

Warszawa, dnia 27 marca 1951 r.

C08f 45/22



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34073

Société Rhodiaceta
(Paryż, Francja)

Kl. 39 b, 22/06

396 4 45/22

Sposób otrzymywania roztworów polimerów winylowych i ich pochodnych

Udzielono z mocą od dnia 31 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 21 czerwca 1941 r. dla zastrz. 1; 21 października 1941 r. dla zastrz. 2 (Francja)

Wiadomo, że w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego zmniejsza się rozpuszczalność polimerów winylowych i ich pochodnych w organicznych rozpuszczalnikach. Wskutek tego odczuwa się znaczne trudności w otrzymywaniu zadowalających pod względem technicznym roztworów tych polimerów, zwłaszcza gdy składają się one w całości lub częściowo z chlorku poliwinylu. Tymczasem, jak powszechnie wiadomo, produkty silnie spolimeryzowane są najkorzystniejsze z punktu widzenia technicznego zastosowania, wskutek czego istnieje znaczne zainteresowanie w łatwym otrzymaniu roztworów tych produktów.

Stwierdzono, że można łatwo rozpuszczać polimery winylowe, zwłaszcza polimery o wysokim ciężarze cząsteczkowym i składające się w całości lub części z chlorku poliwinylu, stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę dwóch lub więcej cieczy, z których jedną jest siarczek węgla.

Siarczek węgla ani na zimno, ani na gorąco nie jest rozpuszczalnikiem tych produktów, chociaż wykazuje on w stosunku do nich charakterystyczne działanie spęczniające. Doświadczenie jednak wykazuje, że siarczek węgla nie tylko po-

lepsza roztwory otrzymywane za pomocą pewnych rozpuszczalników, lecz ponadto zmieszany z innymi cieczami, nie będącymi rozpuszczalnikami, pozwala na otrzymywanie doskonałych roztworów.

Ciecze użyte wespół z siarczkiem węgla mogą należeć do różnych grup związków organicznych, a więc do alifatycznych, cyklicznych i heterocyklicznych. Można między innymi stosować węglowodory, ich pochodne chlorowcowe i nitrowe, alkohole, ketony, estry, acetale. Produktami, które okazały się szczególnie dobre, są: chlorek metylenu, dwu-, trój- i czterochloroetan, chlorobenzen, alkohol czterohydrofurfurylowy, aceton, keton metylowo-etylowy, cyklopentanon, cykloheksanon, octan etylu lub benzylu, salicylan metylu, nitrobenzen, glikoloformal, dwuoksan, izoforon, trój-acetyln, czterohydrofuran itd.

Mieszaniny cieczy mogą zawierać dwa lub większą liczbę składników. Zastosowanie pochodnych chlorowcowych węglowodorów daje znaczną korzyść dzięki zmniejszeniu zapalności par wydzielanych przez rozpuszczalnik.

Roztwory otrzymane według wynalazku mo-

gą być użyte do bardzo różnorodnych celów i to zarówno same, jak i z dodatkiem plastifikatorów, pigmentów, barwników, obciążalników itd. Nadają się one do otrzymywania lakierów, powłok, błon, arkuszy, płytek, przedmiotów otrzymywanych przez odlewanie i wtryskiwanie, a ponadto są szczególnie przydatne do przedzenia na sucho i na mokro, w celu otrzymywania włókien, nici, włosia, szychu, słomy i to ciągłych lub ciętych, pełnych lub wydrążonych. Najbardziej interesującymi są bezsprzecznie roztwory polimerów nierozpuszczalnych w zwykłych rozpuszczalnikach, niemniej jednak wynalazek ma zastosowanie do wszystkich polimerów winylowych, bez względu na ich zawartość chlorowca i stopień ich polimeryzacji.

Dalsze badania wykazały, że tego rodzaju roztwory uzyskuje się w sposób jeszcze łatwiejszy, przygotowując je pod ciśnieniem i w temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia przynajmniej jednej z cieczy, będącej składnikiem rozpuszczalnika.

Tego rodzaju rozpuszczanie można przeprowadzać np. w drodze ogrzewania w autoklawie i to bądź pod ciśnieniem wywołanym ogrzewaniem do temperatury wyższej niż temperatura wrzenia jednej z cieczy, bądź też pod dodatkowo zwiększonym ciśnieniem, otrzymanym np. przez doprowadzenie gazu lub sprężonej pary. Można też pracować w temperaturach wyższych niż temperatury wrzenia kilku lub wszystkich składników mieszaniny rozpuszczającej.

W ten sposób otrzymuje się szybko roztwory, które niezależnie od ich koncentracji, mogącej osiągnąć nawet konsystencję żelu, mogą być przesączone i przeprowadzane przez filierki, szczeliny do wytwarzania błon itd. i mogą dzięki temu być zastosowane do wszystkich wyżej wspomnianych celów.

Przykład I. W przykładzie tym użyty został polimer chlorku winylu, którego rozpuszczalność w acetonie nawet w temperaturze 50°C jest niewystarczająca do otrzymania jednorodnego roztworu o stężeniu 1 części produktu na 10 części rozpuszczalnika.

Wprowadza się do butli 100 g tego polimeru, 500 cm³ siarczku węgla i 500 cm³ acetonu. Po kilku minutach wstrząsania w zwykłej temperaturze otrzymuje się roztwór jednorodny o nieco mętnym wyglądzie, pozostawiający po odparowaniu rozpuszczalnika przezroczystą błonę, posiadającą doskonałą rozciągliwość, wydłużalność i giętkość. Analogiczne wyniki osiąga się przy użyciu mieszanin o zawartości 30 — 70 części objętościowych acetonu na 70 — 30 części objętościowych siarczku węgla.

Przykład II. Polimer chlorku winylu o ciężarze cząsteczkowym 32700 (określonym pomiarem lepkości właściwej 0,2% roztworu w dwuoksanie) daje na gorąco w cykloheksanonie roztwór mleczny, który wyklarowuje się momentalnie po dodaniu siarczku węgla w ilości równej 10% ilości cykloheksanonu. Roztwór ten szczególnie nadaje się do produkcji lakierów i powłok, wymagających powolnego wysychania.

Przykład III. Wprowadza się 120 g polimeru z przykładu I do 1000 cm³ mieszaniny, składającej się z równych ilości objętościowych siarczku węgla, acetonu i chlorku metylenu, po czym wstrząsa się roztwór. Otrzymuje się szybko w zwykłej temperaturze gęsty produkt nadający się do przedzenia na sucho.

Przykład IV. Mieszany polimer 87% chlorku i 13% octanu winylu, którego 25% roztwór w czterochloroetanie otrzymany w temperaturze 90°C przechodzi w żel przy ochłodzeniu, rozrabia się w ciągu 30 minut z taką samą ilością wagową siarczku węgla, po czym dodaje się dwukrotną ilość wagową czterochloroetanu i starannie ugniata. Otrzymuje się roztwór stały w normalnej temperaturze.

Przykład V. 100 g polimeru, użytego w przykładzie IV, nasycza się parami siarczku węgla, a następnie rozrabia w zwykłej temperaturze z czterokrotną na wagę ilością acetonu. Uzyskuje się rozpuszczanie szybsze i bardziej zadowalające niż z polimerem nie traktowanym siarczkiem węgla.

Przykład VI. 100 g polimeru z przykładu I wprowadza się do 1000 cm³ mieszaniny, składającej się z 8 części objętościowych alkoholu czterohydrofurfurylowego i 2 części objętościowych siarczku węgla. Rozrabia się w zamkniętym naczyniu podwyższając temperaturę do 50°—60°C. Otrzymuje się przezroczysty roztwór, nadający się do przedzenia na mokro.

Przykład VII. Do autoklawu, zaopatrzonego w urządzenie do ugniatania, wprowadza się 2500 g polimeru z przykładu I i 7500 g cieczy składającej się z 50 części objętościowych siarczku węgla, 45 części objętościowych acetonu i 5 części objętościowych cykloheksanu.

Po zamknięciu autoklawu ugniata się podwyższając temperaturę do 70°C. Po 3 godzinach ugniatania i po następnym ochłodzeniu otrzymuje się bardzo lepki produkt, który można przesączać i prząść na sucho.

Przykład VIII. Do autoklawu zaopatrzonego w urządzenie do ugniatania wprowadza się 1500 g polimeru z przykładu I i 8500 g oziębionej cieczy składającej się z wagowo równych ilości siarczku węgla i tlenku etylenu.

Po zamknięciu autoklawu ugniata się podwyższając temperaturę do 25 — 30°C, to znaczy do temperatury pośredniej między temperaturą wrzenia tlenku etylenu (10°C) i siarczku węgla (41°C).

Po dwugodzinnym ugniataniu otrzymuje się jednorodny produkt, nadający się do przędzenia i do otrzymywania błon.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania roztworów polimerów winylowych i ich pochodnych, szczególnie o wysokim ciężarze cząsteczkowym, a zwłaszcza

produktów składających się w całości lub w części z chlorku poliwinylu, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę co najmniej dwóch cieczy, z których jedną jest siarczek węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że rozpuszczanie dokonuje się pod ciśnieniem i w temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia co najmniej jednej z cieczy, stanowiących mieszaninę rozpuszczającą.

Société Rhodiaceta
Zastępca: mgr J. Schoeppingk
rzecznik patentowy