

URZĄD PATENTOWY



C 08 f 29/34

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

396 4 29/34

Nr 26704.

Kl. 39 b, 22.

MKP C 08 f, 29/34

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

**Sposób wytwarzania mas plastycznych.**

Zgłoszono 12 grudnia 1936 r.

Udzielono 27 maja 1938 r.

Pierwszeństwo: 20 grudnia 1935 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że rozpuszczalne w wodzie polimeryczne kwasy karbonowe w ogóle są w stanie tworzyć z rozpuszczalnymi w wodzie substancjami białkowymi nierozpuszczalne produkty reakcji. Reakcja przebiega bardzo gładko i ilościowo nawet przy zmianie stosunków ilościowych w dość szerokich granicach. Do przemiany tej można stosować najrozmaitsze substancje białkowe, jak żelatynę, białko kurze, kazeinę i inne. Możliwość uczynienia białka nierozpuszczalnym posiada doniosłe znaczenie w technice. Dotychczas stosuje się najczęściej, np. do utwardzania błon z żelatyny, kazeiny i t. d., aldehyd mrówkowy, którego używanie wykazuje niedogodności,

np. nieprzyjemny zapach, lotność i wynikające z tego straty.

Zastosowanie polimerycznych kwasów karbonowych zamiast aldehydu mrówkowego lub innych aldehydów daje tę korzyść, że usuwa powyższe niedogodności. Przede wszystkim jednak sposób według wynalazku niniejszego posiada tę cenną zaletę, że właściwości otrzymywanego produktu końcowego można dowolnie zmieniać zależnie od rodzaju użytego polimerycznego kwasu karbonowego wobec tego, że można stosować dużą liczbę rozmaitych polimerycznych kwasów karbonowych. Do przemiany tej można używać np. mieszanych produktów polimeryzacji nienasyconych kwasów  $\alpha$  -  $\beta$  -

- dwukarbonowych, jak kwasu maleinowego i związków winylowych, zwłaszcza estrów winylowych, np. chlorku winylu, mrówczanu winylu, octanu winylu, etylowego eteru winylu, metylowego eteru winylu, jak również mieszanych produktów polimeryzacji o typie pokrewnym, to jest przy zastosowaniu innych olefinowych kwasów karbonowych, np. kwasów etylenowielokarbonowych, acetylenokarbonowych. Nadaje się również kwas wieloakrylowy, wielowinyloakrylowy oraz pochodne kwasu glikolowego, otrzymane przez reakcję potasowcowego związku alkoholu wielowinylowego z kwasem chlorooctowym.

Masy plastyczne, otrzymane za pomocą tej przemiany, wykazują zależnie od rodzaju zastosowanego ciała białkowego oraz zastosowanego kwasu wielokarbonowego właściwości najrozmaitsze. Wspólną cechą wszystkich tych mas plastycznych jest mniejsza lub większa elastyczność, przewyższająca w większości przypadków elastyczność mas plastycznych, otrzymywanych przy stosowaniu aldehydu mrówkowego; poza tym masy plastyczne, otrzymane sposobem według wynalazku niniejszego, są bezbarwne i nie rozpuszczają się w wodzie zimnej.

Stwierdzono również, że wymienione polimeryczne kwasy karbonowe posiadają działanie wiążące nie tylko względem ciał białkowych, lecz także względem innych rozpuszczalnych w wodzie związków o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. węglowodanów, jak np. dekstryny, etylobłonnika, oksyetylobłonnika, różnych gatunków gumy i alkoholu wielowinylowego. Pod wyrazem „związki o dużym ciężarze cząsteczkowym” należy rozumieć związki o ciężarze cząsteczkowym wynoszącym ponad 1 000. Wymieniona reakcja zachodzi również i z tymi substancjami. W wielu przypadkach powstają osady już przy mieszanii wodnych roztworów obu składników w temperaturze 0°C lub w temperaturze po-

kojowej; w niektórych przypadkach potrzebne jest ogrzewanie do najwyżej 100°C, w innych zaś przypadkach powstaje osad nierozpuszczalny dopiero po odparowaniu roztworu i ogrzaniu wytworzonej przy tym błony.

Produkty, otrzymane sposobem według wynalazku niniejszego, stanowią prawdopodobnie związki przyłączenia podobne do produktów z taniny i ciał białkowych. Stosunki ilościowe obu składników mogą wprawdzie wahać się w szerokich granicach, jednak korzystne jest stosowanie składników w takich ilościach, aby na jedną grupę karboksylową przypadała jedna grupa wodorotlenowa. Można także stosować  $\frac{1}{2}$  — 2-krotny nadmiar jednego ze składników. Wydzielanie produktów jest w wielu przypadkach bardzo łatwe, ponieważ nierozpuszczalne produkty wydzielają się w postaci, w której dają się łatwo oddzielić od wody. Wydzielanie można ułatwić przez strącanie organicznymi, rozpuszczalnymi w wodzie rozpuszczalnikami, jak również i przez wysolenie.

Sposób ten może znaleźć zastosowanie w technice do wytwarzania nierozpuszczalnych mas plastycznych, które można poddawać kształtowaniu podczas wytwarzania ich lub po nim i nadawać im postać nici, filmów, rur, płyt lub też skomplikowanych kształtowanych przedmiotów użytkowych.

Przykład I. 65 części wagowych mieszanego produktu polimeryzacji bezwodnika kwasu maleinowego i chlorku winylu (w cząsteczkowym stosunku składników) rozpuszcza się przez krótkie zagotowanie w 1 000 częściach wagowych wody i miesza w temperaturze zwykłej z 5%-owym roztworem 32 części wagowych albuminy w wodzie. Powstaje natychmiast początkowo śluzowaty osad, który staje się po jakimś czasie plastyczny; osad ten przemywa się i suszy w próżni w temperaturze 60°C. Otrzymana krucha masa bezbarwna zawiera jeszcze małą ilość chlorowca. Jest ona nie-

rozpuszczalna nie tylko w wodzie, lecz także we wszystkich rozpuszczalnikach, daje się jednak kształtować pod ciśnieniem w temperaturze 80° — 120°C.

Przykład II. 90 części wagowych mieszanego produktu polimeryzacji 1 mola bezwodnika kwasu maleinowego i 1 mola octanu winylowego miesza się w postaci 6%-owego roztworu wodnego z roztworem 50 części wagowych kazeiny w 1000 częściach wagowych wody. Powstaje natychmiast osad, którego ilość w razie ogrzewania szybko wzrasta. Skoro wszystko wydzieliło się z roztworu, przerabia się masę dalej według przykładu I. Również i w tym przypadku otrzymuje się masę plastyczną, dającą się kształtować.

Przykład III. Można też postępować w ten sposób, że kształtuje się najpierw kazeinę w sposób zwykły, a następnie wkłada przedmiot kształtowany do kąpieli, stanowiącej wodny roztwór polimerycznego kwasu karbonowego, np. kwasu wieloakrylowego. Po upływie kilku dni przedmiot kształtowany jest już utwardzony na wskroś.

Przykład IV. 40 części wagowych mieszanego produktu polimeryzacji 1 mola bezwodnika kwasu maleinowego i 1 mola chlorku winylowego miesza się w postaci 6%-owego wodnego roztworu wolnego kwasu chlorowcokarbonowego z 5%-owym wodnym roztworem 20 części wagowych tlenku wieloetylenowego w wodzie. Również i w tym przypadku wydziela się natychmiast bezbarwna masa bezpostaciowa. Również i ta masa zawiera jeszcze chlorowiec i rozpuszcza się w wodzie gorącej; z roztworu tego wydziela się znowu w zimnie zależnie od stężenia mniej lub więcej całkowicie.

Przykład V. Zadając otrzymany w poprzednim przykładzie roztwór polimerycznego kwasu chlorowcokarbonowego zamiast roztworem tlenku wieloetylenu roztworem alkoholu wielowinylowego o tym

samym stężeniu otrzymuje się również natychmiast żywcowaty osad podobny, jednak bardziej elastyczny, niż produkt, otrzymany według przykładu IV. Podczas gdy produkt, otrzymany według przykładu poprzedniego, wykazuje jeszcze stosunkowo dobrą rozpuszczalność w wodzie gorącej, produkt według niniejszego przykładu jest nierozpuszczalny w wodzie gorącej. Po gotowaniu przez pewien czas staje się produkt według tego przykładu zupełnie nierozpuszczalny. Ten mieszany produkt polimeryzacji stanowi po wysuszeniu białą, lepłą, kruchą masę, która jest nierozpuszczalna we wszystkich rozpuszczalnikach, zarówno organicznych, jak też wodnych i nawet w alkaliach ulega tylko nieznacznemu pęcznieniu. Masa ta daje się jednak zmiękczyć przez działanie ciepła, a przeto i kształtować; otrzymuje się więc produkt, który jest bardzo wartościowy dzięki temu, że można z niego kształtować przedmioty użytkowe, bardzo odporne na działanie mechaniczne i chemiczne.

Przykład VI. 5%-owy roztwór wodny 25 części wagowych metylobłonnika miesza się z 5%-owym wodnym roztworem produktu, otrzymanego przez zmydlenie mieszanego produktu polimeryzacji etylowego estru kwasu maleinowego i octanu winylowego (w stosunku cząsteczkowym 1:3). Otrzymuje się przezroczysty roztwór, który odparowuje się, przy czym pozostaje błona zupełnie odporna na działanie wody i rozpuszczalników.

Przykład VII. 95 części wagowych wolnego polimerycznego kwasu trójkarbonowego z mieszanego produktu polimeryzacji równocząsteczkowych części kwasu akrylowego i bezwodnika kwasu maleinowego rozpuszcza się w 20-krotnej ilości wody, a równocześnie rozpuszcza się 20 części wagowych metylowego eteru wielowinyłu w 10-krotnej ilości wody. Oba te roztwory ogrzewa się do mniej więcej 40° — 60°C i, mieszając silnie,

miesza się je razem. Powstaje natychmiast zmętnienie, a następnie osad śluzowaty, który staje się po dalszym ogrzewaniu plastyczny i twardszy. Po wydzieleniu i wysuszeniu osad ten stanowi rogowatą masę nierozpuszczalną, którą można kształtować. Można też postępować w ten sposób, że najpierw wytwarza się błonę z roztworu metylowego eteru wielowinylowego, a następnie błonę tę obrabia się roztworem polimerycznego kwasu trójkarbonowego dopóty, aż stanie się nierozpuszczalna w wodzie i innych rozpuszczalnikach.

Przykład VIII. 80 części wagowych mieszanego produktu polimeryzacji kwasu acetylenojednokarbonowego i chlorku winylowego rozpuszcza się na gorąco w 15-krotnej ilości wody; równocześnie wytwarza się roztwór etylowego eteru wielowinyłu o tej samej zawartości procentowej, a następnie miesza się oba roztwory razem według wskazówek przykładu VII. Przed

mieszaniem lub podczas mieszania można dodawać środków wypełniających, np. błonnika. Wydziela się masa śluzowata, która staje się potem ciągliwszą; masę tę wydziela się i suszy; nadaje się ona do wytwarzania przedmiotów kształtowanych przez prasowanie w temperaturze podwyższonej.

#### Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania mas plastycznych, znamienny tym, że na związki o dużym ciężarze cząsteczkowym, rozpuszczalne w wodzie, działa się rozpuszczalnymi w wodzie polimerycznymi kwasami karbonowymi.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.

