



Patent dodatkowy
do patentu

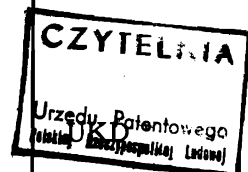
Zgłoszono: 26.II.1965 (P 107 650)

Pierwszeństwo: —

Opublikowano: 18.III.1968

61, 7/00
Kl. 39

MKP C 08



Współtwórcy wynalazku

i
Właściciele patentu

Zdzisław Deutryk, Warszawa (Polska), Janusz
Nowacki, Milanówek (Polska)

Sposób otrzymywania nowych żywic termoplastycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych żywic termoplastycznych, pochodnych estrów celulozy.

Znane żywice termoplastyczne, pochodne estrów celulozy, są to produkty otrzymywane z celulozy przez estyfikację mieszaniną nitrującą lub acetylującą. Estry te pod działaniem acetonu, eteru, alkoholu lub mieszaniny alkoholu z eterem, albo przez działanie na nie w temperaturze 170—200°C ftalanami alkoholi, fosforanem trójkrezylowym lub gliceryną tworzą żywice znajdujące zastosowanie do wyrobu klejów, lakierów lub wyrobów konstrukcyjnych. Żywice te posiadają jednak szereg wad, które bardzo znacznie ograniczają ich stosowanie, a także charakteryzują się trudną, pracochłonną i skomplikowaną pod względem technologicznym obróbką. Wady te spowodowane są przede wszystkim wielką zmiennością własności estrów celulozy i występowaniem ich w niezliczonej ilości odmian tworzących niejednorodną mieszaninę.

Surowiec wyjściowy — celuloza, będąca produktem naturalnym o złożonej budowie, posiada bardzo zróżnicowany skład w zależności od pochodzenia, gatunku, sposobu otrzymywania, ilości zawartych zanieczyszczeń itp. Podczas nitrowania lub acetylowania ta niejednorodność jeszcze bardziej się powiększa ze względu na warunki, sposób estyfikowania oraz skład mieszaniny estyfikującej. Ponieważ różnorodności estrów w miesza-

2

nie odpowiada różnorodność ich własności, co objawia się między innymi ich podatnością lub odpornością na działanie znanych rozpuszczalników, przetwórstwo estrów jest bardzo skomplikowane, trudne, uciążliwe i powodujące powstawanie wielu odpadów. Trudności w przetwórstwie i wady żywic charakteryzuje przykładowo rozpuszczalność octanów celulozy w acetonie. Rozpuszczalność ta jest zależna od stopnia podstawienia (liczba γ) oraz stopnia polimeryzacji.

Stopień podstawienia w trójacetylcelulozie wyraża się liczbą γ równą 300, co jest jednoznaczne z zawartością 62,5% związanego kwasu octowego. Trójacetylceluloza jest całkowicie nierozpuszczalna w acetonie. W miarę obniżania się liczby γ acetylceluloza nabiera coraz większej zdolności przechodzenia do roztworu w tym rozpuszczalniku. Optimum rozpuszczalności w bezwodnym acetonie wykazuje acetylceluloza o liczbie γ wahającej się w granicach 260—265 (w zależności od rodzaju acetylcelulozy) co odpowiada zawartości 54—55% związanego kwasu octowego. Dalsze obniżenie liczby γ powoduje znowu zmniejszenie się rozpuszczalności. Acetylcelulozy o liczbie γ równej 245 nie rozpuszczają się w acetonie. Przy tej samej liczbie γ , lepszą rozpuszczalność wykazują acetylcelulozy o mniejszym stopniu polimeryzacji. Analogicznie zachowują się azotany celulozy. Estry celulozy charakteryzują się więc dużą zmiennością swoich własności w zależności mię-

dzy innymi od stopnia spolimeryzowania celulozy jak i od stopnia zestryfikowania. W związku z tym nie jest obecnie możliwe w sposób jednocześnie łatwy i prosty otrzymywanie dobrych lakierów, klejów lub tworzyw konstrukcyjnych, gdyż należałoby stosować estry celulozy selektywnie, o ściśle zdefiniowanej budowie, co jest nieosiągalne ze względów technologicznych. Stosując przykładowo frakcję acetylocelulozy o zawartości ściśle 54—55% związanego kwasu octowego, otrzymuje się przy użyciu acetonu dość dobre produkty.

Nawet niewielkie natomiast domieszki acetyloceluloz poniżej lub powyżej tej wartości pozostające w postaci nierozpuszczalnych i nie dających się przerabiać grudek, psują wyrób i staje się on bezwartościowy. Dotychczasowe metody przetworstwa estrów celulozy wymagają więc kosztownej, skomplikowanej i długotrwałej obróbki.

Poza tym w wypadku niewłaściwego przebiegu skomplikowanego procesu, otrzymuje się wyroby całkowicie bezużyteczne, których nie daje się już poprawić. Nie jest możliwa tym bardziej przeróbka odpadów, które najczęściej są mieszaninami estrów celulozy a tym samym nie dają się selektywnie rozpuszczać w znany sposób.

Celem wynalazku jest uniknięcie tych wad i opracowanie sposobu przeróbki mieszaniny estrów o wszystkich dowolnych frakcjach, a więc bez ich rozdzielania oraz otrzymanie nowej żywicy termoplastycznej mającej zastosowanie do wyrobu lakierów, klejów i kształtek konstrukcyjnych.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że najpierw dian (4,4-dwuhydroksydwufenylopropan), rozpuszcza się w mieszaninie zmiękczaczy np. ftalanów, fosforanów (ftalan dwubutylowy, ftalan dwumetylowy, fosforan trójfenyłowy) i cieczy o niskiej temperaturze wrzenia jak alkohole i/albo chlorowcopochodne węglowodorów. Następnie tymi roztworami działa się w podwyższonej temperaturze na mieszaninę estrów celulozy. Proces przeprowadza się w mieszalnikach lub walcarkach w temperaturze około 100°C. Proces zachodzi bardzo łatwo i szybko i w przeciągu 10 minut otrzymuje się klarowne, jasne doskonale shomogenizowane żywice, nadające się do wyrobu klejów, lakierów lub kształtek i wyrobów konstrukcyjnych.

W podany według wynalazku sposób daje się łatwo przerabiać dowolne mieszaniny jedno-, dwu- i trójazotanów lub jedno-, dwu- i trójactanów

celulozy. Według tego sposobu zachodzi także bardzo łatwo przetwórstwo wzajemnych mieszanin azotanów z octanami celulozy. Ważną zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość przerabiania trójpodstawnych estrów celulozy bardzo skłonnych do egzotermicznego rozkładu, a nawet wybuchu. Sposób ten bardzo prosty pod względem technologicznym, umożliwia także łatwy przerób odpadów, stanowiących najczęściej różnorodną mieszaninę estrów celulozy. Pozwala on więc na łatwe wytwarzanie żywic do wyrobu doskonałych produktów mających szerokie zastosowanie w gospodarstwie domowym i technice. Otrzymane żywice dają jasny i klarowny produkt, nie zawierający grudek w postaci nieprzerobionych estrów celulozy.

Wyroby konstrukcyjne są jednorodne i o połysku. Dają się ponadto łatwo barwić na dowolne, żywe kolory.

Poniżej podano dwa przykłady sposobów otrzymywania nowych żywic termoplastycznych w zależności od przeznaczenia:

Przykład I, dotyczy wytwarzania żywic do wyrobu klejów.

Do mieszalnika dodaje się 1 część wagową dianu i rozpuszcza w 5 częściach wagowych butanolu, dodaje 1,3 części wagowych ftalanu dwubutylowego, a następnie 1,9 części wagowych mieszaniny azotanów celulozy. Zawartość mieszalnika miesza się 1—1,5 godziny w temperaturze około 70°C.

Przykład II, dotyczy sposobu wytwarzania masy termoplastycznej do celów konstrukcyjnych.

W mieszalniku miesza się 4 części wagowe chlorobenzenu z 1 częścią wagową ftalanu dwumetylowego i dodaje 1 część wagową dianu. Następnie dodaje się 0,75 części wagowej mieszaniny octanów celulozy i mieszaninę homogenizuje się na walcarkach w ciągu około 10 minut w temperaturze 130°C. Otrzymuje się żywicę o temperaturze mięknienia 115°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych żywic termoplastycznych pochodnych estrów celulozy, **znamienny tym**, że mieszaninę jedno-, dwu- i trójpodstawnych estrów celulozy ogrzewa się z roztworem dianu w zwięźczaczach, najkorzystniej estrach kwasu ftalowego i w nisko i średnio wrzących alkoholach i/albo w chlorowcopochodnych węglowodorów.