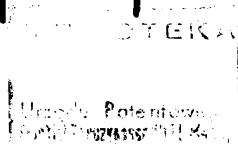


URZĄD PATENTOWY



G 08 15/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26467.

Kl. 39 b, 22.

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

396 15/00

Sposób otrzymywania produktów polimeryzacji mieszanej.

Zgłoszono 23 listopada 1936 r.

Udzielono 5 kwietnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 13 grudnia 1935 r. (Niemcy).

Wiadomo, że można otrzymywać żywiczne produkty polimeryzacji przez wspólną polimeryzację dających się polimeryzować związków, posiadających olefinowe wiązanie podwójne, z kwasami etyleno - α - β - dwukarbonowymi, ich bezwodnikami lub pochodnymi.

Stwierdzono, że szczególnie cenne produkty mieszanej polimeryzacji otrzymuje się przez polimeryzację chlorku winylu z trwałymi, w warunkach reakcji funkcjonalnymi, pochodnymi kwasów etyleno - α - β - dwukarbonowych w wodnej emulsji, ewentualnie z dodatkiem innych związków zdolnych do polimeryzacji w tych samych warunkach. Do tego celu nadają się np. o-

bojętne i kwaśne estry kwasu maleinowego i fumarowego, np. estry tych kwasów i alkoholu metylowego, etylowego, butylowego, izobutylowego, heksylowego, cykloheksylowego, benzylowego, β - chloro - etylowego, lub też etery jednometylowe, jednoetylowe, jednobutylowe glikoli albo mono - estry glikoli, np. jednooctan glikolu, a następnie dwunitryl kwasu fumarowego lub jego dwuamid, dwuamid kwasu maleinowego, ester kwasu chloromaleinowego, ester kwasu dwuchloromaleinowego, ich dwunitryle i dwuamidy.

Polimeryzację przeprowadza się w zwykły sposób stosowany do polimeryzacji emulsji: chlorek winylu razem z żadaną ilo-

ścią pochodzący kwasu etyleno- α - β -dwukarbonowego rozdrabnia się na mleko w wodzie, najlepiej po dodaniu odpowiedniego środka rozpraszającego, stosując w celu rozdrobnienia wstrząsanie lub mieszanie, po czym dodaje się środka przyspieszającego polimeryzację i ogrzewa do temperatury, w której zachodzi polimeryzacja.

Nadającymi się do tego celu środkami rozpraszającymi są na ogół wszystkie ciała zawierające resztę lipoidową lub hydrofilową, np. mydła, sulfoniany alkoholi tłuszczowych, alkiłowane kwasy naftaleno-sulfonowe i podobne. Jako środki przyspieszające polimeryzację nadają się zwłaszcza nieorganiczne lub organiczne nadtlénki i ich pochodne, np. nadtlének wodoru, nadsiarczany amonu, nadtlének acetylu lub benzoyleu i acetonadkwasy.

Temperaturę reakcji dobiera się w zależności od pożądanego stopnia spolimeryzowania produktu. Wyższe temperatury powodują powstawanie produktów o niższym stopniu spolimeryzowania, a niższe — powstawanie produktów o wyższym stopniu spolimeryzowania. Zmieniając ilość poszczególnych składników można zmieniać w szerokich granicach właściwości produktów polimeryzacji mieszanej, zwłaszcza w przypadku, gdy jednocześnie polimeryzuje się i inne substancje, zdolne do polimeryzacji, np. estry akrylowe, styrol i podobne. Właściwości produktów polimeryzacji mieszanej, zwłaszcza rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i odporność na działanie ciepła, można też zmieniać przez traktowanie tych produktów za pomocą chloru lub środków, wydzielających chlor.

Produkty polimeryzacji otrzymywane w postaci mleka można koagulować w znany sposób, np. zadając je elektrolitami. W celu uzyskania większej trwałości dobrze jest traktować te produkty podczas koagulacji lub po niej bardzo rozcieńczonymi wodnymi roztworami substancji zasadowych, np.

potasowcowych ługów żrących, wodorotlenku wapnia, sody, amoniaku lub amin.

Produkty polimeryzacji mieszanej o trzymuje się po przemyciu ich i wysuszeniu w postaci drobnego, białego proszku. Można je stosować jako masy plastyczne bądź oddzielnie, bądź w mieszaninie ze środkami zmiękczającymi, środkami wypełniającymi, barwnikami lub z dodatkiem rozpuszczalników. Odpowiednimi środkami zmiękczającymi są np. estry kwasu fosforowego i ftalowego, aralkylowane naftaleny, np. benzylnaftalen, albo też chlorowane naftaleny lub dwufenyle. Produkty polimeryzacji mieszanej zachowują się dobrze również w obecności pochodnych celulozy i innych związków wielowinyłowych i mogą być używane razem z nimi.

Z tych mas plastycznych w znany sposób przez sprasowanie w zamkniętych formach albo przez przerabianie w prasach pasmowych lub w maszynach do odlewu natryskowego można wytwarzać dowolne kształtki, np. grzebienie, ręczki szczoteczki do zębów, oprawy okularów, płyty gramofonowe, skrzynki do akumulatorów, sztuczne szczęki, rury, węże, pręty, armatury, formy drukarskie. Ponadto z mas tych przez zwykłe walcowanie za pomocą ogrzanych walców można wytwarzać błony o nadzwyczaj małej grubości (do 10 μ), jakich nie można w taki sam sposób otrzymywać z innych znanych produktów polimeryzacji mieszanej. Błony i arkusze z wymienionych produktów polimeryzacji mieszanej nadają się np. do wytwarzania szkła nie rozpryskującego się, do wyrobu szybek w maskach ochronnych, do wykładania fajeczek do papierosów oraz jako materiał do pakowania. Z tych arkuszy można w taki sam sposób, jak z arkuszy celuloideu, wytwarzać przez wydmuchiwanie przedmioty puste wewnątrz, np. lalki, albo też grubościennie przedmioty puste wewnątrz przez zwinięcie arkuszy na rdzeniu i przez następujące potem spojenie na gorąco pod ciśnieniem.

Produkty te przerabia się na opisane powyżej przedmioty na ogół mniej więcej w taki sam sposób jak celulooid. Przy użyciu wymienionych produktów polimeryzacji mieszanej do wyrobu kształtek zbędne jest na ogół jednoczesne stosowanie rozpuszczalników.

Przeróbka odbywa się bardzo prosto, ponieważ produkty polimeryzacji mieszanej łatwo się dają upłynniać. Prócz tego wyróżniają się one zdolnością pobierania materiałów wypełniających, bardzo dużą wytrzymałością mechaniczną, odpornością na działanie wody, trwałością na działanie światła i ciepła oraz odpornością na działanie kwasów. Tak np. działanie około 50% -owego kwasu siarkowego w temperaturze 60°C w ciągu 24 godzin nie wywołuje zupełnie objawów nagryzania. Dzięki swym dobrym właściwościom izolacyjnym te masy plastyczne nadają się doskonale jako materiały do izolacji elektrycznej, przy czym w przeciwieństwie do kauczuku nie ulegają starzeniu i dają odporną na działanie ozonu izolację o bardzo dużej wytrzymałości na przebicie. Cienkie arkusze wymienionych produktów polimeryzacji mieszanej, pokryte klejem, mogą być stosowane jako taśmy izolacyjne. Te masy plastyczne z domieszką środków zmiękczających nadają się dzięki swej doskonałej elastyczności szczególnie do wyrobu najrozmaitszych przedmiotów użytkowych, które wytwarzano dotychczas z gumy.

Dzięki doskonałej odporności tych mas na działanie wody można je stosować do powlekania, nasycania lub apretowania materiałów chłonnych, zwłaszcza materiałów włóknistych, np. nici, przędzy, papieru lub tkanin i tym podobnych, oraz do wytwarzania w ten sposób sztucznej skóry, tkaniny woskowanej, linoleum, pałt deszczowych, namiotów, materiałów do przykrywania samochodów lub do wyrobu „składek”. Nasycanie i apretowanie można przeprowadzać w znany sposób

przez traktowanie materiałów włóknistych roztworami produktów polimeryzacji mieszanej. Jako rozpuszczalniki nadają się do tego celu zwłaszcza chlorek metylenu, węglowodory aromatyczne, np. benzen i toluen; estry, np. octan etylu lub octan butylu; ketony, np. aceton; etery i estry glikolowe. Można również postępować w ten sposób, że arkusze z produktów polimeryzacji mieszanej albo też te produkty nie sformowane, np. w postaci proszku, prasuje się na tkaninie lub na papierze. Przez sprasowywanie na przemian warstw materiałów włóknistych i arkuszy produktów polimeryzacji mieszanej albo też materiałów włóknistych, nasyconych tymi produktami, otrzymuje się materiały uwarstwione, które można stosować np. do wyrobu pasów pędnych lub jako skórę na uprząż. Dzięki bardzo dobrej rozpuszczalności w powyżej wymienionych rozpuszczalnikach produkty polimeryzacji mieszanej nadają się również do wyrobu kształtek przez zamurzanie, np. do wyrobu tub lub butelek do lekarstw, jak również do wytwarzania klejów, kitów, lakierów i powłok. Można przy tym często stosować otrzymane bezpośrednio przy polimeryzacji wodne emulsje produktów polimeryzacji, do których dodano ewentualnie rozpuszczalnika lub środka zmiękczającego, materiałów wypełniających, mleka kauczukowego lub sztucznie wytworzonych rozproszyn innych produktów polimeryzacji lub podobnych produktów.

Zupełnie nieoczekiwany jest fakt, że przy wspólnym polimeryzowaniu trwałych w warunkach reakcji funkcjonalnych pochodnych kwasów etyleno - α - β - dwukarbonowych z chlorkiem winylu w wodnej emulsji w ogóle zachodzi proces polimeryzacji i że otrzymuje się przy tym produkty nawet o bardzo dobrych właściwościach. Pierwsze z wymienionych produktów w ogóle w wodnej emulsji nie ulegają polimeryzacji lub też polimeryzują się z wielką trudnością.

Przykład I. 1 500 części wagowych 2%-owego wodnego roztworu α -oksyoktodekanosulfonianu sodu, zawierającego 150 części wagowych 30%-owego nadtlenu wodoru oraz 50 części wagowych 10%-owego roztworu acetonadkwasu i nastawionego przez dodanie kwasu organicznego na stężenie jonów wodorowych p_H = mniej więcej 3,5, zadaje się w zamkniętym naczyniu 500 częściami wagowymi chlorku winylu, zemulgowanego w mieszaninie przez mieszanie w ciągu godziny. 100 części wagowych estru dwumetylowego kwasu maleinowego emulguje się w 300 częściach wagowych cieczy emulgującej o podanym składzie. Emulsję tę wprowadza się pod ciśnieniem małymi porcjami w ciągu 24 godzin w temperaturze 50°C do naczynia reakcyjnego, zawierającego emulsję chlorku winylu.

Po zakończeniu procesu polimeryzacji otrzymane mleko koaguluje się za pomocą roztworu siarczanu glinu, nie przemieniony ester kwasu maleinowego odpędza się za pomocą pary, produkt polimeryzacji w postaci miękkiego proszku traktuje 0,5%-owym wodorotlenkiem sodu w temperaturze 50°C i po odsączeniu suszy w temperaturze umiarkowanej. Otrzymany produkt przypomina celuloid, wykazuje bardzo dobre właściwości mechaniczne i nadaje się do wyrobu najrozmaitszych artykułów prasowanych, np. grzebieni, rączek szczoteczek do czyszczenia zębów, oprawek okularów i tym podobnych. W przypadku przeprowadzania polimeryzacji w temperaturze 90 — 100°C otrzymuje się produkt o mniejszym ciężarze cząsteczkowym i większej rozpuszczalności.

Przykład II. 30 części wagowych estru dwumetylowego kwasu maleinowego polimeryzuje się według przykładu I z 70 częściami wagowymi chlorku winylu. Wydzielony za pomocą siarczanu glinu produkt polimeryzacji w postaci proszku ogrzewa się z 1%-owym roztworem wodorotlenku sodu

wego w ciągu pół godziny w temperaturze 50°C, następnie odsącza na filtrze i suszy. Otrzymany produkt polimeryzacji rozpuszcza się dobrze w chlorku metylenu, chloroformie, czterochloroetanie, benzenie, toluenie, acetonie i octanie etylu.

Przykład III. 40 części wagowych dwuamidu kwasu fumarowego polimeryzuje się ze 100 częściami wagowymi chlorku winylu w temperaturze 50°C w wodnej emulsji w sposób opisany w przykładzie I, jednak przy stężeniu jonów wodorowych p_H = 7. Otrzymany produkt wyróżnia się szczególnie wysokim punktem mięknienia.

Przykład IV. 40 części wagowych estru dwumetylowego kwasu fumarowego polimeryzuje się z 200 częściami wagowymi chlorku winylu w temperaturze 55°C w wodnej emulsji i przerabia w sposób opisany w przykładzie II. Otrzymany produkt polimeryzacji nadaje się doskonale do wytwarzania rozmaitego rodzaju kształtek sposobem odlewania natryskowego. Przez użycie zamiast estru dwumetylowego kwasu fumarowego takiej samej ilości dwumetrylu kwasu maleinowego otrzymuje się produkty twardsze.

Przykład V. 270 części wagowych estru dwumetylowego kwasu fumarowego emulguje się w 4 000 częściach wagowych 2%-owego wodnego roztworu α -oksyoktodekanosulfonianu sodu, zawierającego 6 części wagowych nadsiarczanu sodu i 30 części wagowych 30%-owego nadtlenu wodoru. Przez dodanie mrówczanu amonu nastawia się emulsję na stężenie jonów wodorowych p_H = 6,0, po czym zadaje się ją w zamkniętym naczyniu 900 częściami wagowymi chlorku winylu i mieszając polimeryzuje w temperaturze 45°C. Po ukończonej polimeryzacji nieprzemieniony ester dwumetylowy kwasu fumarowego odpędza się za pomocą pary, a otrzymany produkt polimeryzacji mieszanej wytrąca przez dodanie siarczanu glinu, przemywa 0,1%-owym roztworem wodorotlenku sodu

i w końcu suszy. Produkt nadaje się do wytwarzania kształtek przez prasowanie lub odlewanie natryskowe.

Przykład VI. 280 części wagowych estru dwuizobutyłowego kwasu maleinowego emulguje się w 6 000 części wagowych wodnego roztworu 60 części wagowych olejanu sodu i 8 części wagowych nadsiarczanu potasu, zadaje 150 częściami wagowymi chlorku winylu i polimeryzuje w temperaturze 50°C. Przeróbka odbywa się w sposób podany w przykładzie V. Dzięki swym bardzo dobrym właściwościom mechanicznym otrzymany produkt polimeryzacji mieszanej nadaje się do wytwarzania kształtek oraz jako materiał izolacyjny w elektrotechnice.

Przykład VII. 186 części wagowych estru dwu-*n*-butylowego kwasu maleinowego i 1 350 części wagowych chlorku winylu emulguje się w 3 800 częściach wagowych 2%-owego roztworu oleju tureckiego, zawierającego 5 części wagowych acetonadkwasu, a następnie polimeryzuje w temperaturze 40°C. Przeróbka odbywa się w sposób podany w przykładzie V. Otrzymany produkt nadaje się zwłaszcza jako masa izolacyjna oraz do wyrobu błon.

Przykład VIII. 410 części wagowych estru dwuetyłowego kwasu maleinowego emulguje się z 900 częściami wagowymi chlorku winylu w zamkniętym naczyniu w 1%-owym wodnym roztworze oleju tureckiego, zawierającym 6 części wagowych nadboranu sodu, następnie przez dodanie wodorotlenku sodu nastawia na stężenie jonów wodorowych $p_H = 5,8$ i polimeryzuje w temperaturze 55°C. Otrzymany produkt polimeryzacji dzięki dobrej rozpuszczalności w chlorku metylenu, chloroformie i octanie etylu nadaje się do celów lakierniczych, do nasycania oraz do wytwarzania błon.

Przykład IX. 70 części wagowych estru jednoheksylowego kwasu maleinowego polimeryzuje się w temperaturze 50°C wraz

z 900 częściami wagowymi chlorku winylu w 1%-owym wodnym roztworze olejanu sodu według przepisu, podanego w przykładzie VI, a następnie przerabia w zwykły sposób. Otrzymany produkt nadaje się do wytwarzania błon.

Przykład X. 270 części wagowych estru dwucykloheksylowego kwasu maleinowego polimeryzuje się tak, jak poprzednio opisano, w mieszaninie z 900 częściami wagowymi chlorku winylu. Otrzymany produkt nadaje się do wytwarzania artykułów odlewanych sposobem natryskowym. Podobny produkt otrzymuje się również, skoro zamiast estru cykloheksylowego użyje się 270 części wagowych estru dwubenzylowego kwasu maleinowego lub estru dwufenyloetyłowego tegoż kwasu.

Przykład XI. 340 części wagowych estru dwu- β -chloroetyłowego kwasu maleinowego emulguje się z 1 000 części wagowych chlorku winylu w 2%-owym wodnym roztworze soli sodowej oleilometylotauryny, a następnie polimeryzuje według przepisu, podanego w przykładzie IX. Otrzymany produkt polimeryzacji mieszanej rozpuszcza się w czterochloroetanie, chlorowanych węglowodorach i cykloheksanonie i nadaje się do celów techniki lakierniczej. Podobne właściwości posiada produkt polimeryzacji mieszanej, otrzymany z estru etylenochlorohydrynowego kwasu fumarowego, użytego zamiast odpowiedniego estru kwasu maleinowego.

Przykład XII. 340 części wagowych obojętnego estru kwasu maleinowego eteru etylenoglikolomonometylowego emulguje się w autoklawie tak, jak podano w przykładzie V, z 900 częściami wagowymi chlorku winylu, emulsję za pomocą pirofosforanu sodu nastawia się na stężenie jonów wodorowych $p_H = 5,4$ i po dodaniu 5 części wagowych nadsiarczanu sodu polimeryzuje w temperaturze 42°C. Otrzymany produkt polimeryzacji mieszanej przerabia się podobnie jak celulozoid na najrozmaitsze przed-

mioty użytkowe. Podobne właściwości wykazują również produkty polimeryzacji mieszanej, otrzymane z mniej więcej 1 części wagowej obojętnego estru kwasu maleinowego eteru etylenoglikolojednoetylowego lub -butylowego albo etylenoglikolojednooctanu i z mniej więcej 2 części wagowych chlorku winylu, jednak rozpuszczają się one lepiej w węglowodorach chlorowanych, octanie etylu i octanie butylu.

Przykład XIII. Produkt polimeryzacji mieszanej, otrzymany z 340 części wagowych estru dwumetylowego kwasu maleinowego, 50 części wagowych styrolu i 900 części wagowych chlorku winylu w warunkach podanych w przykładzie VI, daje dzięki swemu wysokiemu punktowi mięknięcia cenne wyroby prasowane. W podobny sposób zachowuje się produkt polimeryzacji mieszanej, otrzymany z 270 części wagowych estru dwumetylowego kwasu maleinowego, 20 części wagowych kwasu akrylowego i 900 części wagowych chlorku winylu. Jeżeli zamiast kwasu akrylowego zastosuje się nitryl akrylowy, wówczas otrzymuje się produkty twardsze, natomiast stosując za-

miast kwasu akrylowego eter winylowy otrzymuje się produkty miększe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania produktów polimeryzacji mieszanej, znamienny tym, że chlorek winylu polimeryzuje się w wodnej emulsji z trwałymi w warunkach reakcji funkcjonalnymi pochodnymi kwasów etyleno - α - β - dwukarbonowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wraz z chlorkiem winylu i pochodnymi kwasów etyleno - α - β - dwukarbonowych polimeryzuje się również i inne jeszcze związki, zdolne do polimeryzacji w takich samych warunkach.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że produkty polimeryzacji traktuje się dodatkowo bardzo rozcieńczonymi roztworami ciał reagujących zasadowo.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

