



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.VI.1963 (P 102 025)

Pierwszeństwo: 05.VII.1962 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 15.X.1966

Kl. 39 c, 18

MKP C 08 g 37/36

UKD

Współtwórcy wynalazku: Theodor Waag, dr Gerhard Wolter
Wolfen

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen (Niemiecka Republika
Demokratyczna)

Sposób wytwarzania tworzyw sztucznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzyw sztucznych.

Ketony reagują z formaldehydem tworząc związki jedno-, dwu- i trójmetylolowe. Aceton reaguje z formaldehydem z częściowym odszczepieniem wody i utworzeniem związków cyklicznych, przy czym grupa karbonylowa redukuje się do grupy hydroksylowej. O utworzeniu tego produktu reakcji decyduje stosunek ketonu do formaldehydu oraz warunki reakcji. Prowadzona na gorąco alkaliczna kondensacja acetonu z formaldehydem prowadzi do otrzymania silnie zabarwionej, kruchej masy, jak na przykład według opisu patentu Stanów Zjednoczonych nr 1. 557. 571. Tworzywa tego typu nie znalazły żadnego zastosowania praktycznego. Przy innych warunkach kondensacji i zastosowaniu różnych dodatkowych reagentów, powstają różnego rodzaju sztuczne żywice lakowe, rozpuszczalne w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych.

Obecnie stwierdzono całkiem niespodziewanie, że z jedno-, dwu- i trójmetyloloketonów lub mieszanin tych związków otrzymuje się tworzywa sztuczne o bardzo dobrych fizycznych i technologicznych właściwościach, o ile te monomery poddaje się reakcji z katalitycznymi ilościami 40–60%-owego a najlepiej 50%-owego wodnego lub alkoholowego roztworu ługu sodowego lub ługu potasowego lub alkoholów. Otrzymane tworzywa sztuczne są nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, w kwasach i ługach, ulegają jedynie zniszczeniu

2

pod wpływem działania stężonych kwasów siarkowego i azotowego. Są one termostabilne. W gorącym płomieniu, na przykład palnika gazowego palą się, jednak gasną po usunięciu płomienia.

Monomery metyloloketonów są to lepkie cieczy, bezbarwne lub o słabo żółtym zabarwieniu, mieszające się z wodą w każdym stosunku. Ich otrzymywanie odbywa się przez kondensację ketonu z aldehydem, najlepiej acetonu z formaldehydem w odpowiednim stosunku i różnych warunkach.

Zależnie od ilości dodawanego katalizatora i temperatury procesu kondensacji właściwości otrzymywanych tworzyw sztucznych mogą być zmieniane w pożądanym kierunku. Tworzywa te w różnych warunkach tworzą piany, przy czym bez zastosowania zmniejszacza powstają piany twarde, które stosownie do wymagań, na przykład dla celów izolacyjnych posiadają ciężar objętościowy 30–100 kg/m³ i mają wytrzymałość na ścislenie od 0,5 do 5,0 kG/cm², lub na przykład jako elementy budowlane przy ciężarze objętościowym około 400 kg/m³ wykazują wytrzymałość na ścislenie około 70 kG/cm². Na uwagę zasługuje przy tym ta właściwość tych tworzyw sztucznych, że przy przekroczeniu dopuszczalnego obciążenia przedmioty z tego tworzywa sztucznego samorzutnie ulegają rozdrobnieniu na bardzo małe cząstki. Ta właściwość jest ważna przy rozbiciu i uderzeniu.

Szczególnie wyraźnie zaznacza się szybko zachodząca przemiana z przejściowego stanu termopla-

stycznego w stan o stałym usieciowaniu. Na przykład przez swobodne spienienie w płaskich formach napełnianych mieszaniną reakcyjną do jednej czwartej wysokości otrzymuje się cylindry o wysokości trzydziestokrotnie większej od początkowej. Piany przeznaczone na elementy budowlane mogą być pilowane za pomocą szybkoobrotowych pił, można w nie wbijać gwoździe oraz mogą być sklejane, na przykład za pomocą zalkalizowanych monomerów. Wymagane półfabrykaty mogą być również otrzymywane w odlewach z już spienionego materiału.

Przeprowadzając reakcję monomerów w zamkniętej formie lub utwardzając przez późniejsze ogrzewanie w temperaturze 100 do 120°C, otrzymuje się tworzywa sztuczne — zależnie od ilości katalizatora — elastyczne jak guma do twardych przezroczystych mas. Właściwości tych tworzyw sztucznych mogą być zmieniane przez dodatek wypełniaczy, zmniejszaczy lub innych dodatków.

Jako napełniacze można stosować włókno szklane, skrawki tekstylne, azbest, zmielone odpadki z tworzyw sztucznych, mączkę drzewną i ceramiczną, żwir, drewno, papier i inne. Mogą być również dodawane zmniejszacze, regulatory pienia, jak na przykład małe ilości wosków, oleju silikonowego, olejów parafinowych i innych, związki powierzchniowo czynne oraz barwniki. Otrzymane zestalone piany są barwy białej i jasnożółtej.

Mechanizm reakcji tworzenia się tworzyw sztucznych według wynalazku nie jest jeszcze wyjaśniony. Na podstawie określonych właściwości fizycznych i technologicznych otrzymanych tworzyw przyjmuje się, że w warunkach reakcji, to znaczy przy zastosowaniu 40—60%-owego ługu sodowego lub potasowego najlepiej 50 %-owego jako katalizatora przebiega nie tylko kondensacja poprzez grupy metylolowe, lecz również polimeryzacja z utworzeniem przejściowych nienasyconych ketonów przez odłączenie wody ze związku metylolowego. Prawdopodobne jest również usieciowanie na drodze cyklizacji. Ze względu na nierozpuszczalność i trwałość otrzymanych tworzyw sztucznych wypowiedzenie ostatecznego poglądu na mechanizm reakcji jest do tej pory niemożliwe.

Reakcja praktycznie samorzutnego usieciowania monomeru z utworzeniem przedstawionych tworzyw sztucznych jest ograniczona stosowaniem ługu sodowego i potasowego w stężeniach od 40 do 60%. Ten nieoczekiwany fakt stanowi istotę wynalazku. Przy kondensacji na przykład z 20%-owym ługiem sodowym otrzymuje się związki, które są częściowo rozpuszczalne w wodzie względnie pęczniejące i nie dają żadnych korzyści w zastosowaniu technicznym. Przy zastosowaniu na przykład drobno zmielonej sody kaustycznej jako katalizatora reakcja w ogóle nie zachodzi.

Reakcję prowadzi się w ten sposób, że związki monomeryczne, najlepiej w obecności od 0,5—2,0% powierzchniowo czynnych substancji i ewentualnie 0,2-2,0% regulatora pienia miesza się z 0,5-5,0% objętościowych 50%-owego ługu sodowego lub jego odpowiednimi ilościami wagowymi. Jako substancje powierzchniowo czynne stosować można wszystkie nie jonowe środki zwilżające, zwłaszcza

fenole i alkilofenole, tlenek polietylenu i inne oksyetylowane związki, jak również i inne środki zwilżające jak sulfoniany pochodne związków alkiloaromatycznych, parafinowych i kwasów tłuszczowych.

Jako regulatory pienia stosować można oleje, jak np. olej parafinowy lub olej silikonowy o niskiej lepkości. Reakcja rozpoczyna się albo powoli, samorzutnie w temperaturze około 70°C, albo doprowadza się do reakcji przez ogrzewanie do temperatury około 70°C. W końcu reakcji osiąga się temperaturę około 105°C. Spienienie zachodzi przez tworzącą się w toku reakcji parę wodną. Dodatek środka porotwórczego nie jest wymagany. Przy swobodnym spienianiu w otwartych formach stosuje się płaskie formy. Formy wskazane jest powlec środkami ułatwiającymi ślizganie i oddzielanie a mianowicie roztworami wosków i emulsjami. Można również przeprowadzać spienianie w wolnej przestrzeni na przykład w lodówce lub suszarce. Jako regułę można przyjąć, że ze wzrostem ilości katalizatora szybkość pienia i objętość piany zwiększa się. Dla otrzymania więc lekkich materiałów pianowych, na przykład dla celów izolacyjnych lub przedmiotów pływających, należy stosować większą ilość katalizatora. Dla otrzymania twardych pian o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, na przykład na elementy budowlane, używa się form zamkniętych, które pozwalają na spienienie do pożądanej objętości, to znaczy, osiągnięcie właściwego ciężaru objętościowego i odpowiedniej wartości wytrzymałości. Można przy tym ewentualnie uchodzącą parę odprowadzać na zewnątrz.

Właściwości wytworzonych tworzyw piankowych w szczególności twardych stwarzają możliwość ich technicznego zastosowania w technice izolacyjnej, w chłodnictwie, izolacji cieplnej i dźwiękowej do budowy łodzi, przedmiotów pływających, w przemyśle budowlanym, na przykład na ścianki działowe, samonośne konstrukcje w lekkim budownictwie, garaże, domki weekendowe i tak dalej. Przez natryskiwanie pianą ścian, dachów otrzymuje się izolację akustyczną. Tworzywo sztuczne może być również stosowane jako pianowy środek wiążący. Możliwość spieniania na miejscu w odpowiednich urządzeniach do mieszania daje szczególne korzyści w stosowaniu, przy czym niezbędny czas wymieszania 3—5 minut pozwala na dokładne przemieszanie monomerów z katalizatorem. Urządzenie do mieszania wskutek rozpuszczalności w wodzie monomeru, oczyszcza się i wypłukuje wodą i dzięki temu łatwo usuwa się niebezpieczeństwo ewentualnego zatkania i utwardzenia w agregacie mieszającym. Rozpuszczalność monomeru w wodzie jest również bardzo korzystna ze względu na zabrudzenie rąk, odzieży roboczej, oczyszczanie zbiorników do transportu.

Przykład I. 100 części związku acetonometylolowego o 1,7 grupach metylolowych miesza się dokładnie z 1,5 częściami objętościowymi 50%-owego NaOH. Mieszanina po ogrzaniu do temperatury około 40°C tworzy galaretę.

Mieszaninę ogrzewa się w suszarce do temperatury 110°C. Powstaje produkt o elastyczności gumy.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, z tym, że stosuje się 2,5 części objętościowych

50%-owego NaOH. Powstaje przezroczysta, słabo żółto zabarwiona płyta.

Przykład III. Monomery jak w przykładzie I miesza się z 3,5 częściami objętościowymi 50%-owego NaOH. Mieszaninę wlewa się do żelaznego zamkniętego cylindra z otworem wylotowym dla pary wodnej o 2,5-krotnej objętości i napełnioną formę ogrzewa się do temperatury 70°C. Reakcja rozpoczyna się, co poznajemy po wydzielaniu się pary wodnej, a kończy się po upływie 2 minut. Tworzywo posiada ciężar objętościowy około 0,4 g/cm³, wytrzymałość na ściskanie wyciętej próbki około 70 kG/cm².

Przykład IV. Monomery jak w przykładzie I, miesza z 4 częściami objętościowymi 50%-owego NaOH. Do związku acetonometylołowego dodaje się uprzednio roztworu tlenu polietylenowego i 0,2% emulgatora składającego się z mieszaniny z 2 części soli sodowej, 1 części amidu sulfonowego kwasu alifatycznego o łańcuchu zawierającym średnio 15 atomów węgla. Po wymieszaniu produkt wlewa się do płaskiej miseczki szklanej, natłuszczonej roztworem wielkocząsteczkowej parafiny. Po 3 minutach

rozpoczyna się reakcja, mieszanina spienia się. Otrzymuje się produkt w postaci ciała stałego o kształcie cylindrycznym formy. Ciężar objętościowy wynosi 0,05 g/cm³.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tworzyw sztucznych z jedno-, dwu- i trójmetylołoketonów lub ich mieszanin najlepiej związków acetonometylołowych, **znamienny tym**, że monomery te miesza się z substancjami powierzchniowo czynnymi, regulatorami pienienia, zmiękczacami i środkami wypełniającymi oraz zadaje katalitycznymi ilościami 40—60%-owego wodnego roztworu ługu sodowego lub potasowego albo alkoholami lub roztworami alkoholowymi tych zasad, po czym mieszaninę spienia się w otwartych lub zamkniętych formach lub utwardza.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości od 0,5 do 5,0 procent objętościowych lub w odpowiedniej ilości wagowej.