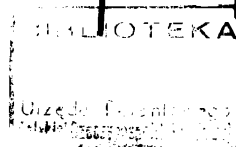


Warszawa, 24 marca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



6084 15/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26099.

~~Kl. 39 b, 22.~~

Carbide and Carbon Chemicals Corporation
(New York, New York, Stany Zjednoczone Ameryki).

3864 15/00

Sposób wytwarzania sztucznych żywic przez polimeryzowanie alifatycznych związków winylowych.

Zgłoszono 5 lutego 1936 r.

Udzielono 25 stycznia 1938 r.

Pierwszeństwo: 9 lutego 1935 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób wytwarzania sztucznych żywic i mas żywicznych ze związków winylowych.

Znane są sposoby wytwarzania sztucznych mas przez polimeryzowanie związków winylowych. Masy tego rodzaju o pewnej wartości w praktyce otrzymuje się w szczególności przy stosowaniu alifatycznych związków winylowych, posiadających jedną olefinowaną grupę o podwójnym wiązaniu, np. haloidków winylowych, i estrów winylowych kwasów alifatycznych. Najlepsze

wyniki osiąga się przy wspólnej polimeryzacji dwóch rozmaitych rodzajów związków winylowych. Produkty takiej polimeryzacji, np. chlorku winylowego zmieszanego z octanem winylowym, odróżniają się w zupełności od produktu polimeryzacji poszczególnych związków winylowych.

Żywice winylowe posiadają pewne wady, wskutek czego, pomimo ich korzystnych właściwości, nie mogą być stosowane do pewnych celów. Tak np. produkty polimeryzacji estrów winylowych kwasów alifatycznych (octanu winylowego, propionianu

winylowego, butyranu winylowego lub podobnego związku) posiadają małą twardość i wytrzymałość, rozpuszczają się łatwo, jako też miękną w zbyt niskich temperaturach. Produkty polimeryzacji chlorku winylowego lub innego haloidku winylowego są zbyt kruche i twarde, a ich plastyczność jest niezadowalająca. Żywice, otrzymane przy wspólnej polimeryzacji dwóch związków winylowych, posiadają zupełnie odmienne właściwości, niż powyżej wymienione żywice, i nadają się korzystnie do użytku w pewnych celach.

Tak np. najkorzystniejsze produkty wspólnej polimeryzacji mięknią w temperaturze 50 — 60°. Jest to wystarczające przy stosowaniu tych produktów w praktyce; do pewnych celów wymagana jest jednak większa twardość w wysokich temperaturach. Produkty te posiadają wielką wytrzymałość i twardość; w pewnych przypadkach powinny jednak posiadać wielką odporność na zużycie.

Wynalazek niniejszy umożliwia polepszenie właściwości żywic winylowych w sposób prosty, skuteczny i ekonomiczny.

Wiadomo, iż wytrzymałość żywicznych produktów polimeryzacji, ich punkt mięknięcia i podobne właściwości zależą bezpośrednio od ciężaru cząsteczkowego tych produktów. Aby otrzymać żywice winylowe o wyższym punkcie mięknięcia, stosuje się takie warunki polimeryzacji, iż otrzymane produkty posiadają stosunkowo wielki ciężar cząsteczkowy. Wyniki tego są wprawdzie dodatnie, okazało się jednak, iż przy zwiększeniu skupienia cząsteczek do takiego stopnia, iż otrzymuje się produkty o pożądanej wysokiej temperaturze mięknięcia, zmieniają się inne właściwości żywicy, co niweczy w zupełności osiągnięte korzyści. Tak np. rozpuszczalność żywicy staje się tak mała, iż obróbka jej jest trudna.

Okazało się, iż można otrzymać produkty polimeryzacji, nie posiadające wyżej wymienionych wad, jeżeli do polimeryzo-

wanych produktów przed polimeryzacją doda się małe ilości pewnych związków, które oddziałują na przeprowadzaną reakcję tak, iż otrzymane produkty posiadają zupełnie odmienną budowę i odmienne właściwości. Sposób według wynalazku niniejszego polega na tym, iż do mieszaniny dodaje się małą ilość związków, które posiadają w swej cząsteczce co najmniej dwie olefinowe grupy podwójnie wiązane, nie posiadają jednak sprzężonych par grup olefinowych podwójnie wiązanych i takichże grup, sprzężonych na przemian (krzyżowo). Grupy olefinowe o podwójnym wiązaniu mogą być skojarzone tylko z jednym atomem tlenu połączonym z węglem, o ile oba rodzaje o podwójnym wiązaniu, z których każdy zawiera jedno skrzyżowanie olefinowe i węglowe, są oddzielone. Prostowny łańcuch węglowy może zaś zawierać jeden atom tlenu lub ich większą liczbę w skojarzeniu eterowym.

Ilość związku, zmieniającego właściwości żywicy i dodawanego przed polimeryzacją, jest mała i wynosi nie więcej, niż 10% wagi polimeryzowanego związku winylowego. Najlepsze wyniki osiąga się, jeżeli ilość związku dodawanego wynosi 0,50 — 2%.

Polimeryzację można przeprowadzać w sposób dowolny. Dobrze jest stosować przy polimeryzacji alifatycznych związków winylowych lub ich mieszanin katalizatory, np. nadtlenuk dwubenzoylu i nadtlenuk acetylo - benzoylu w temperaturze poniżej 60°, najlepiej mniej więcej 40°. Reakcję można przeprowadzać w obecności środków rozcieńczających, przy czym otrzymuje się najlepsze wyniki, jeżeli ilość tych środków jest jak najmniejsza, jako też jeżeli środki te nie rozpuszczają wytwarzanych żywic lub rozpuszczają je z trudnością. Jako takie ciecze nadają się węglowodory alifatyczne, alkohole alifatyczne i ketony alifatyczne.

Żywice, otrzymywane sposobem według wynalazku, posiadają zupełnie odmienną

budowę i odmienne ukształtowanie od znanych produktów polimeryzacji. Wielkie cząsteczki produktów według wynalazku powodują większą równomierność budowy w kierunkach trzech wymiarów, niż budowa normalnych winylowych produktów polimeryzacji, stanowiąca wydłużony łańcuch bez odgałęzień. Dążność produktów według wynalazku do zwiększania wielkości cząsteczek w kierunkach trzech wymiarów wynika prawdopodobnie z powstawania skojarzeń krzyżowych pomiędzy łańcuchami normalnych winylowych produktów polimeryzacji bez odgałęzień lub też z powstawania produktów polimeryzacji o łańcuchu z licznymi odgałęzieniami, albo też z obu powodów.

Uzasadnienie tego przypuszczenia jest trudne, jednakże próby udowodniły jego prawdopodobność. Tak np. okazało się, iż przeciętny ciężar cząsteczkowy produktów otrzymanych sposobem według wynalazku jest nieco większy niż ciężar cząsteczki winylowych produktów polimeryzacji, prze-

prowadzonej w tych samych warunkach, lecz w nieobecności nienasyconych związków zmieniających właściwości otrzymywanego produktu.

Żywice otrzymane sposobem według wynalazku posiadają bardzo wielką wytrzymałość, twardość i odporność w wysokiej temperaturze. Żywice te mogą być stosowane np. jako materiał do wyrobu form do sztucznych zębów.

W przeciwieństwie do znanych winylowych produktów polimeryzacji żywice, wytworzone sposobem według wynalazku niniejszego, nie rozpuszczają się w normalnych rozpuszczalnikach i posiadają bardzo wysoką temperaturę topnienia.

Przykład I. Przeprowadzono wspólną polimeryzację chlorku winylowego i octanu winylowego w obecności 1% krotonianu alylowego przez ogrzewanie stosując nadtlenek acetylobenzoylowy jako katalizator.

Polimeryzowano mieszaninę o następującym składzie:

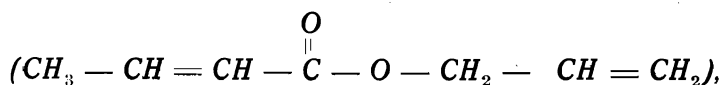
chlorku winylowego	7350	części wagowych
octanu winylowego	2450	" "
krotonianu alylowego	98	" "
(co wynosi 1% całkowitej wagi związków winylowych)		
acetonu	4200	" "
nadtlenku acetylobenzoylowego	29,4	" "
(co wynosi 0,3% wagi związków winylowych).		

Temperatura polimeryzacji wynosiła 30°C, a czas jej trwania 72 godziny, przy czym wydajność polimeryzacji wynosiła 35%, a zawartość chlorku winylowego w produkcie polimeryzacji wynosiła 87%.

Otrzymana żywica była wytrzymała, twarda, posiadała jasną barwę, wielką wy-

trzymałość w wysokiej temperaturze i odporność na zużycie, a miękła w znacznie wyższej temperaturze, niż znane żywice o podobnym składzie, lecz nie zawierające związku zmieniającego jej właściwości.

Krotonian alylowy



stosowany przy wytwarzaniu żywicy, należy do związków, które zawierają tlen i których jedna z dwóch olefinowych grup podwójnego wiązania jest połączona z tlenem.

Przykład II. Żywicę winylową wytwarzano stosując wspólną polimeryzację

chlorku winylowego i octanu winylowego w obecności dwukrotonianu etylenoglikolowego.

Polimeryzowano mieszaninę o następującym składzie:

chlorku winylowego	437	części wagowych
octanu winylowego	138	" "
dwukrotonianu etylenoglikolowego (co wynosi 1,5% wagi związków winylowych)	8,62	" "
acetonu	256	" "
nadtlenku acetylobenzoylowego (co wynosi 0,3% wagi związków winylowych)	1,73	" "

przy czym stosowano temperaturę polimeryzacji 35°C,

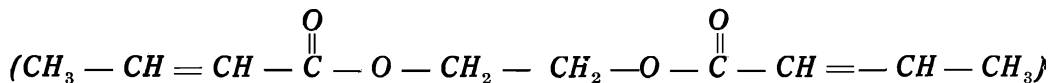
a polimeryzacja trwała 49 godzin.

Wydajność wynosiła 40,4%, a zawartość

chlorku winylowego w produkcie wynosiła 84,5%.

Otrzymana żywica posiadała nadzwyczaj korzystne właściwości.

Dwukrotonian etylenoglikolowy



należy do związków, w których każda z dwóch olefinowych grup o podwójnym wiązaniu jest skojarzona z tlenem, przy czym jednak obie skojarzone grupy są oddzielone jedna od drugiej.

Przykład III. Przeprowadzono wspólną polimeryzację chlorku winylowego i oc-

tanu winylowego w obecności 1% eteru dwuwinylowego, w podwyższonej temperaturze, stosując nadtlenek acetylobenzoylowy jako katalizator.

Polimeryzowano mieszaninę o następującym składzie:

chlorku winylowego	2625	części wagowych
octanu winylowego	875	" "
eteru dwuwinylowego (co wynosi 1% wagi związków winylowych)	35	" "
acetonu	1500	" "
nadtlenku acetylobenzoylowego (co wynosi 0,3% wagi związków winylowych)	10,5	" "

w temperaturze 30°C.

Otrzymana żywica była twarda, posiadała jasną barwę, wielką wytrzymałość w wysokich temperaturach, na uderzenie i zużycie i posiadała wysoki punkt mięknięcia.

Przykład IV. Przeprowadzono polime-

ryzację chlorku winylowego i octanu winylowego w obecności 5% acetalu dwuwinylo-

wego. Polimeryzowano mieszaninę o następującym składzie:

chlorku winylowego	3178	części	wagowych
octanu winylowego	1050	"	"
acetalu dwuwinylo-	210	"	"
(co wynosi 5% wagi związków winylowych)			
acetonu	1800	"	"
nadtlenku acetylobenzoylowego	12,6	"	"
(co wynosi 0,3% wagi związków winylowych)			

stosując temperaturę 30°C, przy czym czas trwania polimeryzacji wynosił 72 godziny. Otrzymano produkt polimeryzacji o zawartości 82,3% chlorku winylowego.

Otrzymana żywica jest wytrzymała na uderzenie, na zużycie i rozciąganie.

Żywice wytworzone według wynalazku posiadają korzystne właściwości fizyczne. Poniżej podaje się tabelę, przedstawiającą właściwości fizyczne dwóch rodzajów żywic winylowych.

	Żywica A	Żywica B
wytrzymałość na rozrywanie . .	0,682 kg/cm ²	0,633 kg/cm ²
wytrzymałość na uderzenie . .	0,061 " "	0,036 " "
współczynnik sprężystości . .	28,968	28,124
współczynnik łamliwości . . .	865 kg/cm ²	844 kg/cm ²
temperatura mięknięcia . . .	63,4° C	58° C
wytrzymałość na osłabianie . .	0,239 kg/cm ²	0,169 kg/cm ²

Przy oznaczaniu tych danych postępowano w sposób następujący.

W celu oznaczenia wytrzymałości na rozciąganie odlano ze sproszkowanego materiału odpowiednie kawałki o kształcie ciężarków do gimnastyki, których środkowa część posiadała w przekroju poprzecznym wymiary 6,5 × 6,35 mm. Kawałki te poddano rozciąganiu w odpowiednim urządzeniu, a siłę, przy której wyrób pękał, mierzono w kg/cm².

Wytrzymałość na uderzenie mierzono stosując odlane z produktu polimeryzacji płytki o grubości 6,35 mm, szerokości 12,7 mm i długości 63,5 mm. Urządzenie mier-

nicze składało się z wahadła, które uderzało w pasek materiału, zamocowany na jednym końcu w położeniu pionowym. Siłę, która powodowała pękanie paska przy jednym wahaniu urządzenia, mierzono w kg.

Współczynnik sprężystości oznaczano przecinając płyty o grubości 6,35 mm, odlane z walcowanych płyt, na paski o szerokości 12,7 mm, z których odlewano sześciokątne pręty o wymiarze przekroju poprzecznego odpowiadającym 34,8 mm². Pręt ten umieszczano w odpowiednim przyrządzie, w którym na pręt działała siła, nie powodująca stałego odkształcenia, a więc nie przekraczająca pewnych granic. Siłę mie-

rzono w kg/cm^2 a wydłużenie pręta w cm, stosunek siły do wydłużenia nazwano współczynnikiem elastyczności.

Przy oznaczaniu współczynnika łamliwości pręty, otrzymane w sposób powyżej opisany, umieszczano w odległości 54 mm jeden od drugiego, po czym na ich środkowe części oddziaływał ruchomy ciężar.

Ponieważ żywice sztuczne nie powinny posiadać pewnej dokładnie oznaczonej temperatury topnienia, lecz powinny rozmiękczać się w szerokich granicach temperatur, oznaczanie zmiany kształtu przy zastosowaniu wyższej temperatury, byłoby bezcelowe. Otrzymano jednak porównawcze dane o wielkiej wartości stosując sposób następujący. Pręty o sześciokątnym przekroju poprzecznym, otrzymane przez odlewanie, podparto na stalowych ostrych krawędziach pionowych w odległości 5,08 cm jedna od drugiej, po czym na środkowe części prętów oddziaływał ciężar 0,748 kg. Pręty wraz z ostrzami były umieszczone w wodzie, ogrzewanej o 2°C na minutę. Temperatura, przy której pręt ugiął się o 0,3 mm na minutę odpowiadała temperaturze mięknięcia.

W celu oznaczenia wytrzymałości na osłabianie podpira się badane kawałki na jednym końcu i obciąża na końcu przeciwnym ciężarem o dowolnej wielkości. Następnie mierzy się uginanie się pręta pod działaniem ciężaru, a wolny koniec pręta umocowuje się w obracającym mimośrodku, który jest wykonany tak, iż zaginanie pręta przy obrocie mimośrodu odpowiada jego zaginaniu przy działaniu wymienionego ciężaru. Mimośród obraca się w jednym i drugim kierunku tak, iż pręt jest zaginany na przemian w jedną i drugą stronę, przy czym odgięcia odpowiadają zakresowi działań ciężaru pomiędzy 0 i ciężarem wyżej wymienionym. Stosuje się przy tym 1200 obrotów na minutę, wykonywa się je aż do osiągnięcia ogólnej liczby 1 000 000 obrotów, o ile pręt nie pękł przedtem. Próbę tę powtarza się, a największy ciężar, nie powo-

dujący pęknięcia przy osiągnięciu 1 000 000 obrotów, oznacza wytrzymałość na osłabianie.

Żywicę A otrzymano za pomocą wspólnej polimeryzacji chlorku winylowego i octanu winylowego w obecności 1% dwukrotonianu etylenoglikolowego, a żywicę B w taki sam sposób, jednak bez stosowania dwukrotonianu. Żywica B jest więc żywicą znaną dotychczas.

Z tabelki wynika, iż sposób według wynalazku wpływa na pewne właściwości żywicy jedynie w nieznacznej mierze, podczas gdy inne właściwości, jak wytrzymałość na uderzenie i rozrywanie, zmiana kształtu w podwyższonej temperaturze i wytrzymałość na osłabianie zwiększają się znacznie.

Wytrzymałość na osłabianie obliczano jedynie przy osiągnięciu 1 000 000 obrotów. Żywica B pękała przy działaniu ciężaru $0,167 \text{ kg/cm}^2$, podczas gdy żywica A wytrzymywała działanie ciężaru $0,238 \text{ kg/cm}^2$, lecz nie pękała również po 10 000 000 obrotów.

Zamiast krotonianu alylowego i dwukrotonianu etylenoglikolowego można stosować inne związki posiadające w cząsteczce co najmniej dwie grupy olefinowe o podwójnym wiązaniu, a nie zawierające skojarzonych grup olefinowych o podwójnym wiązaniu, jako też takichże grup skojarzonych na przemian (na krzyż). Do tych związków należą: eter dwuwinyłowy, eter dwualyłowy, krotonian krotyłowy, akrylian krotyłowy, acetal dwuwinyłowy (eter etylenodwuwinyłowy), jako też inne etery i estry alkoholi nienasyconych i kwasów nienasyconych, które posiadają pożądaną budowę. Należy stosować związki o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia, nie przekraczającej w przybliżeniu 100°C , ponieważ w tym przypadku pozostałości tych związków, które nie reagowały, mogą być łatwo wydzielone z otrzymanego produktu. Związki kwaśne działają w ogólności szkodliwie na żywice winylowe, wobec czego należy uni-

kać stosowania związków, które powodują uwodornienie lub inny rozkład, umożliwiające działanie kwasów na żywicę.

Związki tego rodzaju jak maleinian dwualyowy nie nadają się do stosowania w sposobie według wynalazku, ponieważ grupa olefinowa o podwójnym wiązaniu rodnika kwasu maleinowego jest skojarzona na przemian (na krzyż) z dwoma atomami tlenu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania sztucznych żywic przez polimeryzowanie alifatycznych związków winylowych, znamieny tym, że polimeryzację przeprowadza się w obecności małej ilości związków, zmieniających właściwości produktów polimeryzacji i posiadających w cząsteczce co najmniej dwie grupy olefinowe o podwójnym wiązaniu, nie zawierających jednak skojarzonych grup olefinowych o podwójnym wiązaniu, jako też takich grup olefinowych, skojarzonych na przemian (na krzyż).

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związki, zmieniające właściwości produktów polimeryzacji, stosuje się związki zawierające tlen.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że stosuje się związki, w których co najmniej jedna z grup olefinowych o podwójnym wiązaniu jest skojarzona z jednym atomem tlenu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tym, że polimeryzuje się chlorek winylowy wraz z estrem winylowym kwasu alifatycznego.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że dodaje się związków, zmieniających właściwości produktów polimeryzacji, w ilości odpowiadającej mniej więcej 10% ciężaru związku winylowego lub takiego związku polimeryzowanego.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że polimeryzuje się chlorek winylowy wraz z octanem winylowym.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tym, że dodaje się związków, zmieniających właściwości produktów polimeryzacji, w ilości odpowiadającej w przybliżeniu 0,25 — 3% ciężaru związków winylowych.

8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że polimeryzuje się chlorek winylowy wraz z octanem winylowym z dodatkiem katalizatora w temperaturze mniej więcej 60°C, przy czym stosuje się związki, zmieniające właściwości produktów polimeryzacji, w ilości odpowiadającej w przybliżeniu 0,5 — 2% wagi związków winylowych, a mianowicie składające się z alifatycznego eteru lub estru nienasyconego alkoholu lub kwasu, szczególnie krotonian alylowy lub dwukrotonian etylenoglikolowy.

Carbide and Carbon
Chemicals Corporation.

Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.