

Warszawa, dnia 14 marca 1951 r.

C08h 15/00



Rzeczypospolita Polska

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34039

Kl. 39 b, 26/02

Emil Hene

(Londyn, Wielka Brytania)

39b⁶ 15/00

Sposób wytwarzania mas plastycznych nadających się do utwardzania i formowania

Udzielono z mocą od dnia 26 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 31 stycznia 1947 r. (Wielka Brytania)

Według wynalazku, w celu otrzymania masy plastycznej, nadającej się do utwardzania i formowania, traktuje się materiał zawierający celulozę roztworem wodnym ługu, formaldehydem i węglowodorem lub węglowodorami, z dodatkiem lub bez dodatku substancji fenolowych, a następnie mieszaninę tę łagodnie podgrzewa się w celu usunięcia nadmiaru wody.

Mogą być również dodane środki uplastyczniające, materiały wypełniające i barwniki.

Jako substancji celulozowej używa się najlepiej drewna w postaci trocin, mączki drzewnej lub wiórów, dostatecznie rozdrobnionych. W niektórych przypadkach substancja celulozowa może zawierać szkodliwe domieszki, co ma miejsce w przypadku niektórych twardych drzew, jak np. dąb. Domieszki te należy całkowicie lub częściowo usunąć przed traktowaniem celulozy sposobem według wynalazku. Może być również zastosowany inny materiał zawierający celulozę, np. słoma, bawełna, miazga papierowa lub wyłoczona trzcina cukrowa, specjalnie wówczas,

gdy dodawane są substancje fenolowe. Porowatość substancji celulozowej winna być wystarczająco duża, by mogła ona zaabsorbować wszystkie odczynniki, przy czym może być ona napawana tymi odczynnikami kolejno lub też łącznie.

Celuloza, która została poddana działaniu roztworu wodorotlenku sodu lub potasu może być poddana dalszemu traktowaniu bez usunięcia ługu lub też po usunięciu jego części.

Ług służy zarówno jako odczynnik kondensujący jak i jako uaktywniacz celulozy. Ilość użytego wodorotlenku w stosunku do celulozy wynosi 2% do 10%, w pewnych przypadkach optymalna wartość waha się w granicach 4 — 6%. Wodorotlenek sodu czy potasu jest niezbędny i wystarczy użyć go samego, jakkolwiek można dodać i innych związków o odczynie alkalicznym. W celu zwiększenia aktywności można dodać do ługu rodanku metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, np. rodanku sodu. W ogólności ilość potrzebnego do uaktywnie-

nia celulozy odczynnika alkalicznego będzie się zmniejszać ze zwiększeniem ilości substancji fenolowej. Dodawane środki uplastyczniające, barwniki, np. rodamina, i substancje ułatwiające utwardzanie mogą równocześnie zastąpić częściowo lub całkowicie wyżej wspomniane inne związki o odczynie alkalicznym.

Dobre nadające się do utwardzania masy plastyczne, zawierające stosunkowo małą ilość substancji fenolowej i innych odczynników można otrzymać przez zastosowanie poza ługiem innego związku o odczynie alkalicznym. Ług uaktywnia celulozę, a inny związek alkaliczny, np. amoniak czy jakaś zasada organiczna, nie koniecznie musi być zdolny do tej aktywizacji, natomiast winien ułatwiać kondensację substancji fenolowych z formaldehydem.

Przy użyciu ługu i innej zasady można np. z trocin i niewielkiej tylko ilości innych substancji otrzymać przedmioty wodoodporne i o ładnym wygładzie, takie, jakich nie udaje się otrzymać przy użyciu tylko ługu i tej samej małej ilości innych substancji.

Przy użyciu małych ilości substancji fenolowych najlepiej jest użyć formaldehydu w dużym nadmiarze, w stosunku do ilości, która może być chemicznie związana. Nadmiar ten może być z łatwością odzyskany w czasie operacji suszenia. Gdy substancje fenolowe są obecne w dużych ilościach, wówczas jest potrzebny tylko mały nadmiar formaldehydu, aczkolwiek można użyć i większego nadmiaru. Od ilości wody zależy zarówno gęstość początkowej mieszaniny, jak i jej jednorodność.

Węglowodory powinny być w temperaturze reakcji w stanie płynnym. Mogą to być węglowodory parafinowe, naftenowe lub aromatyczne nasycone lub nienasycone lub też ich mieszaniny, najkorzystniej węglowodory o wysokim punkcie anilinowym i temperaturze wrzenia powyżej 360°C. Specjalnie dobre wyniki uzyskuje się przy użyciu węglowodorów otrzymanych z ropy, tak zwanego „petrolatum”.

Substancje fenolowe obejmują fenol, krezol i ksylenol oraz inne homologi fenolu lub jakiegokolwiek ich mieszaniny. W miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego substancji fenolowej poprawiają się znacznie właściwości otrzymanego produktu takie jak wytrzymałość, połysk czy wodoodporność. Potrzebne do polepszenia tych właściwości ilości są stosunkowo niższe od ilości koniecznych do dodania w próbkach formierskich fenolowo-formaldehadowych.

Sam proces polega głównie na zwykłej operacji zmieszania z następnym wysuszeniem mieszaniny do pożądanej zawartości wody, w temperaturze stosunkowo niskiej i w ciągu krótkiego

czasu. Proces suszenia jest bardzo ważny a czas, temperatura i końcowy ubytek ciężaru wymagają troskliwej regulacji z uwagi na zmniejszenie się plastyczności, spowodowanej ubytkiem wody i podwyższeniem temperatury. Zwykle temperatura winna być poniżej 100°C, najlepiej poniżej 85°C, np. pomiędzy 50°C a 80°C. Przez mieszaninę można przepuszczać gorące powietrze lub też zastosować próżnię. Zwykle przy utwardzaniu dobre wyniki daje temperatura 145 — 175°C i ciśnienie 50 — 470 kg/cm².

Nowe utwardzalne masy plastyczne dają też dobre wyniki przy domieszaniu ich do innych mas dawniej znanych.

Proces wyjaśniono bliżej w podanych niżej przykładach.

Przykład I. 120 g trocin, 100 cm³ formaldehydu 80 cm³ wody, 65 g frakcji ropy parafinowej, wrzącej w temperaturze 385 — 395°C i 20 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (30% wagowo) mieszano przez kilka minut aż do otrzymania ciastowatej masy. Umieszczono ją następnie na blaszce w suszarce o temperaturze 65 — 68°C, w warstwie grubości około 3 mm; przez suszarkę przepuszczano powolny strumień powietrza. Po dwóch godzinach ciężar masy obniżył się do 210 g na skutek wyparowania wody i nadmiaru formaldehydu. Wysuszony produkt utwardzano w temperaturze około 160 — 170°C przez trzy minuty pod ciśnieniem 157,5 kg/cm² i otrzymano 147 g utwardzonego materiału w postaci placka o grubości około 3,2 mm. Tak otrzymana próbka była dostatecznie wytrzymała, by okazać się materiałem użytecznym do wielu celów, np. na płyty stołowe, okładziny ścian itd.

Przykład II. Postępowano podobnie jak w przykładzie I, z tym, że do mieszaniny dodano jeszcze 10 g krezolu. Otrzymano 160 g utwardzonego produktu o ulepszonych właściwościach.

Przykład III. 44 g krezolu (około 97%), 80 cm³ formaliny (38% HCOH), 80 cm³ wody, 65 g frakcji węglowodorów, jak w przykładzie I, 7 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (około 20% wagowo), 160 g trocin (14% H₂O) i 0,2 g rodminy mieszano przez parę minut otrzymując ciastowatą masę. Rozłożono ją na tacy warstwą o grubości około 3 — 4 mm i umieszczono w suszarce w temperaturze 60°C na przeciąg około 75 minut. Otrzymano 318 g wysuszonego produktu. W czasie suszenia przez suszarkę przechodził strumień powietrza, w celu usunięcia nadmiaru formaliny i wody.

Produkt wysuszony utwardzano w temperaturze 166°C w przeciągu 3 minut przy ciśnieniu 157,5 kg/cm². Otrzymano 245 g utwardzonego materiału w postaci placków o grubości około

2,17 mm. Ich ścisłość, wytrzymałość i wodoodporność były bardzo dobre.

Przykład IV. 60 g fenolu, 65 g węglowodorów, jak w poprzednich przykładach, 120 cm³ formaliny (38%), 10 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (30% objętościowo) i 120 g trocin przerebiono jak powyżej.

Temperatura suszenia wynosiła 50 — 85°C, a czas 90 minut. Ciężar wysuszonego produktu 270 g. Otrzymano z niego przez utwardzanie w warunkach jak w przykładzie III próbkę o wadze 203 g, o doskonałych właściwościach. Mieszaninę taką, jakiej użyto do reakcji, lecz bez trocin, umieszczono w misce szklanej; węglowodory natychmiast wypłynęły na wierzch i utworzyły górną warstwę. W czasie mieszania celem ujednolodzenia masy i stopniowego podnoszenia temperatury w celu zapoczątkowania reakcji, utworzyła się twarda, żywiczna masa, nie dająca się formować.

Przykład V. 120 g trocin, 60 g formaldehydu (38% HCOH), 120 g wody, 60 g krezolu i 20 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (30% wagowo) zmieszano i suszono przez 3 godziny w temperaturze 50 — 60°C i przez pół godziny w temperaturze około 80°C.

Otrzymano 177 g wysuszonego produktu. Utwardzając podobnie jak w próbach poprzednich otrzymano próbkę o ciężarze 143 g o zadawalających właściwościach. Dało się odzyskać więcej niż 50% użytej formaliny.

Przykład VI. Taka sama mieszanka jakiej użyto w przykładzie IV, z dodatkiem 30 g krezolu zamiast 60 g fenolu. Suszenie przeprowadzono przez 3 godziny w temperaturze około 55 — 58°C. Końcowy ciężar wynosił 220 g. Przez utwardzanie otrzymano próbkę 185 g o bardzo dobrych właściwościach.

Przykład VII. 120 g trocin ($14 = \text{H}_2\text{O}$), 30 g frakcji ropy parafinowej, wrzącej w granicach temperatur 385 — 395°C, 20 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (15% objętościowo), 10 cm³ roztworu amoniaku (ciężar właściwy 0,88), 40 cm³ formaliny (mocy około 38%), 20 g krezolu i 140 g wody mieszano przez krótki czas w przykrytym naczyniu, po czym ogrzewano przez 90 minut do temperatury 50 — 90°C. Następnie całą masę wyłożono na blachę tworząc warstwę grubości 5 mm i podgrzewano przez 70 minut do temperatury 55 — 97°C. Otrzymano w ten sposób 180 g wysuszonego produktu. Utwardzanie przeprowadzono w temperaturze około 165°C przez 3 minuty pod ciśnieniem 110 kg/cm², aż do otrzymania płacka grubości 3,17 mm. Otrzymano 145 g ostatecznego produktu wykazującego doskonałe właściwości.

Przykład VIII. Mieszaninę 9,98 kg różnego rodzaju surowych trocin, a mianowicie jodły północno-amerykańskiej, jodły Douglas i sekwoi, przechodzących przez sito o 3 oczkach/cm, 5,22 kg surowego 97% krezolu barwy ciemnej, 2,27 kg frakcji węglowodorowej wrzącej w temperaturze 380 — 390°C, otrzymanej bezpośrednio z destylacji ropy anglo-irańskiej, 4,99 kg roztworu formaliny (33% wagowo) i 0,625 kg roztworu wodorotlenku sodu (33% wagowo) mieszano w mieszance Wernera w ciągu około 30 minut. Nie stosowano zewnętrznego ogrzewania. W czasie mieszania przeprowadzonego w zwykłej temperaturze, bez uprzedniego podgrzania, temperatura wzrosła do 19°C. Mieszaninę przeprowadzono do bębna obrotowego ze stali nierdzewnej, podgrzewanego od zewnątrz, przez który przepuszczano gorące powietrze o temperaturze około 100°C. Operacja suszenia trwała 63 minuty, w którym to czasie temperatura wzrosła do 90°C. Woda i trochę formaldehydu zostały uniesione przez powietrze, z którego ten ostatni dało się odzyskać.

Uzyskano 19,96 kg proszku nadającego się do utwardzania. Należy zwrócić uwagę na prostotę i niskie koszty tego procesu.

W celu zbadania przydatności otrzymanego proszku sformowano go w cegły o rozmaitych kształtach, co wymagało doskonałej masy, by otrzymać produkt o pożądanej dobroci. Można to było osiągnąć w temperaturach pomiędzy 145° a 170°C, z pewnym optimum między 153° a 158°C.

Formę bez uprzedniego podgrzewania wypełniono proszkiem i ogrzewano przez około 3,5 minuty pod ciśnieniem 157,5 kg/cm², otrzymując w rezultacie doskonały produkt o wymiarach 152,4 mm x 152,4 mm x 8,5 mm.

Wykonane kształtki były wytrzymałe, błyszczące, o dobrej wodoodporności i twarde, lecz nie kruche. Można je było przepiłowywać, wiercić itd., przy czym na przekroju ich można było stwierdzić pełną, ścisłą konsystencję. Strata ciężaru w czasie utwardzania wynosiła 15%.

Taka kształtka mogła być gotowana w wodzie przez 3 godziny lub więcej, bez wykazania specjalnych zmian ciężaru czy wymiarów, a w niektórych przypadkach wygląd jej powierzchni poprawiał się ze spłowieniem barwy. Można było również przed utwardzaniem wysuszyć proszek jeszcze bardziej np. w próżni i w ten sposób zmniejszyć stratę ciężaru w czasie utwardzania.

Przykład IXa. 120 g trocin jak w poprzednim przykładzie, 120 g oleju krezotowego, zawierającego 25% krezolu, otrzymanego ze smoły węglowej, 30 g węglowodorów, 60 g for-

maliny i 30 g wodorotlenku sodu zmieszano i przerobiono jak w przykładzie V, otrzymując 142 g utwardzonego produktu.

W celu wykonania próby porównawczej do krezozotu dodano wodorotlenku sodu (15% wagi) w ilości równej połowie objętości krezozotu, całość wytrząsnęto i odstawiono celem ustania się. Warstwę górną, w której zebrała się niekrezolowa część krezozotu usunięto, dodając z kolei na jej miejsce węglowodorów parafinowych, w ilości około 1/3 objętości początkowej krezozolu.

Przykład IXb. 120 g trocin, 185 cm³ roztworu uzyskanego w wyżej opisany sposób przez ekstrakowanie 200 cm³ krezozotu 125 cm³ roztworu wodorotlenku sodu, 50 cm³ węglowodorów i 50 cm³ formaliny zmieszano i traktowano jak poprzednio otrzymując 210 g utwardzonego produktu, o właściwościach ulepszonych w porównaniu z tymi, jakie otrzymano w przykładzie IXa. Próba ta wykazała wyższą węglowodorów parafinowych, które zostały użyte w celu zastąpienia węglowodorów aromatycznych, usuniętych z krezozotu.

Ogólnie biorąc, zbyt wysoka zawartość wodorotlenku sodu wpływa ujemnie na wodoodporność i dalsze polepszenie rezultatów uzyskano przez usunięcie 60% wodorotlenku sodu za pomocą dodatku fluorowodoru.

Przykład X. 9,52 kg trocin przechodzących przez sito 6-oczkowe i składających się w 1/3 z jodły Douglas, w 1/3 z jodły północno-amerykańskiej i w 1/3 z sekwoi zmieszano z ogrzaną do 60°C mieszaniną 5,44 kg surowego krezolu, 4,54 kg frakcji z ropy wysokoparafinowej o temperaturze wrzenia 375 — 390°C, 6 litrów formaldehydu (90%) i roztworu 226,8 g wodorotlenku sodu w 500 cm³ wody. Po upływie pół godziny dodano roztworu czerwonego barwnika anilinowego (purpury krocerynowej) w 500 cm³ wody.

Masę tę wysuszono na tacach w temperaturze 45 — 50°C, do ubytku 28% wagi. Następnie sformowano ją w kształtkę o wymiarach 152,4 mm x 152,4 mm x 6,3 mm i utwardzano w temperaturze około 154°C przy ciśnieniu 63 kg/cm² w ciągu 4 minut. Otrzymano doskonałą próbkę wagi 184,27 g z masy o wadze 226,8 g; część strat stanowiły węglowodory, które zostały wyciśnięte podczas utwardzania.

Zamiast drewna miękkiego można użyć drewna twardego, lecz przy drewnie tego typu należy wyekstrahować część lub całość rozpuszczalnych w wodzie zawartych w nim związków.

Przykład XI. 4,54 bielonej bawełny zimpregnowano w temperaturze 60°C mieszaniną

3,17 kg surowego 97% krezolu, 2,27 kg węglowodoru parafinowego wrzącego w granicach temperatur 300 — 375°C, 3 litrów formaldehydu (40% objętościowo) i roztworu 150 g wodorotlenku sodu w 500 cm³ wody. Impregnację przeprowadzono w mieszarce Wernera, która pracowała przez przeciąg jednej godziny. Temperatura wzrosła w ciągu tego czasu od 12°C (bezpośrednio zo zaimpregnowaniu) do 22°C. Mieszaninę wysuszono w bębnie obrotowym, przy wzroście temperatury w ciągu pół godziny do 60°C i do 80°C w ciągu dalszych 20 minut. Temperaturę 80°C utrzymywano w ciągu 20 minut, w którym to czasie przez bęben przechodziło powietrze również o temperaturze 80°C, unosząc z sobą nadmiar formaldehydu i pary wodnej.

Następnie pozwolono masie ostygnąć. W ten sposób otrzymano 9,98 kg suchego, nadającego się do utwardzania proszku. Próbkę pobierane z suszarki w kolejnych odstępach wykazały zmniejszającą się plastyczność. Produkt końcowy używany w tej próbie wykazał dostateczną plastyczność pod ciśnieniem 157,5 kg/cm². Dawał się orwierać, toczyć i piłować i był odporny na zimną i gotującą się wodę, a także na zimny i wrzący alkohol butylowy.

W niektórych przypadkach zaobserwowano ulepszenie powierzchni po traktowaniu wodą lub alkoholem, specjalnie w przedmiotach płaskich, otrzymanych z zanieczyszczonego surowca przy niskiej temperaturze i ciśnieniu.

Podobne wyniki uzyskiwano z lnem, konopiami, miazgą drzewną, słomą i suszoną trzcina cukrową.

Proces wykazuje wyraźne cechy odmienne od znanych procesów sporządzania proszków fenolowych; np. termiczne wiązanie zachodzi w krótszym czasie. Nie jest przeto potrzebne chłodzenie sprężonym powietrzem, jakie często stosowane jest przy proszkach dawnego typu. Gotowe przedmioty nie wykazują prawie żadnej tendencji do paczzenia się.

Zaletą procesu jest krótkość czasu i niska temperatura potrzebna, by otrzymać zadowalający produkt. W czasie ostatnich stadiów suszenia występuje dość gwałtowny spadek plastyczności. Przez ścisłą kontrolę można z tej samej suszarki pobierać kolejno materiały wymagające do sprasowania ich ciśnień od mniej niż 39,4 kg/cm² do więcej niż 315 kg/cm², przy czym całkowita różnica długości okresów suszenia, w ciągu których otrzymujemy materiał nadający się do prasowania pod wyżej wymienionymi ciśnieniami, jest mniejsza niż 30 minut.

Czas ten staje się jeszcze krótszy, gdy mieszaninę suszy się w niższych temperaturach (około 30°C).

Z procesem są związane duże korzyści, gdyż zezwala on na dużą wydajność przy użyciu prostej aparatury, dającej się łatwo przystosować do produkcji masowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mas plastycznych, nadających się do utwardzania i formowania, znamienny tym, że mieszaninę rozdrobnionego materiału zawierającego celulozę, wody, wodorotlenku sodu i (lub) potasu, formaldehydu podgrzewa się do temperatury 60 — 100°C w celu usunięcia nadmiaru wody.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że węglowodory zawierają pewną ilość substancji fenolowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że celulozę traktuje się wodorotlenkiem sodu i (lub) potasu przed dodaniem innych składników.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że ilość wodorotlenku sodu i (lub) potasu wynosi 2 — 10% ilości celulozy zawartej w mieszaninie.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że do mieszaniny reagującej dodaje się dodatkowej substancji alkalicznej.
i węglowodoru lub węglowodorów, łagodnie
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się węglowodory o wysokim punkcie anilinowym i o temperaturze wrzenia powyżej 360°C.

Emil Hene
Zastępca: dr S. Bolland
adwokat