

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29772

Kl. ~~39 b~~, 4/02

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

39b⁴, 17/00
C 08f, 17/00

Sposób wytwarzania mas sztucznych

Zgłoszono 7 października 1938

Udzielono 6 maja 1941

Pierwszeństwo: 9 października 1937 (Niemcy)

Produkty polimeryzacji nienasyconych związków organicznych posiadają w ogóle niski punkt mięknienia. Niektóre produkty polimeryzacji, zawierające azot, posiadają wprawdzie wyższe punkty mięknienia, są one jednak jeszcze zbyt niskie w wielu przypadkach stosowania tych produktów polimeryzacji; poza tym produkty te są zbyt kruche, a często otrzymuje się je w postaci, która nie pozwala na wytwarzanie bezbarwnych przezroczystych błon, nici, płyt itd.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania mas sztucznych o bardzo dużej odporności na działanie ciepła, wybitnej elastyczności i zupełnie bezbarwnych, z których można wytwarzać bardzo elastyczne, zupełnie przezroczyste błony, pły-

ty, nici itd. Masy sztuczne tego rodzaju otrzymuje się przez mieszaną polimeryzację cyklicznych imidów nienasyconych kwasów dwukarbonowych lub pochodnych *N* - alkylowych lub *N* - cykloalkylowych tych imidów ze zdolnymi do polimeryzacji związkami, zawierającymi grupę $>C=CH_2$. Nienasyconymi kwasami dwukarbonowymi, które są zdolne do tworzenia mieszanych produktów polimeryzacji z innymi nienasyconymi zdolnymi do polimeryzacji związkami i które są równocześnie zdolne do tworzenia związków imidowych, są między innymi kwas maleinowy i jego produkty podstawienia, jak np. kwasy chlorowcomaleinowe, kwas cytrakonowy, dwumetylomaleinowy, fenylomaleinowy itd., kwas itakonowy i jego produkty

podstawienia albo jego pochodne, jak np. kwas metyloitakonowy, jak również kwas winylobursztynowy, kwas glutokonowy, które w postaci ich dwustrów mogą być przeprowadzane w związki imidowe lub alkyloimidowe. Azot imidów tych może być podstawiony grupą metylową, etylową, propylową, *n* - butylową, izobutylową, cykloheksylową lub metylocykloheksylową. Te podstawione imidy można otrzymywać znanymi sposobami lub za pomocą reakcji między bezwodnikami wymienionych kwasów i aminami otrzymując jednoamidy tych kwasów dwukarbonowych i następnie odszczepiając wodę.

Jako związki, dające się polimeryzować i zawierające grupę $>C = CH_2$, można dla przykładu wymienić: chlorek winylowy, estry winylowe organicznych kwasów karbonowych, jak np. mrówczan, octan, propionan, maślan, heksan, butoksyoctan winylowy, styrol, eter winylometylowy, winylooktodecylowy, winyloetylowy, winylobutylowy, keton winylometylowy, estry kwasu akrylowego, np. ester metylowy, etylowy lub butylowy.

Z korzyścią stosuje się mniej więcej jeden mol imidu na mniej więcej jeden mol drugiego, zdolnego do polimeryzacji składnika. Polimeryzację można przeprowadzać w obecności zwykłych katalizatorów, jak np. nadtlenu wodoru, nadtlenu benzoylu lub olejlu, jak również w obecności nadsiarczanu potasowego. Polimeryzację można przeprowadzać w obecności rozpuszczalników, w postaci emulsji, np. w środowiskach wodnych, jak również bez rozpuszczalników lub środków rozcieńczających.

Niezwykłą właściwością otrzymywanych produktów mieszanej polimeryzacji jest to, że mimo bardzo dużej odporności na działanie ciepła są one stosunkowo dobrze rozpuszczalne, to jest rozpuszczają się jeszcze dość łatwo np. w węglowodorach chlorowanych; właściwości tej nie posia-

dają produkty polimeryzacji, wykazujące choćby tylko w przybliżeniu tę samą odporność na działanie ciepła, jak np. chlorek wielowinylowy, nitryl kwasu wieloakrylowego, wielowinylokarbazol.

Przykład I. 55 części wagowych *N* - metyloimidu kwasu maleinowego miesza się z 45 częściami wagowymi octanu winylowego i 0,5 części wagowych nadtlenu benzoylowego, dodaje do tej mieszaniny 200 części wagowych chlorku metylenowego i powstały roztwór ogrzewa się mieszając w ciągu 5 — 7 godzin z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej. Po ukończonej polimeryzacji z powstałego syropu usuwa się rozpuszczalnik przez odparowywanie lub przez odpędzanie za pomocą pary wodnej w celu uzyskania stałej masy sztucznej albo też z syropu tego można bezpośrednio wytwarzać błony przez rozlewanie. Otrzymana masa sztuczna po odpędzeniu za pomocą pary wodnej i po suszeniu stanowi białawy proszek, który w większości rozpuszczalników jest nierozpuszczalny. Jest on o mniej więcej 100° odporniejszy na działanie ciepła niż octan wielowinylowy i mimo jego stosunkowo małej rozpuszczalności i dużej odporności na działanie ciepła daje się dobrze kształtować.

Przykład II. 60 części wagowych *N* - butyloimidu kwasu chloromaleinowego ogrzewa się mieszając, z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej, z 45 częściami wagowymi eteru winyloetylowego i jedną częścią wagową nadtlenu benzoylowego w 200 częściach wagowych chlorku metylenowego. Powstały produkt obrabia się tak, jak podano w przykładzie I.

Przykład III. 50 części wagowych *N* - metyloimidu kwasu cytrakonowego, 25 części wagowych ketonu winylometylowego i 0,7 części wagowych nadtlenu benzoylowego ogrzewa się mieszając, z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej, w 200 częściach wagowych 2%-owego roztworu soli

sodowej kwasu wieloakrylowego. Po upływie kilku godzin powstaje emulsja, z której można strącić produkt polimeryzacji w sposób znany za pomocą środków koagulujących. Po przemywaniu i suszeniu otrzymuje się biały trudnorozpuszczalny proszek, dający się natomiast bardzo dobrze kształtować w rozpuszczalnikach organicznych przy stosowaniu dość wysokich temperatur.

Przykład IV. 27 części wagowych *N* - metyloimidu kwasu maleinowego miesza się przez 8 godzin w temperaturze 60° — 65°C z 46 częściami wagowymi octanu butoksywinyloвого i 0,5 części wagowych nadtlenu benzoyłowego w 200 częściach wagowych chlorku metylenowego. Po ukończonej polimeryzacji wlewa się mieszając masę reakcyjną do metanolu, przez co strąca się produkt polimeryzacji. Otrzymany w ten sposób biały proszek rozpuszcza się w chlorowanych węglowodorach, alkoholach i estrach.

Przykład V. 166 części wagowych *N* - metyloimidu kwasu maleinowego ogrzewa się w autoklawie, zaopatrzonym w mieszadło, przez 8 godzin w temperaturze 90°C z 100 częściami wagowymi eteru winylometylowego i jedną częśćią wagową nadtlenu benzoyłowego w 600 częściach wagowych chlorku metylenowego. Dalszą przeróbką odbywa się w sposób podany powyżej. Otrzymany produkt mieszanej polimeryzacji odznacza się dużą odpornością na działanie ciepła.

Przykład VI. 65 części wagowych chlorku winylowego ogrzewa się w autoklawie, zaopatrzonym w mieszadło, przez 8 godzin w temperaturze 60° — 70°C z 110 częściami wagowymi *N* - metyloimidu kwasu maleinowego, 0,3 części wagowych nadtlenu benzoyłowego i 40 częściami wagowymi chlorku metylenowego. Dalsza przeróbką odbywa się w sposób opisany powyżej. Otrzymany produkt mieszanej polimeryzacji rozpuszcza się bardzo

trudno w węglowodorach, alkoholach i estrach, rozpuszcza się natomiast w węglowodorach chlorowanych.

Przykład VII. 450 części wagowych *N* - metyloimidu kwasu maleinowego ogrzewa się przez 5 godzin w temperaturze 45° — 50°C z 425 częściami wagowymi styrolu, jedną częśćią nadtlenu benzoyłowego i 1500 częściami wagowymi chlorku metylenowego. Niekiedy jest przy tym korzystne ponowne rozcieńczanie powstającego, bardzo lepkiego roztworu za pomocą 750 części wagowych chlorku metylenowego. Dalsza przeróbką odbywa się w sposób podany powyżej. Otrzymany produkt mieszanej polimeryzacji odznacza się nadzwyczajną odpornością na działanie ciepła i bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi.

Przykład VIII. 31 części wagowych *N* - etyloimidu kwasu maleinowego ogrzewa się przez 6 godzin w temperaturze 50° — 55°C z 30 częściami wagowymi octanu winylowego, 0,5 części wagowych nadtlenu benzoyłowego i 70 częściami wagowymi chlorku metylenowego. Powstały roztwór o dużej lepkości przerabia się dalej w sposób podany powyżej. Stosując zamiast octanu winylowego 28 części wagowych styrolu otrzymuje się produkt mieszanej polimeryzacji o bardzo dużej odporności na działanie ciepła i bardzo dobrych właściwościach mechanicznych.

Przykład IX. 36 części wagowych *N* - cykloheksyloimidu kwasu maleinowego ogrzewa się w ciągu 6 godzin w temperaturze 50° — 55°C z 22 częściami wagowymi styrolu, 0,2 części wagowych nadtlenu benzoyłowego i 50 częściami wagowymi chlorku metylenowego. Powstały produkt mieszanej polimeryzacji rozpuszcza się dobrze w węglowodorach chlorowanych i daje błony elastyczne. Stosując zamiast styrolu 30 części wagowe winyloвого estru kwasu izoheksylowego otrzymuje się pro-

dukt mieszanej polimeryzacji o tej samej dobrej odporności na działanie ciepła.

Przykład X. 36 części wagowych *N* - cykloheksyloimidu kwasu maleinowego, 20 części wagowych eteru winylbutylowego i 0,1 części wagowych nadtlenu benzoylowego ogrzewa się przez 6 godzin w temperaturze 60°C z 10 częściami wagowymi chlorku metylenowego. Otrzymany produkt mieszanej polimeryzacji przerabia się dalej w sposób zwykły. Zamiast eteru winylbutylowego można stosować też 20 części wagowych octanu winylowego.

Przykład XI. 55 części wagowych *N* - metyloimidu kwasu maleinowego, 50 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego i 105 części wagowych styrolu ogrzewa się przez 8 godzin w temperaturze 60°C z 0,5 części wagowych nadtlenu benzoylowego i 350 częściami wagowymi chlorku metylenowego. Produkt mieszanej polimeryzacji, otrzymany po zwykłej dalszej przeróbce, odznacza się dużą odpornością na działanie ciepła.

Przykład XII. 28 części wagowych *N* - metyloimidu kwasu maleinowego, 24,5 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego i 148 części wagowych eteru okta-decyłowinyloвого ogrzewa się przez 8 godzin w temperaturze 50° — 55°C z 0,1 części wagowych nadtlenu benzoylowego i 200 częściami wagowymi chlorku metylenowego. Powstały produkt mieszanej polimeryzacji posiada bardzo dobre właściwości mechaniczne i dużą odporność na działanie ciepła.

Przykład XIII. 90 części wagowych *N* - cykloheksyloimidu kwasu maleinowego ogrzewa się przez 7 godzin w temperaturze 55° — 60°C z 60 częściami wagowymi estru butylowego kwasu akrylowego i 0,5 części wagowych nadtlenu benzoylowego w 300 częściach wagowych chlorku metylenowego. Powstały roztwór o dużej lepkości przerabia się dalej w sposób podany powyżej. Otrzymany w ten sposób

produkt mieszanej polimeryzacji odznacza się bardzo dobrą odpornością na działanie ciepła.

Przykład XIV. Do roztworu, zawierającego 120 części wagowych wody, 1,2 części wagowych produktu kondensacji do-decylenu i kwasu siarkowego oraz 0,3 części wagowych 30%-owego nadtlenu wodoru, dodaje się mieszając dobrze 56 części wagowych *N* - metyloimidu kwasu maleinowego i 65 części wagowych estru butylowego kwasu akrylowego. Po 4-godzin-nym ogrzewaniu w temperaturze 70° — 75°C otrzymuje się rzadką białą emulsję, z której produkt mieszanej polimeryzacji otrzymać można w postaci białego proszku przez dodanie elektrolitu.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób wytwarzania mas sztucznych, znamieny tym, że cykliczne imidy olefinowych kwasów dwukarbonowych lub pochodne tych imidów, w których wodór imidu jest podstawiony, poddaje się wspólnej polimeryzacji ze związkami zdolnymi do polimeryzacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że mieszanej polimeryzacji poddaje się mniej więcej równoważnikowe ilości obu składników.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako imidy kwasów dwukarbonowych stosuje się imid kwasu maleinowego lub jego pochodne *N* - alkiłowe albo *N* - cykloalkylowe.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako drugi składnik stosuje się zdolne do polimeryzacji związki, zawierające grupę $>C = CH_2$.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy