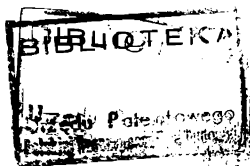


20 stycznia 1931 r.

C08d 9/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIIS PATENTOWY

Nr 12795.

Kl. 39 b 22

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
(Frankfurt n. M., Niemcy).

39 b<sup>3</sup> 9/00

### Sposób wytwarzania sztucznych mas.

Zgłoszono 2 maja 1929 r.

Udzielono 4 grudnia 1930 r.

Pierwszeństwo: 8 maja 1928 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy polega na tem, że przez ogrzewanie pod zwykłym lub zwiększonym ciśnieniem w obecności lub bez jakichkolwiek innych substancyj produktów polimeryzacji, otrzymanych z butadienów lub pochodnych butadienu, które w położeniu 1 lub 1.4 posiadają podstawione resztki węglowodorów otrzymuje się sztuczne masy, z których można wyrabiać bloki, płyty, powłoki, filmy, nici, ukształtowane przedmioty i t. d. W ten sposób można np. otrzymać przez ogrzewanie kauczuku z butadienu do temperatur wyższych z rozpuszczalnikiem lub bez rozpuszczalnika produkty stałe, które posiadają własności bakelitu. Produkty ogrzewane energicznie lub przez dłuższy czas są naogół nierozpuszczalne we wszystkich używa-

nych rozpuszczalnikach, są bardzo wytrzymałe na łamanie i rozrywanie, oraz bardzo twarde. Są one bardzo odporne na odczynniki chemiczne i prawie zupełnie nieczułe na wzrost temperatury. Posiadają bardzo małe przewodnictwo elektryczne, tak że nadają się bardzo dobrze jako materiał izolacyjny. Ponieważ mogą być utrzymane łatwo w stanie bezbarwnym, przezroczystym lub przeświecającym nadają się dobrze do wytwarzania różnego rodzaju sztucznych mas.

Zapomocą opisanych produktów można wytwarzać także powłoki każdego rodzaju na stałych podkładach, przez pokrycie ich roztworem produktu i następne ogrzewanie. Ogrzewanie może być wykonane w obecności gazów obojętnych lub zawierają-

cych tlen, przyczem w pewnych wypadkach tlen działa chemicznie.

Wytwarzanie mäs ze wspomnianych produktów polimeryzacji przez ogrzewanie może się odbywać przy zastosowaniu zwiększonego lub zmniejszonego ciśnienia. Można też stosować środki przyspieszające, jak np. organiczne związki chlorowcowe, kwasy, zasady i t. d.; często także pożądanę jest dodawanie środków zapobiegających utlenianiu. Jako środków zapobiegających utlenianiu używa się środków, stosowanych do tego samego celu również przy wyrobie kauczuku, jak aldol- $\alpha$ -naftyloaminy, etylidenaniliny lub inne produkty kondensacji aldehydów i amin; nadają się również do tego celu zasady, jak dwufenyloguanidyna, trójbutenyloamina, dwubutenylobutyloamina i podobne, oraz ich pochodne i sole, jak również merkaptobenzotiazole i ich połączenia z aminami w postaci soli. Można również używać do tego celu połączeń, zawierających tlen, jak tymol,  $\beta$ -dwunaftol i t. d. Dodatki te korzystne są zwłaszcza przy wyrobie światłotrwałych jedwabi i filmów. Przy wytwarzaniu produktów wyjściowych, można używać także rozpuszczalników, jak również innych dodatków oraz materiałów wypełniających. Produkt wyjściowy można także poddać oczyszczeniu. Niekoniecznie trzeba stosować jako produkt wyjściowy gotowy spolimeryzowany kauczuk butadienowy, można także używać jako produktu wyjściowego niższych produktów polimeryzacji. Produkty takie można otrzymać przez przerwanie polimeryzacji butadienu. Produkty, otrzymane przez energiczne ogrzewanie, posiadają dobre własności kauczuku wulkanizowanego. Można zatem wytwarzać rodzaj kauczuku wulkanizowanego bez stosowania siarki, co jest bardzo ważne dla celów izolacyjnych. Przez ogrzewanie przy mniej wysokiej temperaturze lub przez czas mniej długi można otrzymać produkty, które są mniej

twarde i mniej nierozpuszczalne niż poprzednie produkty.

Przykład I. Produkt otrzymany z butadienu przez polimeryzację w obecności sodu ogrzewa się bez dostępu powietrza przy 250—300°C; otrzymuje się najpierw produkt plastyczny, który przez dłuższe ogrzewanie twardnieje i została się zupełnie. Produkt gotowy jest bezbarwny i przezroczysty, można go łatwo krajać na cienkie płyty, które mogą mieć zastosowanie jako szkło okienne i t. d. Jeżeli przy wytwarzaniu produktu stosuje się środki rozmiękczejące, to można z gotowego produktu krajać także filmy. Jako środki rozmiękczejące mogą między innymi być stosowane także inne gatunki kauczuku, przede wszystkim takie, które tak jak kauczuk naturalny lub produkty polimeryzacji izoprenu lub 2,3-dwumetylobutadienu przy ogrzewaniu w temperaturach wyższych, nie twardnieją lecz mięknią. Te dodatki nadają się zwłaszcza przy wyrobie filmów i sztucznego jedwabiu z powyższego materiału.

Przykład II. 100 części produktu, opisanego w przykładzie I, ogrzewa się z 300 częściami cykloheksanu bez dostępu powietrza w autoklawie przez 15—20 godzin przy 250—300°C. Otrzymuje się bezbarwną masę obok niezmienionego cykloheksanu.

Przykład III. Otrzymany przez niezupełną polimeryzację butadienu z sodem plastyczny produkt polimeryzacji utwardza się przez dłuższe ogrzewanie przy 250—300°C.

Przykład IV. Otrzymana plastyczna masa przez polimeryzację butadienu w obecności sodu z dodatkiem 5—10% ksylołu, oleju parafinowego lub innych wysokowrzących węglowodorów prasuje się w formie po oczyszczeniu i w tejże poddaje się twardnieniu w sposób podany w przykładzie III. Bardzo korzystne jest stosowanie produktu, otrzymanego przez wyparowanie klarownych roztworów kauczu-

ku. Tak samo postępuje się, używając innych produktów polimeryzacji, np. kauczuku butadienowego ozonizowanego.

Przykład V. 60 części wagowych kauczuku, opisanego w przykładzie I, walcuje się dokładnie z 40 częściami wagowymi sadzy, poczem masę tak otrzymaną ogrzewa się pod ciśnieniem w prasie formierskiej najpierw dwie do trzech godzin przy  $150^{\circ}\text{C}$ , a po wyjęciu z prasy jeszcze 3—5 godzin bez ciśnienia przy mniej więcej  $250^{\circ}\text{C}$ . Otrzymuje się ciemny ukształtowany przedmiot o dobrych własnościach mechanicznych. Jeżeli utwardzanie przeprowadza się w formach dobrze polerowanych, to otrzymuje się przedmioty ukształtowane o gładkiej lśniącej powierzchni, które nie wymagają dalszej obróbki.

Przykład VI. Roztwór produktu wyjściowego, opisanego w przykładzie I, w cykloheksanie, benzolu lub innych odpowiednich rozpuszczalnikach nakłada się lub natryskuje na blachę metalową, poczem ogrzewa się tę ostatnią po zupełnym wyparowaniu rozpuszczalnika w atmosferze wolnej od tlenu kilka godzin przy mniej więcej  $250^{\circ}\text{C}$ . W ten sposób otrzymuje się powłokę w rodzaju lakieru o dużej twardości, wytrzymałości i odporności na rozpuszczalniki wszelkiego rodzaju jak i na najrozmaitsze odczynniki chemiczne.

Utwardzanie w atmosferze zawierającej tlen postępuje znacznie szybciej i przy znacznie niższej temperaturze, jednakże w razie nieobecności ciał uniemożliwiających utlenianie przy danej temperaturze, produkt może nabrać niepożądanego zabarwienia.

Przykład VII. Produkt otrzymany z 1. metylobutadienu (piperylen) przez polimeryzację w obecności 0,5% chlorku glinu, po starannem usunięciu chlorku glinu i suszeniu przy  $150^{\circ}\text{C}$  formuje się i ogrzewa kilka godzin przy  $250$ — $300^{\circ}\text{C}$ .

Przykład VIII. Produkt, otrzymany z butadienu przez dłuższe ogrzewanie przy

mniej więcej  $70^{\circ}\text{C}$  w obecności 20 procentów 3%-owego roztworu nadtlenu wodoru, ogrzewa się 8 — 10 godzin przy 300 do  $325^{\circ}\text{C}$ . W ten sposób otrzymuje się przezroczysty, zupełnie twardy produkt. Tak samo postępuje się przy użyciu produktu z butadienu, który otrzymano w jakikolwiek inny sposób, np. przez ogrzewanie butadienu w obecności roztworów białka.

Przykład IX. 10 części wagowych oczyszczonego produktu, wytworzonego z butadienu przez polimeryzację w obecności sodu, walcuje się dokładnie z 60 częściami wagowymi sproszkowanego szmerglu; mieszaninę prasuje się następnie przy  $150^{\circ}\text{C}$  i przy 150—300 atm ciśnienia w płyty, poczem ogrzewa się czas dłuższy przy 275 do  $300^{\circ}\text{C}$ . Przez odpowiedni dobór stosunku mieszanych składników, czasu ogrzewania i temperatury można zmieniać w szerokich granicach twardość i wytrzymałość materiału.

W podobny sposób można otrzymywać przedmioty wszelkiego rodzaju, które mogą zawierać zależnie od wymagań także środki wypełniające, barwniki lub wszelkie inne dodatki, jak kule bilardowe, części przedmiotów, guziki, materiał izolacyjny, stosowany przy wysokich napięciach, trzonki do noży, grzebienie, obsadki i t. d.

Produkty ostateczne, przedewszystkiem te, które otrzymane zostały przez polimeryzację butadienu w obecności metali alkalicznych, odznaczają się poza bardzo wysoką elektryczną odpornością przeciwko przebieciu (do 80 000 V na mm jeszcze wysoką wytrzymałością na ciśnienie, wynoszącą około  $2250\text{ kg/cm}^2$ , i względnie dużą ściśliwością około 25%). Nadają się one bardzo dobrze jako materiał uszczelniający, materiał izolacyjny dla prądów elektrycznych o wysokim napięciu i jako podkłady, płyty, podpory dla ciężkich aparatów, które muszą być izolowane.

Przykład X. Mniej więcej 30%-owy

roztwór starannie oczyszczonego produktu, otrzymanego z butadienu przez polimeryzację w obecności sodu, usunięcie sodu z produktu polimeryzacji przez traktowanie wodą lub kwasami, rozpuszczenie w cykloheksanie i uwolnienie od nierozpuszczalnych części wody przez suszenie i bardzo staranne ponowne sączenie, wciska się górą przez dyszę przedziałniczą do pionowej mniej więcej 8 cm wysokiej rurki, ogrzewanej z zewnątrz. Temperatura rurki wzrasta stopniowo z góry nadół od 100 do 400°C i wyżej. Przytem pracuje się w atmosferze ubogiej w tlen lub wolnej od tlenu tak, że nie może nastąpić zapalenie się nici. Osiąga się to tak, że do rurki wpuszcza się gazy wolne od tlenu lub ubogie w tlen, jak azot, kwas węglowy, wodór, metan, parę wodną lub mieszaninę tychże. Można pracować przy zmniejszonym ciśnieniu. Wychodzącą na końcu rurki nic nawija się w znany sposób, przyczem proces twardnienia, zachodzący w rurce, łączy się z procesem przedzenia. Rurka na dole jest silnie zwężona, a pary rozpuszczalników, wychodzące z rurki, można regenerować znany sposóbem.

Można także stosować roztwory produktów polimeryzacji butadienu w innych rozpuszczalnikach, niż w cykloheksanie np. w homologach cykloheksanu, frakcjach benzyny, węglowodorach chlorowanych, jak chlorek metylenu. Do roztworów można także dodawać ciała o wyższym punkcie wrzenia i środki rozmiękczające, np. fosforan trójkrezyłowy. Przez odpowiedni dobór długości rurki, temperatury i czasu trwania zabiegu można nadać nici pożądaną stopień twardości. Przy stosowaniu niższych temperatur, aniżeli podano powyżej, twardnienie nici może następować także i w obecności gazów, które zawierają mniejsze lub większe ilości tlenu. Tak otrzymaną nic po nawinięciu poddaje się w znany sposób dalszej obróbce. Można także nici, które posiadają jeszcze pewną miękkość,

utwardzić przez dalsze ponowne ogrzewanie, przyczem przez odpowiedni dobór czasu ogrzewania, temperatury i gatunku gazu można nadać niciom barwę srebrną lub złotą. Przy stosowaniu łagodniejszych warunków i atmosfery beztlenowej powstają przy ponownym traktowaniu nici srebrnolśniące, a przy stosowaniu warunków energetycznych, przedewszystkiem w obecności większej lub mniejszej ilości tlenu, otrzymuje się nici o barwie i połysku złota. To traktowanie późniejsze ułatwia barwienie, przedewszystkiem barwnikami zasadowymi.

Zamiast produktu z butadienu można także używać mieszaniny tegoż np. z oczyszczonym naturalnym kauczukiem lub produktami polimeryzacji izoprenu. Zamiast roztworu produktów, otrzymanych przez polimeryzację butadienu w obecności sodu, można także używać roztworów innych, względnie inaczej wytworzonych, produktów polimeryzacji z węglowodorów butadienowych.

Roztwory, stosowane do przedzenia, muszą być jednolite, a przedewszystkiem nie mogą zawierać żadnych trudnorozpuszczalnych lub silnie żelatynujących części. Również brud, kurz i wszelkie inne ciała stałe muszą być usunięte z największą starannością, w przeciwnym bowiem razie otrzymuje się nici o słabej wytrzymałości na rozerwanie. Roztwory przedziałnicze mogą być poddane procesowi dojrzewania. Gotowe nici można później traktować środkami obciążającymi lub zabezpieczającymi od ognia. Dają się one barwić barwnikami kwaśnymi i zasadowymi.

W powyższy sposób otrzymuje się sztuczne nici błyszczące o dużej wytrzymałości w stanie suchym, które nie ustępują zupełnie znanym niciom ze sztucznego jedwabiu. Nici te posiadają jednakże tę dużą przewagę nad dotychczas znanymi niemi ze sztucznego jedwabiu, że ich wytrzymałość na rozrywanie w stanie mokrym

jest taka sama, jak w suchym stanie, tak że wytrzymałość ta jest kilkakrotnie większa od wytrzymałości w stanie suchym prawie wszystkich znanych jadvabi. Poza tem nici te odznaczają się zupełną niewrażliwością na wpływy chemiczne (alkalja, kwasy, chlor, podchloryny), oraz bardzo wielką odpornością na działanie fizyczne (gorąco, światło) tak, że pod względem tych właściwości przewyższają one znacznie nici znanego jedwabiu sztucznego.

Przykład XI. 100 części produktu polimeryzacji, otrzymanego z butadienu przez polimeryzację w obecności sodu, walcuje się dokładnie z 300 częściami barwnika mineralnego (czerwień angielska, Terra di Siena, umbra, lub ultramaryna) i w powyżej opisany sposób formuje i utwardza. W ten sposób otrzymuje się ładnie zabarwione i dające się polerować ukształtowane przedmioty. Można także używać mieszaniny wyżej wymienionych barwników i przy stosowaniu kilku barwników osiągnąć marmurkowanie. Do zabarwiania nadają się także organiczne barwniki, o ile przy stosowanych warunkach okazały się dostatecznie wytrzymałe.

Przykład XII. Mieszaninę 80 części bielonej ziemi okrzemkowej i 20 części produktu polimeryzacji, otrzymanego działaniem sodu na butadien, poddaje się przy temperaturze 150 do 200°C ciśnieniu mniej więcej 50 atm przez 6 godzin. Otrzymuje się giętki, stały produkt, który daje się krajać na cienkie płytki. Płytki te mogą być używane w tym stanie lub też mogą być poddane następnie utwardzeniu w wyższej temperaturze, przyczem tracą częściowo swoją elastyczność. Produkty, otrzymane przy 150°C, mogą być użyte, np. jako elastyczne podstawy, opaski transportowe i t. d., zastępując skórę i materiały podobne do skóry.

W powyższym przykładzie ziemię okrzemkową można zastąpić innemi środka-

mi wypełniającymi, jak sadzą, bielą cynkową, tlenkiem magnezu i t. d. Stosunek ilościowy tych dodatków można zmieniać w szerokich granicach. Przy stosunkowo niskich temperaturach (około 150°C) można użyć jako materiału wypełniającego wkładki z tkaniny.

Przykład XIII. Szpulkę metalową, używaną przy wytwarzaniu sztucznego jedwabiu, zanurza się kilkakrotnie do średnio stężonego roztworu produktu polimeryzacji butadienu, otrzymanego np. działaniem sodu w postaci drutu na butadien w obecności rozpuszczalników. Osadzona na szpulce powłokę ogrzewa się w temperaturze 100 do 150°C przez kilka godzin. Otrzymuje się przez to na szpulce bardzo ładną, gładką, nielepiaącą się, bardzo silnie przywierającą powłokę, która jest bardzo wytrzymała na działanie kąpieli strącających i innych, stosowanych przy wyrobie sztucznego jedwabiu. Do wyżej wymienionego roztworu produktu polimeryzacji butadienu można także dodać środków suszących, np. kwaśnych soli oleju lnianego, jak kwaśną sól kobaltową lub manganową oleju lnianego, przez co skracają się czas utwardzania.

Przykład XIV. Produkt polimeryzacji butadienu, otrzymany działaniem sodu na butadien przy 50°C w obecności równej ilości cykloheksanu względem butadienu, oczyszcza się w odpowiedni sposób, np. jak opisano w przykładzie X, rozpuszcza się w cykloheksanie i 20—25%-owy roztwór przedzie według sposobu, opisanego w przykładzie X. Roztwór ten posiada dużą jednolitość przy wysokiej lepkości tak, że pod ciśnieniem 25 do 30 atm wypływa powoli z rurek przedziałniczych bez przerywania się lub tworzenia kropli. Nitkę można w czasie twardnienia bardzo silnie rozciągać. Można w ten sposób otrzymać bardzo cienkie nici o 1 do 2 denierach, o srebrnym połysku i oznaczonej wytrzymałości.

## Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania sztucznych mas, znamienny tem, że otrzymane z butadienu lub pochodnych butadienu, powstałych przez podstawienie w położeniu 1 lub 1.4 reszt węglowodorowych, zapomocą zupełnej lub częściowej polimeryzacji produkty,

same lub z dodatkiem innych ciał, poddaje się ogrzewaniu pod ciśnieniem lub bez ciśnienia.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,  
rzecznik patentowy.