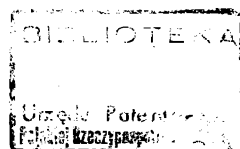


10 kwietnia 1931 r.

URZĄD PATENTOWY



C08d 13/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13102.

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

Kl. 39 b 4

39 b³ 13/00

Sposób wytwarzania nici, taśm, błon, filmów i tym podobnych wyrobów.

Zgłoszono 13 czerwca 1929 r.

Udzielono 21 lutego 1931 r.

Pierwszeństwo: 21 czerwca 1928 r. (Niemcy).

Znane są elastyczne błony, wytwarzane z pochodnych celulozy, np. nitrocelulozy, które służą do rozmaitych celów, a mianowicie jako filmy, jako materiał do opakowywania i t. d.

Okazało się, że można wyrabiać nici, taśmy, błony, filmy, płyty i t. d. bardzo giętkie i wytrzymałe, względnie niepalne i nieprzepuszczalne względem wody, używając jako produktu wyjściowego produktów polimeryzacji węglowodorów butadienowych, które się wulkanizuje, dopóki produkty te nie wykazują już typowej rozciągliwości kauczuku, względnie miękkiej gumy. Pod wyrażeniem produktów polimeryzacji węglowodorów butadienowych rozumie się niedające się destylować

polimery węglowodorów butadienowych, które rozpuszczają się w rozpuszczalnikach takich, jak benzol. Polimery te mogą posiadać małą, średnią lub dużą lepkość; często posiadają właściwość zatrzymywania rozpuszczalników i przez to stają się lepkie. Wulkanizowanie można wykonywać roztworem lub parą środków siarkujących, np. siarką, chlorkiem siarki, ro-dankiem siarki, polisiarczkiem, siarkowodorem i kwasem siarkawym, oraz innemi ciałami, oddającemi siarkę. Jeżeli środkiem siarkującym działa się energicznie, np. czas dłuższy lub w temperaturze podwyższonej albo w obecności środków przyspieszających i t. d., to nie otrzymuje się błonek gumowych o bardzo dużej rozcią-

gliwości, lecz produkty o przezroczystości szkła, które nie wykazują już więcej typowej dużej rozciągliwości kauczuku, względnie miękkiej gumy. W wyglądzie zewnętrznym są one bardzo podobne do znanych przezroczystych błon z celulozy lub pochodnych celulozy i posiadają tę zaletę, że mogą być myte i są mniej palne.

Sposób powyższy można przeprowadzać rozmaicie. Można np. starannie przesączony, uwolniony od kurzu i wszelkich innych zawiesin roztwór produktu polimeryzacji węglowodorów butadienowych rozpostrzeć na płytach szklanych, dać wyparować rozpuszczalnikom i pozostałość pozostawić czas dłuższy w atmosferze par chlorku siarki. Można także stosować dyszę przędzalniczą lub jakąkolwiek inną dyszę do wytłaczania nici, taśm lub węży, np. w prasie pasmowej, które następnie utwardza się, przeprowadzając przez pary lub roztwór chlorku siarki. Nici, błony, filmy, płyty i t. d. można wytwarzać, dodając innych ciał, zwłaszcza takich, jakie stosuje się przy wyrobie wulkanizowanego kauczuku, jak tłuszczów, kwasów tłuszczowych (kwas stearynowy), środków rozmiękczających, środków obciążających, barwników, nieorganicznych lub organicznych środków wypełniających, przyspieszających przedewszystkiem przyspieszających wulkanizację, środków zapobiegających utlenianiu i t. d.; w ten sposób można otrzymać błony lub filmy bezbarwne, przezroczyste jak szkło lub barwne, marmurkowe i t. d. Z powodu łatwości, z jaką można otrzymać produkty polimeryzacji węglowodorów butadienowych zupełnie bezbarwne, oraz z powodu łatwego zabarwiania i przerabiania ich, filmy w ten sposób otrzymane posiadają duży połysk i dają przy dodatku innych ciał najrozmaitsze efekty. Materiał ten nadaje się także do wytwarzania filmów kinematograficznych lub szyb, zastępujących szyby szklane. W ten sposób produkty polimeryzacji węglowodorów buta-

dienowych mogą mieć takie zastosowanie, którego dotychczas nie posiada kauczuk naturalny, ponieważ nie wyprodukowano z niego dotąd jeszcze materiałów o wytrzymałości błon lub filmów celulozowych.

Przykład I. Roztwór cykloheksanu, zawierający 27 procentów wagowych produktu polimeryzacji butadienu, wytworzonego działaniem sodu na butadien w obecności środków rozcieńczających, przesącza się starannie. Roztwór posiada wtedy lepkość wynoszącą około 3000, w stosunku do rozpuszczalnika. Zapomocą odpowiedniego przyrządu roztwór wylewa się w odpowiedniej ilości na płaski, szlifowany i dokładnie polerowany podkład, dostatecznie odporny na pary chlorku siarki, np. na płytę szklaną lub odpowiednią płytę metalową, i wysusza w strumieniu azotu lub kwasu węglowego przy mniej więcej 60°C. Wulkanizację przeprowadza się mieszaniną, złożoną z 400 części objętościowych chlorku siarki i 600 części objętościowych oleju parafinowego. Chlorek siarki przed zmieszaniem uwalnia się od szkodliwych produktów ubocznych zapomocą przepuszczania przezeń przez 5 godzin wilgotnego powietrza. W aparacie wulkanizacyjnym umieszcza się błonę bez dostępu powietrza w odstępnie 8 mm od powierzchni cieczy wulkanizującej. Przy grubości błony 0,07 mm i temperaturze wulkanizowania 30°C błona mniej więcej po 17 minutach nabiera właściwości podobnych do właściwości celuloidu. Otrzymaną błonę uwalnia się przez ogrzanie do 60—80° i przewietrzanie od nadmiaru par chlorku siarki, zdejmując zapomocą zwilżenia z podkładu, traktuje 5%-owym roztworem amoniaku, opłókuje i suszy. Czas a także i temperaturę w czasie procesu wulkanizowania można znacznie zmieniać, skutkiem czego otrzymuje się błony mniej lub więcej giętkie. Można także dodać do produktu wyjściowego przy wytwarzaniu błon środków rozmiękczających i środków obniżających palność.

Można też wytwarzać błony mieszane z produktów polimeryzacji i węglowodorów butadienu i kauczuku naturalnego, etylocelulozy, acetylocelulozy lub żywic. Przy wulkanizowaniu lub przed wulkanizowaniem można także dodać do produktu związków selenu. Opisany sposób można zamienić na sposób ciągły przez to, że jak wspomniano wyżej, wykonywa się wszystkie kolejne czynności na taśmie okrojonej. Przy wulkanizowaniu można także dodawać środki przyspieszające.

Przykład II. 60 części wagowych produktu polimeryzacji butadienu, wytworzonego w obecności sodu, po starannym uwolnieniu otrzymanego produktu od sodu, względnie jego związków, którego 1%-owy roztwór w benzolu posiada lepkość 3 razy większą od lepkości benzolu, rozpuszcza się w 100 częściach wagowych cykloheksanu. Roztwór ten uwalnia się przez dłuższe osadzanie lub przesączenie od stałych, nierozpuszczalnych domieszek i miesza następnie każde 100 części objętościowych tego roztworu ze 100 częściami objętościowymi krezolu i 100 częściami objętościowymi dekahydronaftalenu. Roztwór ten wylewa się następnie na czyste, poziomo umieszczone, płyty szklane. Otrzymaną po wyparowaniu roztworu $\frac{1}{10}$ mm-ową błonę poddaje się przy 70–80°C działaniu par mieszaniny chlorku siarki i małej ilości oleju parafinowego, dopóki błona nie nabierze właściwości gutaperki. Wymaga to mniej więcej około 9 minut czasu, jeżeli błonę umieścić blisko mieszaniny chlorku siarki.

Otrzymuje się błonę zupełnie przezroczystą, giętą i miękką, o właściwościach gutaperki, która nadaje się do rozmaitych celów, np. jako środek opatrunkowy lub do opakowywania przedmiotów wrażliwych na wilgoć.

Jeżeli czas działania mieszaniny chlorku siarki przedłużyć o 1 do 2 minut, wtedy otrzymuje się błonę względnie sztywniejszą

o właściwościach podobnych do właściwości celulozoidu. Błony takie posiadają zawartość siarki 12–20%, podczas gdy błony o właściwościach gutaperki zawierają mniej siarki, jednakże właściwości błon są zależne poza zawartością siarki, jeszcze w dużej mierze od rodzaju wyjściowego roztworu kauczuku, jego lepkości od dodatków i warunków pracy. Dla wytwarzania błon w większych rozmiarach posługiwać się można zwykłymi przyrządami, używanymi do wyrobu błon.

Przykład III. Roztwór cykloheksanu, zawierający 16% wagowych produktu polimeryzacji butadienu, przetłacza się przez dyszę przedziałniczą do pionowej rurki, tak długo i tak silnie ogrzewanej, że nie wychodząca na końcu rurki jest zupełnie sucha. Nie tę przeprowadza się przez drugą rurkę albo skrzynkę, w której znajdują się pary chlorku siarki i w których nie pozostaje aż do zwulkanizowania. Z otrzymanych nici można usunąć resztki zawartego w nich chlorku siarki przez ogrzewanie lub przez traktowanie kąpielami alkalicznymi.

W ten sposób otrzymuje się, zależnie od średnicy otworu dyszy przedziałniczej, nici mniej lub więcej grube, zupełnie odporne na działanie wody. Elastyczność tych nici zależna jest od sposobu wulkanizowania. Pożądane jest zapobiegać podczas wytwarzania nici działaniu tlenu, można w tym celu dodać do roztworu środków, zapobiegających utlenianiu.

Jako środki zapobiegające utlenianiu mogą być użyte aldol- α naftyloamina, etylidenoanilina lub inne produkty kondensacji aldehydów i aminów, dalej zasady, jak dwufenyloguanidyna lub zasady nienasyconych węglowodorów, jak trójbutenyloamina, dwubatenylobutyloamina lub merkaptobenzotiazole i ich połączenia z aminami w postaci soli. Mogą być również użyte połączenia, zawierające tlen, jak tymol, β -dwunaftol i podobne połączenia.

Przykład IV. 90 części produktu poli-

meryzacji butadienu o średniej lepkości i 10 części takiego samego produktu polimeryzacji izoprenu, otrzymanych przez polimeryzację sodem i uwolnionych od mechanicznych zanieczyszczeń, rozpuszcza się w 1000 części cykloheksanu. Roztwór wylewa się następnie na poziomo umieszczone szlifowane płyty szklane i pozostawia w spokoju aż do wyparowania rozpuszczalnika. Otrzymane błony poddaje się na płycie szklanej w temperaturze 30—40°C działaniu par chlorku siarki, rozpuszczonych w oleju parafinowym, tak długo, dopóki błony nie nabiorą pożądanej twardości. Następnie ogrzewa się je przy mniej więcej 80°C w atmosferze azotu lub dwutlenku węgla, dopóki nie utracą zupełnie zapachu. Po ostygnięciu błony można łatwo zdjąć z płyt. Otrzymane błony odznaczają się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Przy fabrykacji na większą skalę zamiast płyt szklanych używa się bębnow lub taśm z odpornego materiału.

W powyższym przykładzie można zmieniać stosunek składników mieszanin w szerokich granicach, a produkty polimeryzacji izopranu można zastąpić przez inne produkty polimeryzacji węglowodorów butadienowych. Zamiast mieszanin można używać niezmieszanych produktów polimeryzacji.

Przykład V. 5%-owy roztwór w benzenie produktu, otrzymanego przez polimeryzację butadienu w obecności sodu, rozlewa się na czysty podkład metalowy, poczem daje się benzenowi wyparować. Powstałą błonę na pokładzie poddaje się działaniu par chlorku siarki. Przez godzinne ogrzewanie błony bez dostępu powietrza przy 180°C otrzymuje się powłokę prawie bezbarwną, silnie przywierającą do podkładu, która odznacza się wielką twardością i odpornością na działania chemiczne.

Przykład VI. Mieszaninę 100 części produktu, otrzymanego przez polimeryzację butadienu w obecności sodu, z 2 częściami

siarki i 1 częścią dwufenyloguanidyny ogrzewa się przez 3 godziny przy 250°C. Otrzymuje się kauczuk twardy o dobrych własnościach.

Przykład VII. Do 25%-owego roztworu w cykloheksanie produktu polimeryzacji, otrzymanego z butadienu działaniem sodu, uwolnionego od części nierozpuszczalnych i od sodu przez przesączenie, traktowanie kwasami i suszenie, dodaje się tak dużo roztworu siarki w małej ilości siarczku węgla, aby ilość siarki wynosiła 2—3% produktu polimeryzacji butadienu. Po dokładnym przemieszaniu przezroczysty roztwór przeciska się przez dyszę przedziałnicą do pionowej, ogrzewanej rury, której temperatura wzrasta od góry do dołu do 400°C i wyżej. Dla uniemożliwienia spalania tworzącej się nici usuwa się powietrze z rury zapomocą gazów obojętnych. Nici, wychodzące na dolnym końcu rury, są zupełnie suche, utwardzone, gładkie i silnie lśniące; nici te nawija się na szpulki, którym nadaje się większą szybkość obrotową w stosunku do szybkości przedzenia, aby we wnętrzu rury osiągnąć wyciągnięcie nici.

Zamiast roztworu produktu, otrzymanego przez polimeryzację butadienu w obecności sodu, można także stosować roztwory innych, względnie inaczej wytworzonych produktów polimeryzacji węglowodorów butadienowych. Roztwory do przedzenia mogą zawierać dodatki, jak środki zmiękczające lub takie środki, które, jak fosforan trójkrezyłowy, obniżają palność. Gotowe nici można obrabiać później środkami przeciwpalnymi, np. kwaśnymi solami wolframowymi i kwaśnymi solami fosforawo-wolframowymi. Miękkie jeszcze nici można utwardzać przez ogrzewanie, przyczem przez odpowiedni dobór czasu ogrzewania i temperatury można nadać niciom kolor podobny do koloru srebra lub złota. Przy stosowaniu krótkiego czasu ogrzewania i niższej temperatury otrzymuje się srebrno-

lśniące nici, a przy dłuższem ogrzewaniu i wyższej temperaturze otrzymuje się nici złociste. Przy stosowaniu niższych temperatur, niż wyżej podano, utwardzanie nici może się odbywać także w atmosferze bogatej w tlen.

Nici można farbować w czasie wytwarzania lub po wytwarzaniu.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania nici, taśm, błon, filmów, płyt i tym podobnych wyrobów z

roztworów produktów polimeryzacji węglowodorów butadienowych, znamienny tem, że po wysuszeniu nici lub powłoki, utwardza się je zapomocą wulkanizacji środkami siarkującymi tak długo, dopóki produkty te nie wykazują już więcej typowej rozciągliwości kauczuku.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.