII. Roztwór 108 części wagowych mocznika, 17,6 części wagowych uretanu, 1 części wagowej sześciometylenoczteroaminy i 1 części wagowej kwasu szczawiowego w 244 częściach wagowych 40%-owego formaldehydu pozostawia się w spoczynku przez 10 godzin, przyczem powstaje gęsta masa kłajstrowata. Do masy tej wprowadza się 8 części wagowych sześciometylenoczteroaminy. Kwaśny odczyn zostaje zachowany. Dalsze traktowanie wykonywa się według przykładu XII.

Przykład XVIII. Roztwór 120 części wagowych mocznika i 0,5 części wagowych kwasu szczawiowego w 244 częściach wagowych 40%-owego formaldehydu pozostaje w spoczynku 4 godziny przy ciągłym chłodzeniu, przyczem powstaje gęsta masa. Do masy tej wprowadza się 4,5 części wagowych sześciometylenoczteroaminy. Odczyn pozostaje kwaśny. Masa pozostaje w spoczynku jeszcze około 24 godzin bez do-

prowadzania ciepła aż do przybrania konsystencji maści, poczem zostaje zmieszana z materiałami wypełniającymi, wysuszona i rozdrobniona.

Jeżeli zamiast 4,5 części wagowych sześciometylenoczteroaminy dodaje się 9,3 części wagowych, to otrzymuje się masy o odczynie alkalicznym, z których jednakowoż otrzymuje się tak samo, jak z kwaśnych mas, proszek, nadający się do przedkiego stłaczania. Jeżeli czas oddziaływania kwaśnego formaldehydu na mocznik przy jednoczesnym ochładzaniu zostaje przedłużony, to wspomniane 9,3 części wagowych sześciometylenoczteroaminy, a nawet i więcej, zostaje przyjęte przy zachowaniu kwaśnego odczynu.

Przykład XIX. Roztwór 120 części wagowych mocznika i 0,5 części wagowych kwasu szczawiowego w 244 częściach wagowych 40%-owego formaldehydu pozostawia się w spoczynku 4 godziny aż do osiągnięcia gęstej konsystencji. Następnie dodaje się 9,3 części wagowych sześciometylenoczteroaminy, przez co powoduje się odczyn alkaliczny. Do masy o alkalicznym odczynie dodaje się 150 części wagowych masy o kwaśnym odczynie, wytworzonej ze 120 części wagowych mocznika, 0,5 części wagowych kwasu szczawiowego i 244 części wagowych 40%-owego formaldehydu przez 4-godzinne pozostawienie w spoczynku i następnie dodanie 4,5 części wagowych sześciometylenoczteroaminy. Alkaliczna masa zamienia się na kwaśną.

Przykład XX. Roztwór 108 części wagowych mocznika, 11,8 części wagowych acetamidu i 0,5 części wagowych kwasu szczawiowego w 244 częściach wagowych 40%-owego formaldehydu pozostaje w spoczynku przez 5 godzin. Do gęstej masy wprowadza się 8 części wagowych sześciometylenoczteroaminy, przyczem odczyn kwaśny zostaje zachowany. Zamiast acetamidu mogą być wprowadzone odpowiednie ilości formamidu albo oksamidu.

Produkty kondensacji, wytworzone według wynalazku, przedstawiają gotowe do tłoczenia materiały, wyróżniające się tem, że w szybkim procesie stłaczania osiąga się z nich przedmioty, które stają się w gorącej prasie bardzo twarde, nie tworzą pęcherzy i mogą być wyrzucane z form prasowniczych, nawet skomplikowanych, na gorąco. Mechaniczne, fizyczne i chemiczne właściwości tych przedmiotów są doskonałe.

Produkty kondensacji mogą być również obrabiane przez odlewanie i również ten rodzaj postępowania prowadzi do otrzymywania przedmiotów o doskonałych właściwościach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania dających się utwardzać produktów kondensacji z mocznika, aldehydu mrówkowego, sześciometylenoczteroaminy albo związków, działających podobnie do sześciometylenoczteroaminy, znamienny tem, że kondensację przeprowadza się w obecności kwaśnych środków katalitycznych, ewentualnie również w obecności rozpuszczalników, przy czem na jedną cząsteczkę sześciometylenoczteroaminy stosuje się więcej niż 10 cząsteczek mocznika.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na jedną cząsteczkę mocznika stosuje się najmniej jedną cząsteczkę, ale nie więcej niż dwie cząsteczki aldehydu mrówkowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że kondensację przeprowadza się pod działaniem ciepła.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że obok mocznika i sześciometylenoczteroaminy dodaje się jeszcze innych związków, reagujących z aldehydem mrówkowym, np. tiomocznika, fenoli, uretanu, amidu kwasu mrówkowego, octowego lub szczawowego.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zna-

mienny tem, że otrzymane produkty kondensacji miesza się z dowolnemi wypełniającami, w dowolnem stadjum kondensacji, poczem poddaje polimeryzacji w wysokiej temperaturze albo w wysokiej temperaturze i pod ciśnieniem, na twarde ciała prasowane.

6. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że kondensację prowadzi się, ogrzewając i utrzymując stężenie jonów wodorowych w wyjściowym aldehydzie mrówkowym większe, niż odpowiada $p_H = 3$, dopóty, aż osiągnie się odczyn kwaśny całej mieszaniny, poczem oziębia się mniej więcej do temperatury pokojowej i prowadzi dalszy proces kondensacji aż do końca bez dodawania ciepła.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 6, znamienna tem, że początkowo kondensuje się, ogrzewając, całkowitą ilość sześciometylenoczteroaminy z tak małemi ilościami mocznika i aldehydu mrówkowego, że powstają produkty o kwaśnym odczynie, nie nadające się do tłoczenia, poczem mieszaninę oziębia się i po dodaniu pozostałych ilości mocznika i aldehydu mrówkowego kondensuje się do końca bez dodawania ciepła.

8. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że część przewidzianych ilości mocznika i aldehydu mrówkowego kondensuje się z całkowitą ilością sześciometylenoczteroaminy w obecności kwaśnych środków katalitycznych, otrzymany produkt, rozpuszczalny w wodzie, topliwy i niedający się utwardzać, miesza się, po jego odwodnieniu, z produktem kondensacji, wytworzonym w środowisku obojętnem z pozostałych ilości mocznika i aldehydu mrówkowego, poczem mieszaninę poddaje się dalszej kondensacji.

9. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że część przewidzianych ilości mocznika i aldehydu mrówkowego kondensuje się z całkowitą ilością sześciometylenoczteroaminy w nieobecności kwaśnych środków katalitycznych, otrzymany pro-

duki, rozpuszczalny w wodzie, topliwy i niedający się utwardzać, miesza się po jego odwodnieniu z produktem kondensacji, wytworzonym w środowisku obojętnym z pozostałych ilości mocznika i aldehydu mrówkowego, poczem mieszaninę poddaje się dalszej kondensacji po dodaniu kwaśnych środków katalitycznych.

10. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 9, znamienna tem, że kondensację rozpoczyna się przy stężeniu jonów wodorowych w wyjściowym aldehydzie mrówkowym, wynoszącym więcej niż to odpowiada $p_H = 3$, odprowadzając ciepło, z tak małą ilością sześciometylenocztteroaminy, że odczyn pozostaje kwaśny, kondensację prowadzi się, stale odprowadzając ciepło, aż powstaną masy, dające już z trudnością krople, albo też o konsystencji gęstego kłajstru albo gęstej śmietanki, jednakże bez doprowadzenia do utworzenia się mas kredowatych, łatwo rozcieralnych, albo mas twardych, poczem dodaje się dalsze ilości sześciometylenocztteroaminy i poddaje otrzymany produkt bez doprowadzania ciepła procesowi dojrzewania, najlepiej aż do wytworzenia się masy mazistej.

11. Sposób według zastrz. 10, znamieny tem, że całkowitą ilość sześciometylenocztteroaminy, która winna być dodana później, dodaje się nie jednorazowo, lecz odzielnymi kolejnymi dawkami.

12. Sposób według zastrz. 10 i 11, znamienny tem, że sześciometylenocztteroaminę wprowadza się w takich dawkach, iż zachowuje się kwaśny odczyn.

13. Sposób według zastrz. 10 i 11, znamienny tem, że sześciometylenocztteroaminę wprowadza się w takich dawkach, iż powstaje masa o odczynie zasadowym.

14. Sposób według zastrz. 10 — 13,

znamienny tem, że masę o odczynie zasadowym sprzęga się z taką ilością masy o odczynie kwaśnym, iż mieszanina obu składników ma odczyn kwaśny.

15. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 9, znamienna tem, że przy stężeniu jonów wodorowych w wyjściowym aldehydzie mrówkowym, większym, niż to odpowiada $p_H = 3$, prowadzi się, odprowadzając ciepło, kondensację mocznika i aldehydu mrówkowego dopóty, aż powstaną masy, dające już z trudnością krople, albo też o konsystencji gęstej śmietanki albo gęstego kłajstru, jednak bez doprowadzania do tworzenia się mas kredowatych, łatwo rozcieralnych, albo mas twardych, poczem dodaje się sześciometylenocztteroaminy i poddaje otrzymany produkt bez doprowadzania ciepła procesowi dojrzewania, najlepiej aż do wytworzenia się masy mazistej.

16. Sposób według zastrz. 15, znamienny tem, że całkowitą ilość sześciometylenocztteroaminy dodaje się nie jednorazowo, lecz kolejnymi dawkami.

17. Sposób według zastrz. 15 i 16, znamienny tem, że dodaje się tyle sześciometylenocztteroaminy, aby zachować kwaśny odczyn.

18. Sposób według zastrz. 15 i 16, znamienny tem, że dodaje się tyle sześciometylenocztteroaminy, iż powstaje masa o odczynie zasadowym.

19. Sposób według zastrz. 15 — 18, znamienny tem, że masę o odczynie zasadowym sprzęga się z taką ilością masy o odczynie kwaśnym, iż mieszanina obu składników ma odczyn kwaśny.

Wilhelm Kraus.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.