

URZĄD PATENTOWY

w WARSZAWIE

OPIIS PATENTOWY

Nr 30876

Kl. 39 b, 4/01

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M. 3964, 47/16

Sposób wytwarzania rozproszyn wysoce spolimeryzowanych związków organicznych

Zgłoszono 4 lipca 1939

Udzielono 25 sierpnia 1942

Pierwszeństwo: 4 lipca 1938 (Niemcy)

Wysoce spolimeryzowane związki organiczne stosuje się często w postaci ich wodnych rozproszyn, ponieważ rozproszynom tym można nadawać znacznie większe stężenia niż roztworom i dzięki temu można je łatwiej przerabiać.

W pewnych przypadkach można otrzymywać takie rozproszyny przez polimeryzację monomerów w emulsji wodnej. Inne ciała monomeryczne dają się jednak trudniej polimeryzować w emulsji wodnej albo też polimeryzowanie ich w obecności rozpuszczalników albo w bloku daje z jakiegokolwiek powodów określone korzyści.

Proponowano już, aby wysoce spolimeryzowane związki organiczne przeprowadzać w wodne rozproszyny przez rozpra-

szanie w wodzie roztworów tych związków i ewentualne usuwanie rozpuszczalnika. W przeprowadzaniu tych sposobów zachodzą często rozmaite trudności, ponieważ nawet mało procentowe roztwory, zwłaszcza w przypadku stosowania związków o wysokim stopniu spolimeryzowania, są prawie stałe i dają się z trudnością rozpraszać. Rozproszyny stanowią również przeważnie stałe pasty, które trudno przerabiać i z których rozpuszczalnik trudno jest usunąć. Często następuje przy tym nawet koagulacja, wskutek czego nie można otrzymać rozproszyn, dających się stosować w praktyce.

Stwierdzono obecnie, że z łatwością można otrzymywać wodne rozproszyny wy-

soce spolimeryzowanych związków organicznych, jeżeli ciekłe lub stałe roztwory tych związków rozprasza się w nierozpuszczalnych w wodzie rozpuszczalnikach organicznych w obecności małych ilości środka emulgującego i rozpuszczalnego w wodzie rozpuszczalnika organicznego, i ewentualnie znowu się usuwa rozpuszczalnik nierozpuszczalny w wodzie, jak również w razie potrzeby rozpuszczalnik rozpuszczalny w wodzie. Do roztworów można dodawać przy rozpraszaniu koloidów ochronnych, np. kleju, kazeiny, soli sodowej albo amonowej kwasu wieloakrylowego, alkoholu wielowinylowego albo rozpuszczalnych w wodzie produktów kondensacji mocznika z formaldehydem lub rozpuszczalnych w wodzie pochodnych celulozy.

Jako wysoce spolimeryzowane związki, które się szczególnie dobrze nadają do przeprowadzania sposobu niniejszego, można stosować np. wieloizobutylen, kauczuk naturalny lub sztuczny, eter wielowinyłowy i pochodne celulozy, np. benzylocelulozę.

Jako odpowiednie rozpuszczalniki rozpuszczalne w wodzie można stosować alkohole jedno lub wielowartościowe, ketony o mniejszej cząsteczce i etery cykliczne, np. dwuoksan.

Rozpuszczalnika rozpuszczalnego w wodzie można dodawać w rozmaitych okresach, to jest przed dodawaniem, podczas dodawania lub też po dodaniu wody do roztworu wysoce spolimeryzowanego związku organicznego w rozpuszczalniku nierozpuszczalnym w wodzie.

Wykonywanie sposobu w przypadku stosowania wieloizobutyleny można przeprowadzać jak następuje.

Wieloizobutylen rozpuszcza się w rozpuszczalniku nierozpuszczalnym w wodzie, np. w chlorobenzenie, czterochloru węgla, siarczku węgla, chloru metylenu, cykloheksanie, benzynie, benzenie, toluenie lub ksylenie, przy czym zależnie od stężenia

roztworów i od ciężaru cząsteczkowego wieloizobutyleny otrzymuje się roztwory ciekłe lub stałe. Rozpuszczanie można przyspieszyć przez wstrząsanie, ugniatanie lub walcowanie. Roztwór zadaje się następnie małą ilością środka emulgującego i wody lub też wodnym roztworem środka emulgującego, a następnie rozprowadza się ten roztwór wysoce spolimeryzowanego związku w wodzie, lub w roztworze środka emulgującego, przez intensywne mieszanie, np. w młynie koloidalnym, homogenizatorze, mieszarce turbinowej lub w podobnych urządzeniach, zapewniających znaczny stopień rozdrobnienia. Tworzą się przy tym rzadkie lub ciągliwe rozproszyny w rodzaju zawiesin wody w oleju.

Po dodaniu małych ilości rozpuszczalnika rozpuszczalnego w wodzie zawiesiny te stają się natychmiast rzadkie i ciekłe. Dodatek rozpuszczalnika rozpuszczalnego w wodzie znacznie przyspiesza, a w niektórych przypadkach w ogóle umożliwia tworzenie się trwałej rozproszyny. Fakt ten jest korzystny i o dużym znaczeniu z tego powodu, że długotrwałe traktowanie roztworów w urządzeniu emulgującym powoduje przejście roztworów wieloizobutylenowych w związki o mniejszej cząsteczce.

Rozpuszczalnik rozpuszczalny w wodzie zależnie od jego temperatury wrzenia można usunąć przez destylację razem z rozpuszczalnikiem nierozpuszczalnym w wodzie, można go jednak również pozostawić w rozproszynie. Rozpuszczalniki odzyskane można stosować bez oczyszczania do ponownego użytku.

Wodne rozproszyny, otrzymane w ten sposób, w razie potrzeby można zagęszczać do zawartości 50% lub więcej substancji suchej, np. przez destylację próżniową lub przez dodanie wysoce spolimeryzowanych materiałów rozpuszczalnych w wodzie, albo też przez odwirowywanie tak, jak się to stosuje do mleka kauczukowego. Można również ewentualnie stosować kilka z wy-

mienionych zabiegów jednocześnie lub jeden po drugim.

Aby uniknąć niepożądanego nagromadzenia się środka emulgującego lub kolidu ochronnego jednocześnie z wytwarzaniem rozproszyny, można oddestylowywać rozpuszczalnik w sposób ciągły i do rozproszyny, całkowicie lub częściowo uwolnionej od rozpuszczalnika, w sposób ciągły dodawać świeżego roztworu związku wysoce spolimeryzowanego i następnie rozpraszać go.

W przeciwieństwie do roztworów wodne rozproszyny, otrzymane w powyższy sposób, są rzadkie i dają się łatwo filtrować, dzięki czemu można łatwo usuwać z nich zanieczyszczenia mechaniczne. Można je dowolnie rozcieńczać, dodawać do nich materiałów wypełniających i barwników i mieszać z rozproszynami innych materiałów, np. asfaltu lub bitumów, jak również materiałów wysoce spolimeryzowanych, np. mleka kauczukowego i podobnych gum sztucznych. Mieszaniny mleka kauczukowego z wymienionymi rozproszynami można również wulkanizować.

Powyższe rozproszyny można stosować tak samo, jak inne znane rozproszyny związków wysoce spolimeryzowanych, np. do wytwarzania powłok, do nasycania, jako pasty do powlekania materiałów włókienniczych, np. do wytwarzania materiałów służących do przykrywania samochodów, do wytwarzania przedmiotów przeznaczonych do zanurzania, jako kleiwo i środek wiążący.

Przykład I. Roztwór 250 części wieloizobutyleny o ciężarze cząsteczkowym 200 000 w 4 750 częściach chlorobenzenu zadaje się 10 częściami estru trójetanolooaminojednoolejowego i 40 częściami gliceryny. Roztwór miesza się następnie w mieszalce turbinowej z 1 500 częściami 0,5%owego roztworu kazeiny. W ciągu kilku minut tworzy się z utworzonej najpierw pasty rzadka, ciekła rozproszyna. Po od-

pędzeniu chlorobenzenu za pomocą pary wodnej otrzymuje się 10 — 15%ową rozproszynę wolną od rozpuszczalnika, którą można zagęścić następnie w próżni, np. do zawartości 30% wieloizobutyleny.

W celu szybszego osiągnięcia rozpuszczenia się wieloizobutyleny w chlorobenzenie wieloizobutylen należy poddawać na walcach lub w ugniataczu spęcznianiu za pomocą małej ilości chlorobenzenu, a następnie po dodaniu wody i rozpuszczalnika rozpuszczalnego w wodzie mocno wstrząsać lub mieszać.

Zamiast chlorobenzenu można stosować w taki sam sposób czterochlorek węgla. Czterochlorek węgla oddestylowuje się z rozproszyny pod zwykłym ciśnieniem bez pary wodnej. Otrzymaną rozproszynę można następnie zagęścić w próżni aż do pożądanego stężenia, np. aż do uzyskania zawartości 50% wieloizobutyleny.

Zamiast 40 części gliceryny można również stosować 28 części alkoholu etylowego, 28 części acetonu lub 40 części dwuoksanu albo też mniejsze ilości tych rozpuszczalników.

Przykład II. 160 części wieloizobutyleny o ciężarze cząsteczkowym 150 000 rozpuszcza się w 3 840 częściach czterochloru węgla, zadaje 5 częściami olejanu sodu lub 8 częściami soli sodowej kwasu *n*-butylo- α -naftalenosulfonowego i po dodaniu małej ilości rozpuszczalnika rozpuszczalnego w wodzie rozprasza w wodzie w sposób opisany w przykładzie I.

W taki sam sposób można rozpraszać roztwór 800 części wieloizobutyleny o ciężarze cząsteczkowym 60 000 w 3 200 częściach czterochloru węgla, jak również roztwór wieloizobutyleny o jeszcze mniejszym ciężarze cząsteczkowym np. 15 000. Rozproszyny te pozostawiają po wyschnięciu lepłą błonę i nadają się zwłaszcza jako kleje.

Przykład III. 400 części eteru wieloizobutylenowego, którego wartość *K*

wynosi 100 — 105, rozpuszcza się w 3 600 częściach czterochlorku węgla i po dodaniu 1 000 części 0,5%-owego roztworu kazeiny, 12 części olejanu sodu i 24 części alkoholu etylowego lub metylowego przeprowadza się w mieszarce turbinowej w rzadką rozproszynę. Z rozproszyny tej usuwa się użyty czterochlorek węgla za pomocą destylacji pod zwykłym ciśnieniem. Rozproszynę, otrzymaną w ten sposób, można zagęścić aż do osiągnięcia 30 — 50% zawartości substancji stałej.

Przykład IV. 360 części kauczuku butadienowego, którego wartość K wynosi 85, otrzymanego przez polimeryzację za pomocą sodu, rozpuszcza się w 3 240 częściach czterochlorku węgla i po dodaniu 1 000 części 0,5%-owego roztworu kazeiny, 12 części olejanu albo linoleanu sodu lub amonu i 40 części alkoholu etylowego przerabia się w mieszarce turbinowej na rzadką rozproszynę. Po usunięciu czterochlorku węgla otrzymaną rozproszynę można zagęścić, aż do osiągnięcia zawartości 30% lub więcej substancji suchej.

W taki sam sposób można przeprowadzać w wodne rozproszyny również i produkty polimeryzacji butadienu o większym ciężarze cząsteczkowym, np. o wartości K wynoszącej 115.

Przykład V. 300 części benzylocelulozy rozpuszcza się w 2 700 częściach chloru metylenu lub chlorobenzenu i miesza w mieszarce turbinowej z 750 częściami 0,3%-owego roztworu kazeiny, 10 częściami olejanu sodu i 30 częściami acetonu. Z otrzymanej rozproszyny usuwa się główną ilość rozpuszczalnika przez destylację pod zwykłym ciśnieniem i następnie ewentualnie zagęszcza w próżni, aż do osiągnięcia zawartości 30% lub więcej substancji stałej.

Przykład VI. 150 części wieloizobuty-

lenu o ciężarze cząsteczkowym 200 000 rozpuszcza się w 3 700 częściach czterochlorku węgla i miesza w mieszarce turbinowej z 1 000 częściami wody, w której rozpuszczono 5,5 części olejanu sodu, i z roztworem 16,7 części wielostyrolu w 100 częściach czterochlorku węgla.

Po dodaniu 30 części alkoholu etylowego powstaje rzadka rozproszyna, z której usuwa się rozpuszczalnik w podwyższonej temperaturze i ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną w ten sposób rozproszynę wolną od rozpuszczalnika zagęszcza się do pożądanego stężenia, np. do zawartości 50% substancji stałej. Otrzymana rozproszyna po wylaniu i swobodnym odparowaniu albo po koagulacji i wysuszeniu na walcach daje zupełnie nielepkie błony.

Do zemulgowanego roztworu wieloizobutyleny można również dodawać odpowiednią ilość wielostyrolu w zemulgowanej postaci, jaką się otrzymuje bezpośrednio przy polimeryzacji w emulsji. W ten sposób otrzymuje się również zupełnie nielepkie błony.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania wodnych rozproszyn wysoce spolimeryzowanych związków organicznych, znamienny tym, że roztwory tych związków w rozpuszczalnikach organicznych, nierozpuszczalnych w wodzie, rozprasza się w wodzie w obecności małych ilości środka emulgującego i rozpuszczalnika organicznego, rozpuszczalnego w wodzie.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy