

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

74 210

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.10.1971 (P. 151 307)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 23.12.1974

Kl. 39b¹, 15/00

MKP C08b 15/00

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Ryszard Tadeusz Sikorski, Barbara Hadrowicz, Jan Kokociński,
Jan Mieczysław Kowalczyk
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania polimetoksymetylenouretanów pochodnych celulozy

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polimetoksymetylenouretanów pochodnych celulozy, przydatnych zwłaszcza do wytwarzania tworzyw konstrukcyjnych, włókienniczych, powłokowych i klejowych.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania polimetoksymetylenouretanów pochodnych celulozy. Natomiast znane są jedynie sposoby otrzymywania takich pochodnych celulozy jak azotanowe, octanowe, maślanowe, karboksylowe i ksantogenowe. Sposoby te polegają na reagowaniu na celulozę odpowiednio kwasem azotowym, bezwodnikiem kwasu azotowego, aldehydem masłowym, kwasem chlorooctowym lub dwusiarczkiem węgla w środowisku alkalicznym, przy czym reakcję prowadzi się najczęściej w fazie heterogennej w temperaturze rzędu kilkudziesięciu stopni.

Zasadnicze wady dotychczas znanych pochodnych celulozy to ich stosunkowo mała odporność na działanie czynników agresywnych oraz niemożliwość usieciowania.

Celem wynalazku jest otrzymywanie polimetoksymetylenouretanów pochodnych celulozy, zaś zagadnieniem technicznym jest opracowanie sposobu umożliwiającego osiągnięcie tego celu.

Zagadnienie to zostało rozwiązane w ten sposób, że 20–40 części wagowych pochodnej celulozy zawierającej jeszcze wolne grupy hydroksylowe, takiej jak np. nitroceluloza i acetyloceluloza, rozpuszczono w rozpuszczalniku takim jak np. cykloheksanon, octan etylu i dwumetyloformamid, do stężenia 4–80% wagowych, najlepiej 4–20% wagowych, dodano 0,01–0,1 części wagowej związku cynoorganicznego, najlepiej oktanokarboksylanu cyny, i w temperaturze 20–100°C, najlepiej 60–80°C, wkroplono 1–20 części wagowych, najlepiej 10–15 części wagowych, metoksymetylenoizocyjanianu jako reagenta, w wyniku czego otrzymano roztwór polimetoksymetylenouretanu odpowiedniej pochodnej celulozy. W charakterze katalizatora mogą być użyte również inne pochodne cyny, pod warunkiem, że ich anion zapewni należyłą rozpuszczalność katalizatora w środowisku reakcji.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu otrzymywania według wynalazku jest to, że otrzymany tym sposobem polimetoksymetylenouretan pochodnej celulozy może zostać usieciowany na drodze reagowania grup metoksylowych między łańcuchami polimeru.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr do 250°C, umieszcza się 21,4 g jednonitrocelulozy a następnie dodaje się 40 g cykloheksanonu, 40 g bezwodnego octanu etylu i 0,2 g oktanokarboksylationu cyny, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80°C i przez 0,5 godziny wkrapla się porcjami 14,2 g metoksymetylenoizocyjanianu. Po 3 godzinach reakcję zakańczą się. Otrzymuje się po ochłodzeniu 30 procentowy roztwór polimetoksymetylenouretanu jednonitrocelulozy. Roztwór ten naniesiony na powierzchnię tworzy po odparowaniu lepką błonę, która po wygrzaniu w temperaturze 140°C przez 30 minut utwardza się do produktu nietopliwego i nierozpuszczalnego. Tak otrzymana powłoka posiada twardość względem szkła rzędu 0,9 przy jednocześnie dobrej elastyczności rzędu 1 mm według NIŁKa.

Przykład II. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 500 ml umieszcza się 25,8 g tak zwanego półtoraoctanu celulozy, a następnie dodaje się 575 g dwumetyloformamidu i mieszając pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 60°C, po czym przez 30 minut wkrapla się 10,7 g metoksymetylenoizocyjanianu. Następnie podnosi się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 80°C i utrzymuje w niej przez 3 godziny. Otrzymany roztwór polimetoksymetylenouretanu – octanu – celulozy, naniesiony na powierzchnię tworzy po odparowaniu miękką błonę, która utwardza się przez 20 minut w temperaturze 130°C. Tak otrzymana powłoka posiada twardość względem szkła 0,9 i elastyczność 2 mm według NIŁKa.

Przykład III. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 500 ml umieszcza się 30 g metylocelulozy o liczbie gamma 150 i po uruchomieniu mieszadła dodaje się 600 g dwumetyloformamidu oraz 0,4 g stearynianu cyny, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80°C i stopniowo przez około 0,5 godziny wkrapla się 12 g metoksymetylenoizocyjanianu. Po 3 godzinach reakcję zakańczą się. Otrzymuje się około 190 g roztworu metoksymetylenouretanumetylocelulozy w dwumetyloformamidzie. Produkt ten naniesiony na powierzchnię i po odparowaniu części lotnych tworzy w temperaturze 140°C trwałą, twardą powłokę, która jest nierozpuszczalna i nietopliwa.

Przykład IV. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 500 ml umieszcza się 30 g maślanu metylocelulozy o liczbie gamma 200 oraz dodaje się 600 g dwumetyloformamidu i 0,2 g maślanu cyny, po czym uruchamia się mieszadło i ogrzewa mieszaninę do temperatury 80°C, a następnie wkrapla się 6 g metoksymetylenoizocyjanianu i reaguje w tych warunkach przez 4 godziny. Otrzymuje się roztwór pochodnej metoksymetylenouretanowej maślanu metocelulozy, która po usieciowaniu tworzy produkt odznaczający się: nierozpuszczalnością, nietopliwością i dobrą elastycznością.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania polimetoksymetylenouretanów pochodnych celulozy, **znamienny tym**, że 20–40 części wagowych pochodnej celulozy, takiej jak np. nitroceluloza i acetyloceluloza, rozpuszcza się w rozpuszczalniku, takim jak np. cykloheksanon, octan etylu i dwumetyloformamid, do stężenia 4–80 procent wagowych, najlepiej 4–20 procent wagowych, dodaje się 0,01–0,1 części wagowej związku cynoorganicznego, najlepiej oktanokarboksylationu cyny i w temperaturze 20–100°C, najlepiej 60–80°C, wkrapla się 1–20 części wagowych, najlepiej 10–15 części wagowych, metoksymetylenoizocyjanianu.