

Warszawa, 23 listopada 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 084 7/16



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23887.

Kl. 39 b, 4/02.

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

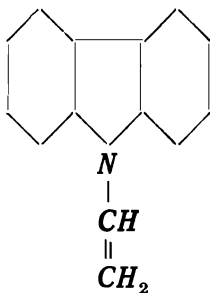
39b 4 7/16

Sposób otrzymywania związków wielowinylowych.

Zgłoszono 15 czerwca 1935 r.

Udzielono 21 września 1936 r.

Pierwszeństwo: 24 lipca 1934 r. (Niemcy).

Wykryto, że *N*-winylokarbazol

i jego homologi, jak np. *N*-winylnafto-
karbazol, które otrzymuje się przez przy-
łączenie acetylenu do karbazolu i jego ho-
mologów w podwyższonej temperaturze w
obecności ciała o silnym działaniu zasado-

wem, można przeprowadzić w bardzo cen-
ne produkty polimeryzacji.

Polimeryzować można związki winylo-
we same jako takie albo w obecności roz-
puszczalników lub środków rozcieńczają-
cych, takich jak woda, roztwory soli i t. d.,
lub też w postaci emulsji. Polimeryzacja
przebiega naogół tem szybciej i łatwiej, im
czystszy jest produkt wyjściowy. W przy-
padku użycia winylokarbazolu czystego
częściowa polimeryzacja następuje już w
temperaturze zwykłej, która nie wystar-
cza jednak do otrzymania produktów poli-
meryzacji, mogących znaleźć zastosowanie
praktyczne. Polimeryzację przeprowadza
się zatem w określonych warunkach reak-
cji w tym celu, aby stale otrzymywać jed-

norodne produkty polimeryzacji. Tak np. polimeryzację można przeprowadzać w temperaturze podwyższonej, zwłaszcza w temperaturach, wyższych od temperatury topnienia winylokarbazolu (65°C). W przypadku przeprowadzania polimeryzacji w roztworze lub w emulsji bez zastosowania przyspieszaczy należy stosować naogół temperatury wyższe. Działanie światła, zwłaszcza światła krótkofalowego, przyspiesza przebieg polimeryzacji.

Polimeryzację można również przyspieszyć lub opóźnić katalitycznie, przez co otrzymuje się produkty o rozmaitych właściwościach fizycznych (o rozmaitej wielkości cząsteczki, punkcie mięknienia, odporności na działanie ciepła, rozpuszczalności, wytrzymałości mechanicznej i t. d.).

Należy dobierać takie warunki polimeryzacji, aby materiały wyjściowe nie ulegały rozszczepianiu. Niekorzystnie działają np. już niewielkie ilości rozcieńczonych kwasów lub bezwodnych kwasów mineralnych w obecności związków, zawierających grupy wodorotlenowe, np. alkoholi. Natomiast wodorotlenki potasowców nie powodują rozkładu. Przy zbyt szybkiej polimeryzacji lub w zbyt wysokich temperaturach (powyżej 200°C) oprócz silnego zabarwienia produktów polimeryzacji następuje również rozszczepienie się materiałów wyjściowych.

Jako przyspieszacze polimeryzacji można stosować w niewielkiej ilości środki o działaniu kwaśnem, jak fluorek boru, czterochlorek cyny, chlorek cynku, chlorek glinu, dwutlenek siarki, dwutlenek węgla, chlorki kwasowe, jak fosgen, chlorek siarczyny, chlorek tionylu, chlorek acetylu, chlorek benzoylu, następnie chlorowce lub chlorowcowodory. Nadtlenki nieorganiczne lub organiczne, ozon lub tlen powietrza, siarka i związki siarki, albo materiały o dużej powierzchni zewnętrznej cząstek, jak węgiel aktywny, ziemie bielące i t. d. nadają się również jako przyspieszacze.

Polimeryzację można również opóźnić zapomocą dużej ilości związków, co jest bardzo ważne przy uzyskiwaniu określonych właściwości produktów spolimeryzowanych. Polimeryzację opóźniają np. niewielkie ilości metali potasowcowych, ich tlenków, wodorotlenków lub węglanów, wodorotlenek wapnia, amoniak oraz zasady organiczne. Silne działanie opóźniające wywierają jedno- lub wielowartościowe alkohole alifatyczne. Słabiej naogół działają etery. Ciężkie metale i ich sole również działają opóźniająco. Stosunkowo mało opóźniają polimeryzację aromatyczne związki wodorotlenowe.

Niewielkie ilości rozpuszczalników aromatycznych nie wywierają prawie żadnego wpływu na szybkość polimeryzacji, podczas gdy np. ligroina lub cykloheksan działają nieco przyspieszająco.

Czystość związku winylowego, użytego do polimeryzacji, ma wielki wpływ na przebieg polimeryzacji. Skłonność do polimeryzacji jest z zasady tem większa, im czystszy był użyty do reakcji związek winylowy. Winylokarbazole, które uległy wstępnej polimeryzacji wskutek pozostawiania na składzie, słabego ogrzania lub działania światła, polimeryzują się szybciej i łatwiej. Winylokarbazole można oczyszczać przez staranną destylację, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem, przyczem w celu zapobieżenia polimeryzacji dodaje się większą ilość jednego z uprzednio wymienionych związków opóźniających, np. około $\frac{1}{2}\%$ metalu potasowcowego lub zasady organicznej o niezbyt niskiej temperaturze wrzenia. Przez przekryształizowanie otrzymuje się również czyste związki o nadzwyczaj dużej skłonności do polimeryzacji. Należy przytem zauważyć, że kryształy, otrzymane z rozpuszczalników, zawierających grupę wodorotlenową, polimeryzują wolniej od otrzymanych z benzenu lub ligroiny, które wykazują częściowo niezwykle silną skłonność do polimeryzacji.

Jak wspomniano powyżej, w zależności od warunków polimeryzacji można otrzymywać produkty polimeryzacji o różnym ciężarze cząsteczkowym, których właściwości fizyczne różnią się znacznie od siebie. Tak np. produkt, otrzymany przez polimeryzację winylokarbazolu w lodowatym kwasie octowym w obecności śladów stężonego kwasu siarkowego, jest jeszcze topliwy i mniej lub bardziej rozpuszczalny we wszystkich rozpuszczalnikach organicznych. Natomiast produkty o większym ciężarze cząsteczkowym są to mniej lub bardziej kruche, twarde, bezbarwne, przejrzyste jak szkło masy lub też bezbarwne proszki o dużej twardości i wytrzymałości na działanie ciepła w wyższej temperaturze. Rozpuszczają się one co prawda w mniejszym lub większym stopniu w węglowodorach aromatycznych, lecz prawie wcale lub zupełnie nie rozpuszczają się w innych rozpuszczalnikach organicznych, np. w benzynie, estrach lub węglowodorach chlorowanych, w których jedynie częściowo pęcznieją. W bardzo ostrych warunkach polimeryzacji można jednak otrzymać produkty nietopliwe i nierozpuszczalne w żadnym rozpuszczalniku organicznym.

Sztuczne masy o wielostronnem zastosowaniu otrzymuje się przez wspólną polimeryzację winylokarbazoli z innymi związkami polimeryzującymi się, np. z estrami winylowymi, chlorkiem winylu, styrolem, kwasem akrylowym i jego estrami, nitylem kwasu akrylowego, kwasem metakrylowym i jego pochodnymi, izopropenylo-metyloketonem i innymi ketonami nienasyconymi, węglowodorami nienasyconymi, np. butadienem, izoprenem, lub winyloacetylenem albo polimeryzującymi się olejami (lnianym lub drzewnym). Takie mieszane produkty polimeryzacji można również otrzymywać przez dodawanie spolimeryzowanych już związków przed polimeryzacją winylokarbazoli, podczas niej lub po niej. W razie potrzeby gotowe produkty polime-

ryzacji można poddawać dodatkowemu traktowaniu chlorowcem, zwłaszcza dodatkowemu chlorowaniu w obecności rozpuszczalników organicznych.

Produkty polimeryzacji nadają się do wyrobu mas plastycznych, filmów, nitek, powłok, lakierów lub mas szpachlowych oraz jako elektrotechniczne materiały izolacyjne.

Oprócz odporności chemicznej i dobrych właściwości pod względem izolacji elektrycznej wielowinylokarbazol wyróżnia się korzystnie wysoką i niespotykaną w syntetycznych wysokopolimeryzowanych materiałach dotychczas nieosiągalną wytrzymałością na działanie ciepła, wynoszącą do 250°C według Martensa'a. (Martensgrade, patrz Sommerfeld, *Plastische Massen*, 1934, str. 312).

Im czystszy i wyżej spolimeryzowany był winylokarbazol, tem większa jest naogół wytrzymałość na działanie ciepła wykonanych z niego kształtek, tak iż wkońcu uzyskuje się granicę obrabialności w temperaturze rozkładu, wynoszącej około 280 do 300°C.

Zapomocą dodatków np. organicznych i nieorganicznych środków wypełniających, barwników, pigmentów, następnie nisko lub wysokopolimeryzowanych środków zmniejszających, których dodaje się przed, podczas lub po polimeryzacji, można zmieniać w szerokich granicach wytrzymałość na działanie ciepła, wytrzymałość mechaniczną, zdolność kształtowania się mas oraz sam sposób formowania.

Jako środki wypełniające można stosować mąkę drzewną, włókna celulozy i wełny, sadze, grafit, azbest, talk, kwarc, szpat ciężki, tlenek cynku, dwutlenek tytanu i podobne materiały.

Można również dodawać nieorganicznych lub organicznych barwników, rozpuszczonych lub w postaci pigmentu.

Jako środki zmniejszające należy wymienić: fosforan trójkrezyłowy, ftalan dwu-

butylowy, wielobenzylonaftalen, wieloglykole i ich pochodne, następnie chlorowane wielordzeniowe węglowodory aromatyczne, jak np. naftalen i dwufenyl. Dodatek parafiny lub naturalnych i syntetycznych wosków jest często bardzo korzystny. Wielkość dodatku zależy całkowicie od wymagań, jakie się stawia kształtkom, i od pożądanych ich właściwości. Względnie niewielkie ilości środka upłynniającego, np. 0,1 do 2%, wystarczają już, aby w znacznym stopniu zmienić właściwość płynności przy stłaczaniu mas, zawierających wielowinylokarbazol.

W przypadkach, gdy nie chodzi o zachowanie kształtu, do wielowinylokarbazolu można dodawać duże ilości środków zmiękczających. Tak np. z wysokospolimerizowanego winylokarbazolu przez dodanie np. 100% fosforanu trójkrezyłowego lub podobnych środków zmiękczających otrzymuje się miękkie, giętkie masy, które można stosować jako sztuczną skórę. Z wielowinylokarbazolu można również w ten sposób otrzymywać spoiwo do papierów szlifierskich, tarcz szmerglowych i taśm hamulcowych o pożądanej dowolnej wytrzymałości na działanie ciepła.

Dodawać można również materiałów o dużym ciężarze cząsteczkowym, wielostyrolu, chlorku wielowinyłowego, estru wielowinyłowego, eteru wielowinyłowego, estru kwasu wieloakryłowego, estru kwasu wielometaakryłowego, jak również produktów mieszanej polimeryzacji, otrzymanych z odpowiednich substancji monomerycznych.

Masy, wytrzymałe na działanie ciepła, zawierające wielowinylokarbazol, można w zasadzie formować zwykłymi metodami, stosowanymi do formowania materiałów termoplastycznych ze zdejmowaniem lub bez zdejmowania wiórów. Materiał można przerabiać przez krajanie, frezowanie, heblowanie, wyginanie, odlewanie z roztworów, stłaczanie, wydymanie lub odlewanie natryskowe, nadając mu w ten sposób po-

żądaną postać. Można go również wyciągać w stanie plastycznym i w stanie wyciągniętym ostudzić, przez co uzyskuje się szczególne polepszenie właściwości mechanicznych nitek, błon, arkuszy, taśm, rur i prętów. Ponieważ materiał ten jest znacznie wytrzymalszy na działanie ciepła, więc można go formować naogół w odpowiednio wyższych temperaturach i pod większymi ciśnieniami, niż dotychczas znane wysokospolimerizowane masy termoplastyczne, jak np. wielostyrol, eter celulozy i podobne.

Wielowinylokarbazol może znaleźć zastosowanie przy wyrobie artykułów użytkowych i technicznych, które mają być szczególnie wytrzymałe na działanie ciepła, bardzo twarde, wytrzymałe, chemicznie odporne i stanowiące dobry izolator elektryczny, a które jednocześnie dawałyby się dobrze formować. Z wielowinylokarbazolu można wytwarzać puszki, guziki, sprzączki, uchwyty, części aparatów i wyroby podobne, następnie kwasoodporne i wytrzymałe na działanie ciepła naczynia, rury, arkusze, namiastkę miki, taśmy izolacyjne do kabli, arkusze do kondensatorów, jak również wszelkiego rodzaju elektrotechniczne wyroby izolacyjne, prasowany marmur, rozmaite części składowe aparatów o dużej wytrzymałości na działanie ciepła. Nadaje się on również do powlekania metali i innych materiałów przez natryskiwanie, oblewanie lub stłaczanie, przyczem otrzymuje się bardzo wartościowe kształtki, wytrzymałe na działanie ciepła.

Przykład I. Winylokarbazol, oczyszczony przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem z dodatkiem 0,5% środka opóźniającego, np. sodu metalicznego, topi się i ogrzewa w ciągu 10 godzin w temperaturze 85°C. Początkowo rzadki i bezbarwny stop staje się gęsty, jak gliceryna. Po dalszym 20-godzinnym ogrzewaniu w temperaturze 100°C i 10-godzinnym ogrzewaniu w

temperaturze 120°C otrzymuje się przezroczysty jak szkło, bezbarwny i twardy produkt polimeryzacji, nadający się doskonale jako surowiec do wyrobu lakierów i powłok.

Bardzo czysty winylokarbazol, otrzymany np. przez przekrystalizowanie destylowanego winylokarbazolu z ligroiny, twardnieje już po ogrzaniu do 85°C w ciągu kilku minut.

Przykład II. 100 części destylowanego winylokarbazolu stapia się, podobnie jak w przykładzie I, i zadaje 0,5 części glikolu. Po 10-godzinnem ogrzewaniu w temperaturze 85°C mieszanina jest jeszcze rzadka bez żadnej zmiany. Po 20-godzinnem ogrzewaniu w temperaturze 100°C winylokarbazol staje się już nieco gęstszy. Dopiero po 40-godzinnem ogrzewaniu w temperaturze 120°C staje się on powoli ciągliwy, a po dalszych 20 godzinach — twardy.

Podobne opóźnienie polimeryzacji uzyskuje się przez dodanie gliceryny, dwuosksanu albo eteru dwubenzyłowego.

Przykład III. 100 części winylokarbazolu ogrzewa się w temperaturze 100°C z 0,2 części wodorotlenku sodu. Dopiero po 48 godzinach stop staje się powoli gęsty, jak gliceryna. Po 100 godzinach jest on również jeszcze miękki; po dalszych 20 godzinach staje się twardy.

Podobne opóźnienie polimeryzacji można uzyskać zapomocą wodorotlenku potasu, metalicznego sodu, potasu, wapnia i w mniejszym stopniu zapomocą węglanów metali potasowcowych i węglanów metali wapniowcowych oraz tlenków metali wapniowcowych. Również miedź i jej sole, a zwłaszcza rozpuszczalne w olejach, jak np. stearynian lub olejan miedzi, wywołują podobne opóźnienie polimeryzacji.

Przykład IV. 30 części winylokarbazolu rozpuszcza się w 150 częściach lodowatego kwasu octowego. W temperaturze 20°C przy dobrym mieszaniu wkrapla się roztwór 0,1 części stężonego kwasu siar-

kowego w 5 częściach lodowatego kwasu octowego. Przy nieznacznym wzroście temperatury strąca się przytem delikatny biały proszek, który odfiltrowuje się i przemycwa wodą. W ten sposób otrzymuje się produkt polimeryzacji o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, który topi się, tworząc przezroczystą ciecz w temperaturze 190°C. Rozpuszcza się ona, zwłaszcza na ciepło, jeszcze zupełnie wyraźnie w benzynie lub lodowatym kwasie octowym.

Zależnie od warunków polimeryzacji, np. przy użyciu innych kwasów mineralnych niż kwas siarkowy, jak np. przy użyciu kwasu solnego, otrzymuje się odpowiednie polimery o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, poczynając od dwumerów, które topią się w temperaturze od 120 — 130°C, aż do produktów o temperaturze topnienia 180° — 200°C, zawierających polimery o około 3 do 4 cząsteczek spolimeryzowanych monomerów. Produkty polimeryzacji o mniejszym ciężarze cząsteczkowym ulegają szczególnie łatwo przemianom chemicznym, np. chlorowaniu, nitrowaniu, sulfonowaniu, lub też mogą znaleźć zastosowanie jako środki zmiękczające, dodawane do wysokospolimeryzowanych wielowinylokarbazoli.

Przykład V. Stopiony winylokarbazol traktuje się niewielką ilością chlorowodoru, rozcieńczonego azotem. Następuje bardzo energiczna polimeryzacja przy jednoczesnym silnym ogrzaniu, wskutek czego należy masę reakcyjną chłodzić tak, aby temperatura nie przekroczyła 140°C, w przeciwnym razie spolimeryzowana masa żółknie i zawiera pęcherzyki.

Polimeryzację można przyspieszyć w podobny sposób przez działanie fluorku boru, chlorowca, chlorowodoru, kwasu siarkowego lub dwutlenku siarki.

Przykład VI. Winylokarbazol przekrystalizowuje się z metanolu; gdy jest on jeszcze nieco wilgotny dzięki pozostałościom metanolu ogrzewa się go w ciągu 20

godzin w temperaturze 80°C, a następnie po 10 godzin w temperaturze 100°C i 120°C. Otrzymuje się całkowicie przezroczystą twardą masę.

Przykład VII. 100 części winylokarbazolu rozpuszcza się w 200 częściach benzenu i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 100 godzin. Przez wytrącenie alkoholem metylowym otrzymuje się mialki proszek, którego roztwór w toluolu tworzy przy odlewaniu przezroczystą jak szkło bezbarwną błonę.

Przykład VIII. 100 części winylokarbazolu rozpuszcza się w 150 częściach toluenu i polimeryzuje w temperaturze 40°C, wprowadzając nieco gazowego chlorowodoru. Po 24 godzinach otrzymuje się przez wytrącenie alkoholem mialki biały proszek z dobrą wydajnością.

Przykład IX. 100 części winylokarbazolu rozpuszcza się w 200 częściach mieszaniny jednakowych ilości toluenu i ksylenu. W temperaturze 10°C wprowadza się nieco gazowego fluorku boru ze strumieniem azotu, dobrze mieszając masę aż do chwili, w której nastąpi wzrost temperatury. Podczas pierwszej gwałtownej reakcji stosuje się silne chłodzenie, poczem dodaje się powtórnie nieco fluorku boru i powtarza ten zabieg jeszcze kilka razy w temperaturze 10°C. Po 20 godzinach reakcja jest zakończona.

Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się masę przezroczystą jak szkło, którą oczyszcza się przez sproszkowanie i przemycie metanolem.

Zamiast fluorku można stosować np. jego związku przyłączenia eteru dwubutyłowego.

Otrzymany w ten sposób wielowinylokarbazol o liczbie Martens'a 195°C rozpuszcza się w mieszaninie toluenu i ksylenu, zadaje 5%-ami fosforanu trójkrezyłowego i odlewa w postaci błony. Takie błony i arkusze wytrzymują bez zmiany kształtu

traktowanie wrzącą wodą. Są one przezroczyste jak szkło i dzięki odporności na działanie wody i ciepła można je stosować jako materiał izolacyjny, który może być poddany najsilniejszemu działaniu elektrycznemu i cieplnemu. Mechaniczne właściwości błon można polepszyć przez wyciąganie w stanie plastycznym i studzenie.

Przykład X. 100 części winylokarbazolu emulguje się zapomocą 2 części butylonaftalenosulfonianu sodowego, 1 części oleju tureckiego i 500 części wody z dodatkiem kilku kropli 30%-owego amonjaku. Ogrzewa się, mieszając w temperaturze 95 — 98°C, i dodaje wolno 3 części 30%-owego nadtlenu wodoru. Należy przytem uważać, aby roztwór był stale słabo alkaliczny, co można skutecznie, dodając nieco amonjaku.

Po 30 godzinach koaguluje się zapomocą niewielkiej ilości kwasu. Produkt polimeryzacji ługuje się metanolem w celu uwolnienia go od zawartych w nim niewielkich ilości karbazolu.

Przykład XI. 80 części monomerycznego winylokarbazolu rozpuszcza się razem z 20 częściami monomerycznego winylofenyloglykolu w 150 częściach benzenu. Polimeryzację pobudza się przez wprowadzenie niewielkiej ilości fluorku boru. Temperaturę utrzymuje się w granicach 20—25°C przez dobre mieszanie i chłodzenie. Po 48 godzinach roztwór staje się bardzo ciągliwy. Strąca się go wówczas metanolem i otrzymuje się mialki biały proszek, który po sprasowaniu lub odlaniu z roztworu w postaci błony wykazuje doskonałą sprężystość.

Przykład XII. Roztwór 100 części winylokarbazolu w 200 częściach tróchloroetyleny wlewa się powoli w temperaturze —15°C i pod ciśnieniem 25 mm do zamkniętego naczynia. Jednocześnie dodaje się kilka kropli mniej więcej 1%-owego roztworu podwójnego związku eteru dwubutyłowego i fluorku boru w tróchloro-

etylenie. Przy dobrym działaniu chłodnicy zwrotnej i regulowaniu dopływu utrzymuje się temperaturę w naczyniu nie wyżej niż -10°C . Polimeryzację można przyspieszyć w danym przypadku przez dodanie dalszych kilku kropli roztworu fluorku boru. Prawie po godzinie zadaje się zawartość naczynia metanolem i otrzymuje w ten sposób czysto biały produkt polimeryzacji.

Polimeryzacja przebiega jeszcze lepiej, gdy do roztworu winylokarbazolu doda się odrazu niewielką ilość roztworu wymienionego związku podwójnego. W ten sposób otrzymuje się produkty polimeryzacji, wyróżniające się szczególnie cennymi właściwościami, a przede wszystkim dużą wytrzymałością na działanie ciepła.

Przy użyciu większych ilości katalizatora lub przy prowadzeniu polimeryzacji w wyższej temperaturze otrzymuje się produkty, nierozpuszczalne w aromatycznych węglowodorach, a tylko pęczniejące w nich.

W ten sposób otrzymany produkt polimeryzacji można stłaczać w temperaturze 270°C i pod ciśnieniem 300 kg/cm^2 , otrzymując wówczas kształtki o liczbie Martens'a 210°C . Materiał ten nadaje się doskonale do wyrobu części izolacyjnych, łącznikowych, podstaw do lamp, a następnie do wszelkiego rodzaju przedmiotów użytkowych, wystawianych na silne działanie ciepła.

Przykład XIII. Mieszaninę 100 części winylokarbazolu, 200 części wody, 5 części nadtlenu sodu i 10 części wodorotlenku sodu ogrzewa się w naczyniu, wytrzymałym na ciśnienie, w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°C . Otrzymałą masę rozdrabnia się i przemywa wodą. Jest ona twarda, bardzo ciągliwa i daje się doskonale formować przez odlewanie natryskowe lub prasowanie. Można jej również używać jako dodatku do lakierów. Z węglowodorami aromatycznymi i chlorowcowa-

nemi tworzy ona gęste roztwory i daje po przeróbce przezroczyste jak szkło, bezbarwne błony.

Zamiast nadtlenu sodu można również stosować np. nadtlenek baru lub nadtlenek wodoru. Następnie zamiast wodorotlenku sodu można stosować inne związki o działaniu alkalicznym, np. wodorotlenek potasu, następnie tlenki, węglany, octany, fosforany lub mrówczany metali potasowych i metali wapniowcowych. W każdym razie należy uważać, aby roztwór był stale wyraźnie zasadowy. Można również używać amoniaku i zasad organicznych, np. aniliny, pirydyny lub piperydyny, lecz w tym przypadku należy naogół dodać większą ilość przyspieszacza.

W zależności od pożądanego stopnia czystości gotowy i rozdrobniony produkt polimeryzacji należy uwolnić przez przemycanie od zawartych w nim zasad i przyspieszacza.

Przykład XIV. Mieszaninę 700 części winylokarbazolu, 100 części wody, 4 części nadtlenu benzoylu i 20 części wodorotlenku potasu ogrzewa się w obrotowym naczyniu, wytrzymałym na ciśnienie, w ciągu 5 godzin w temperaturze 170°C , po czym tę temperaturę utrzymuje się jeszcze w ciągu 15 godzin. Rozdrobniony i przemity wodą produkt polimeryzacji łąguje się metanolem w celu usunięcia niewielkich ilości niezmienionego winylokarbazolu. W ten sposób otrzymuje się biały miękki proszek, dający się doskonale przerabiać jako masa termoplastyczna.

Ilość wodnej warstwy oraz ilość użytych zasad można zmieniać w szerokich granicach, przyczem należy uwzględnić treść opisu przykładu XIII.

Zamiast nadtlenu sodu można zastosować jako przyspieszacz również tlen, ozon lub inne środki, wydzielające tlen.

Przykład XV. Mieszaninę 500 części winylokarbazolu, 1 000 części wody, 100 części nadsiarczanu sodu i 5 części wodo-

rotlenku sodu ogrzewa się w naczyniu, wytrzymałem na ciśnienie, mieszając, w temperaturze 150°C, w ciągu 20 godzin. Otrzymany przytem twardy i bardzo ciągliwy produkt polimeryzacji miele się i przemawia. Jest to biały mialki proszek, który daje się dobrze przerabiać, zwłaszcza na ciepło, np. przez prasowanie lub natryskiwanie.

Zamiast nadsiarczanu sodu można stosować inne nadsiarczany lub inne środki utleniające, np. nadborany, chromiany, chlorany, nadchlorany lub azotany, o ile nie działają one w warunkach doświadczenia zbyt silnie utleniająco na winylokarbazol, jak to ma miejsce np. w przypadku nadmanganianów.

Przykład XVI. Mieszaninę 100 części winylokarbazolu, 10 części nadboranu sodu, 20 części wodorotlenku sodu i 50 części wody ogrzewa się, energicznie mieszając, w naczyniu, wytrzymałem na ciśnienie, w temperaturze 90°C, a następnie powoli dalej w temperaturze 165°C. Po 15 godzinach polimeryzacja jest zakończona. Po przemyciu wodą i metanolem otrzymuje się wielowinylokarbazol, który, zwłaszcza na ciepło, daje się doskonale natryskiwać, odlewać lub stłaczać.

Właściwości produktów polimeryzacji można zmieniać w znacznym stopniu, ustalając odpowiednio inny czas trwania i temperaturę ogrzewania. Naogół stosuje się temperatury pomiędzy 50°C i najwyżej 250°C, gdyż w innym przypadku następuje rozkład winylokarbazolu. Najkorzystniejsze są temperatury pomiędzy 80° i 200°C. Jednocześnie przez dodanie środka zmiekczonego, np. fosforanu trójkrezyłowego, wielobenzylonaftalenu, chlorowanego wielordzeniowego węglowodoru aromatycznego (np. chlorowanych związków naftalenu, dwufenylu lub acenaftenu), można zmieniać w znacznym stopniu właściwości termoplastyczne produktów polimeryzacji.

Przykład XVII. Mieszaninę 100 części

winylokarbazolu, 250 części wody, 5 części chromianu potasu i 7 części wodorotlenku potasu ogrzewa się w ciągu 15 godzin w temperaturze 150°C. Otrzymany przytem produkt jest bardzo wysoko spolimeryzowany i daje się doskonale przerabiać, zwłaszcza na ciepło.

Według tego sposobu można również otrzymywać mieszane produkty polimeryzacji ze styrolem lub innymi związkami polimeryzującymi się.

Przykład XVIII. Mieszaninę 100 części winylokarbazolu, 200 części wody, 100 części chromianu sodu, 5 części nadtlenu sodu i 20 części wodorotlenku sodu ogrzewa się, mieszając, w naczyniu, wytrzymałem na ciśnienie, w ciągu 10 godzin w temperaturze 120°C i dalsze 15 godzin w temperaturze 160°C. Otrzymany produkt polimeryzacji po przemyciu wodą i metanolem stanowi czysto biały proszek, który można formować sposobem natryskowym lub przez stłaczanie, wytwarzając bardzo twarde i mocne przedmioty.

Produkty polimeryzacji winylokarbazolu, otrzymane według przykładów XIII — XVIII, po wylugowaniu z nich niżej spolimeryzowanych składników, np. zapomocą metanolu, posiadają wytrzymałość na działanie ciepła mniej więcej 190°C według Martens'a. Przez dodanie mniej więcej 2% chlorowanego dwufenylu można polepszyć ich płynność. Kształtki, otrzymane sposobem odlewania natryskowego w temperaturze 210°C, posiadają wytrzymałość na działanie ciepła według Martens'a mniej więcej 135°C i wykazują doskonałe właściwości elektryczne. Ten materiał nadaje się również do natryskiwania na części metalowe, części szpul, do powlekania kabli, przyczem można z niego otrzymywać kształtki, odpowiadające wymaganiom pod względem wytrzymałości na działanie ciepła i właściwości izolacyjnych.

Przez uplastycznienie produktu polimeryzacji, otrzymanego sposobem, opisanym

w przykładach XIII — XVIII, mianowicie przez dodanie 5% wosku carnauba wytwarza się materiał, który w temperaturze 210°C może być sprasowany zapomocą prasy wrzecionowej na rury. Przez wyciąganie i studzenie w stanie wyciągniętym nadaje się rurom znaczną wytrzymałość mechaniczną. Rury te są również w znacznym stopniu niewrażliwe na działanie chemiczne, np. na gotowanie z rozcieńczonymi kwasami lub ługami.

Przykład XIX. 90 części winylokarbazolu stapia się z 10 częściami benzenu oraz polimeryzuje z 250 częściami wody, 15 częściami chromianu sodu i 15 częściami wodorotlenku sodu w ciągu 72 godzin w autoklawie z mieszadłem pod ciśnieniem i pod chłodnicą zwrotną, podnosząc powoli temperaturę od 100 do 160°C. Sproszkowany produkt polimeryzacji, uwolniony od lotnych składników przez odgazowanie w próżni, stłacza się w temperaturze 180°C pod ciśnieniem około 150 kg/cm². W ten sposób otrzymane kształtki, np. guziki, ozdoby lub kubki, wytrzymują traktowanie wrzącą wodą, dzięki znacznej wytrzymałości na działanie ciepła, wynoszącej 135°C według Martens'a.

Dodatek benzenu ma na celu ujednorodnienie produktu polimeryzacji. Produkt polimeryzacji, otrzymany bez dodatku benzenu, można również poddać następnie pęcznieniu w benzenie i ujednorodnić np. przez walcowanie.

W ten sposób otrzymuje się plastyczną masę w rodzaju kauczuku z wielowinylokarbazolu, otrzymanego bez dodawania benzenu, przez uplastycznienie równą ilością chlorowanego dwufenyłu i połową ilości benzenu. Jeżeli ten materiał walcuje się w temperaturze 100°C tak długo, aż cały benzen odparuje, wówczas powstaje plastyczna, bardzo wytrzymała na rozrywanie i

gniecenie skóra, którą można dalej przerabiać w zwykły sposób tak, jak sztuczną skórę i ceratę.

Przykład XX. 100 części winylokarbazolu ogrzewa się z roztworem 15 części chromianu sodu, 10 części wodorotlenku sodu i 125 części chlorku wapnia w 250 częściach wody w autoklawie z mieszadłem w ciągu 60 godzin w temperaturze 100 — 130°C. Otrzymany produkt polimeryzacji ma postać drobnoziarnistą i daje się szczególnie łatwo przerabiać.

Zamiast chlorku wapnia można stosować inne sole obojętne, jak np. sól kuchenną, sól glauberską lub podobne sole.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania związków wielowinylowych, znamienny tem, że polimeryzuje się *N*-winylokarbazol lub jego homologi same, jako takie, albo w roztworze, lub też w emulsji, jednak w nieobecności rozcieńczonych kwasów lub bezwodnych kwasów mineralnych i w obecności znaczniejszych ilości związków, zawierających grupy wodorotlenowej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że polimeryzację przeprowadza się w podwyższonej temperaturze.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że dodaje się środków, regulujących przebieg polimeryzacji.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że polimeryzuje się w obecności innych związków, dających się polimerizować lub spolimerizowanych.

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