

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52 398

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.IV.1965 (P 108 422)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XII.1966

Kk 39 b, 12/01

39 b, 21/14

MKP C 08 b 21/14

UKD

BIBLIOTEKA

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Krystyna Płochocka, dr inż. Stanisław Penczek, inż. Tadeusz Lewiński, mgr inż. Piotr Penczek

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania celuloиду

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania celuloиду z odwodnionej nitrocelulozy przy użyciu plastyfikatorów nie stosowanych dotychczas do tego celu.

Celuloid otrzymuje się z nitrocelulozy odwodnionej alkoholem etylowym przez mieszanie na gorąco z plastyfikatorem, filtrowanie otrzymanej masy, walcowanie, ogrzewanie w prasie blokowej, moczenie, krajanie, suszenie, prostowanie i polewanie. Jako plastyfikator stosuje się powszechnie kamforę.

Opisano także stosowanie wielu innych plastyfikatorów, jak ftalan dwubutylu, fosforan trójkrezylu, trójoctan gliceryny, niektóre aromatyczne sulfonamidy, sym- dwufenyłodwuetylomocznik i inne. Poza kamforą żaden plastyfikator nie znalazł szerszego zastosowania, ponieważ celuloid otrzymywany przy użyciu innych proponowanych plastyfikatorów albo miał nieodpowiednie własności mechaniczne, albo wykazywał silne żółknięcie pod wpływem światła lub podwyższonej temperatury. Wadą niektórych plastyfikatorów jest duża lotność, toksyczność lub łatwość ekstrakcji z celuloиду. Niektóre plastyfikatory nie znalazły zastosowania, ponieważ ich cena była wyższa od ceny kamfory.

Stwierdzono, że tworzywa sztuczne o dobrych własnościach mechanicznych i zadawalającej odporności na światło i podwyższoną temperaturę otrzymuje się przez użycie jako plastyfikatora lub jednego z plastyfikatorów produktów reakcji sty-

2

renu z aldehydem mrówkowym lub octowym, otrzymanych w obecności kwasów organicznych, mineralnych lub kwaśnych wymienniczy jonowych.

Jako plastyfikatory do otrzymywania celuloиду sposobem według wynalazku można stosować zwłaszcza 4-fenylo-dioksan-1,3, 2,6-dwumetylo-4-fenylo-dioksan-1,3, dwuocetan 1-fenylopropandiolu-1,3, dwuocetan 1-fenylo-3-metylopropandiolu-1,3, dwuocetan 1,3-dwufenylopentanodiolu-1,5 lub ich mieszaniny. Mieszaniny te można sporządzać z indywidualnych związków, wydzielonych z produktów reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym, a można też stosować mieszaniny produktów reakcji bez wyodrębniania poszczególnych składników.

W zależności od pożądanych własności mechanicznych celuloиду bierze się na 100 części wagowych nitrocelulozy od 15 do 55 części wagowych, a najkorzystniej od 25 do 30 części wagowych produktów reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym.

Dobre własności mechaniczne uzyskuje się stosując produkty reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym w mieszaninie ze znanymi plastyfikatorami stosowanymi do wyrobu celuloиду, zwłaszcza z kamforą, przy czym można zmieniać stosunek ilości tych plastyfikatorów w szerokich granicach: od 0 do 150 części wagowych znanych plastyfikatorów na 100 części wagowych pro-

duktów reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym otrzymanych w obecności kwasów organicznych, mineralnych lub kwaśnych wymienniczy jonowych.

Łączna ilość użytych plastifikatorów powinna się w tym przypadku zawierać w granicach podanych powyżej dla produktów reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym użytych bez dodatku znanych plastifikatorów.

Przy użyciu niektórych spośród wymienionych plastifikatorów na przykład 4-fenylo-dioksanu-1,3, korzystnie jest dodać do mieszaniny z odwodnioną alkoholem etylowym nitrocelulozą lotny rozpuszczalnik organiczny, będący dobrym rozpuszczalnikiem nitrocelulozy, zwłaszcza octan etylu lub aceton. Bez dodatku rozpuszczalnika w czasie żelatynizacji otrzymuje się po wysuszeniu produkt stosunkowo sztywny i kruchy.

Kolejność poszczególnych operacji jest taka samo, jak przy wytwarzaniu celulozoidu w znany sposób. Odwodnioną nitrocelulozę, zwilżoną alkoholem etylowym, miesza się z plastifikatorami i rozpuszczalnikami i ewentualnie z pigmentami i barwnikami, ugniata w podwyższonej temperaturze w ugniatare typu Werner-Pfleiderer, filtruje, walcuje, ogrzewa („gotuje”) w prasie blokowej, moczy, kroci na arkusze lub płyty, suszy, prostuje i ewentualnie poleruje. Ze żelatynizowanej masy można także wytłaczać w znany sposób rury i pręty.

Zaletą tworzywa sztucznego otrzymywanego sposobem według wynalazku jest brak zapachu charakterystycznego dla celulozoidu zawierającego jako zmiękczacze kamforę.

Produkty reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym otrzymane w obecności kwasów organicznych, mineralnych, lub kwaśnych wymienniczy jonowych, zwłaszcza 4-fenylo-dioksan-1,3 i dwuocetan 1-fenylopropandiolu-1,3 są praktycznie nie toksyczne, a koszty ich produkcji są znacznie mniejsze od kosztów produkcji kamfory, ftalanu dwubutylu i innych plastifikatorów stosowanych dotychczas do produkcji celulozoidu.

Przykład I. Do 5 kg (w przeliczeniu na suchy produkt) odwodnionej nitrocelulozy o zawartości 10,9% azotu, zwilżonej alkoholem etylowym w ilości 50 części wagowych na 100 części wagowych suchej nitrocelulozy, dodaje się 1 kg octanu etylu i 1,4 kg destylowanego 4-fenylo-dioksanu-1,3 otrzymanego przez ogrzewanie styrenu z wodnym roztworem aldehydu mrówkowego z dodatkiem kwasu solnego. Mieszaninę żelatynizuje się w temperaturze 90°C w ugniatare typu Werner-Pfleiderer, a następnie filtruje, walcuje, ogrzewa („gotuje”) w prasie blokowej, moczy i kroci na arkusze, które następnie suszy się, prostuje i poleruje. Otrzymuje się bezbarwne przezroczyste tworzywo sztuczne o wytrzymałości na rozciąganie 5 kG/mm² i wydłużeniu przy zerwaniu 30%.

Przykład II. Do 5 kg (w przeliczeniu na suchy produkt) odwodnionej nitrocelulozy o zawartości 11% azotu, zwilżonej alkoholem etylowym w ilości 50 części wagowych na 100 części wagowych suchej nitrocelulozy, dodaje się 0,8 kg alkoholu etylowego i 1,2 kg dwuocetanu 1-fenylopro-

pandiolu-1,3, otrzymanego przez reakcję styrenu z aldehydem mrówkowym i z kwasem octowym z dodatkiem kwasu siarkowego. Następnie wykonuje się kolejno poszczególne operacje, prowadzące do otrzymania celulozoidu, jak podano w przykładzie I. Otrzymuje się bezbarwne przezroczyste tworzywo sztuczne o wytrzymałości na rozciąganie 5,4 kG/mm² i wydłużeniu przy zerwaniu 26%.

Przykład III. Do 5 kg (w przeliczeniu na suchy produkt) odwodnionej nitrocelulozy o zawartości 10,8% azotu, zwilżonej alkoholem etylowym, dodaje się 2,4 kg 4-fenylo-dioksanu-1,3 otrzymanego przez ogrzewanie styrenu z aldehydem mrówkowym i sulfonowanym polistyrenem. Mieszaninę żelatynizuje się na gorąco w ugniatare typu Werner-Pfleiderer, po czym wykonuje się kolejno operacje technologiczne, jak podano w przykładzie I. Otrzymuje się miękkie tworzywo sztuczne o dużej plastyczności, nadające się jako warstwa pośrednia do wyrobu sklejek celulozoidowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania celulozoidu przez zmieszanie na gorąco odwodnionej nitrocelulozy z plastifikatorami i rozpuszczalnikami, przefiltrowanie ujednoludnionej masy, walcowanie na gorąco, ogrzewanie w prasie blokowej, moczenie, krojenie, suszenie, prostowanie i polerowanie, **znamienny tym**, że jako plastifikator lub jeden z plastifikatorów stosuje się produkty reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym otrzymane w obecności kwasów organicznych, mineralnych lub kwaśnych wymienniczy jonowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako plastifikator lub jeden z plastifikatorów stosuje się 4-fenylo-dioksan-1,3.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako plastifikator lub jeden z plastifikatorów stosuje się 2,6-dwumetylo-4-fenylo-dioksan-1,3.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako plastifikator lub jeden z plastifikatorów stosuje się dwuocetan 1-fenylopropandiolu-1,3.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako plastifikator lub jeden z plastifikatorów stosuje się dwuocetan 1-fenylo-3-metylopropandiolu-1,3.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako plastifikator lub jeden z plastifikatorów stosuje się dwuocetan 1,3-dwufenylopentanodiolu-1,5.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że jako plastifikatory stosuje się mieszaniny wyodrębnionych produktów reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym, otrzymanych w obecności kwasów organicznych, mineralnych lub kwaśnych wymienniczy jonowych.

8. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że jako plastyfikatory stosuje się mieszaniny produktów reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym, otrzymanych w obecności kwasów organicznych, mineralnych lub kwaśnych wymienniaczy jonowych, bez wyodrębniania poszczególnych produktów reakcji.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że produkty reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym, otrzymane w obecności kwasów organicznych, mineralnych lub kwaśnych wymienniaczy jonowych, stosuje się w mieszaninie ze znanymi plastyfikatorami stosowanymi do wyrobu celuloideu, zwłaszcza z kamforą, przy czym stosuje się od 0 do 150 części wagowych kamfory na 100 części wagowych tych produktów.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że na 100 części wagowych nitrocelulozy stosuje się od 10 do 55 części wagowych, korzystnie od 25 do 30 części wagowych produktów reakcji styrenu z aldehydem mrówkowym lub octowym, otrzymanych w obecności kwasów organicznych, mineralnych lub kwaśnych wymienniaczy jonowych, lub ich mieszanin ze znanymi plastyfikatorami stosowanymi do wyrobu celuloideu, zwłaszcza z kamforą.
11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że do mieszaniny odwodnionej nitrocelulozy z plastyfikatorami i alkoholem etylowym dodaje się lotny rozpuszczalnik, będący dobrym rozpuszczalnikiem nitrocelulozy, zwłaszcza octan etylu lub aceton.