

Warszawa, 2 marca 1935 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C08f 47/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20979.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. 39 b, 22.

39 b⁴ 47/12

Kształtki z masy plastycznej i sposób ich wyrobu.

Zgłoszono 26 października 1932 r.

Udzielono 22 stycznia 1935 r.

Pierwszeństwo: 17 listopada 1931 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania kształtek z produktu polimeryzacji, otrzymanego przez spolimeryzowanie metakrylanu metylowego.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym termoplastyczny bezbarwny produkt polimeryzacji, otrzymany przez spolimeryzowanie metakrylanu metylowego (α -metylo-akrylanu metylowego), poddaje się działaniu ciepła i ciśnienia w odpowiedni sposób, przez stłaczanie, formowanie lub wyciskanie w stanie plastycznym, otrzymując przytem kształtki zwarte i twarde.

Metakrylan metylowy można wytwarzać, traktując α -hydroksy-izo-maślan

metylowy środkiem odwadniającym, np. pięciotlenkiem fosforu. Pod ciśnieniem atmosferycznym jego punkt wrzenia wynosi 100° — 101°C . Można go spolimeryzować, stosując np. proces polimeryzacji organicznych estrów winylowych, opisany w patencie angielskim Nr 15271. Z dobrym wynikiem stosuje się znany katalizator polimeryzacji, jak tlen, nadtlenek organiczny, ozonid albo czynnik, wywiązujący tlen. Polimeryzację można przeprowadzać w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika lub bez nich. Najlepiej jest przeprowadzać polimeryzację w umiarkowanej temperaturze, np. w temperaturze od 60 —

do -100°C , lecz polimeryzacja jest silnie egzotermiczna i może się okazać koniecznym regulowanie temperatury zapomocą urządzeń chłodzących. Produkt polimeryzacji, wytworzony w nieobecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, jest to zwykle twarda masa, podobna do pumeksu.

Produkt polimeryzacji jest szczególnie odpowiedni do formowania termoplastycznego, dzięki swej cennej właściwości zestalania się z plastycznego stanu na sztywne ciało stałe w stosunkowo wąskich granicach temperatur.

Sposób według wynalazku przeprowadza się w praktyce tak, iż produkt polimeryzacji, w razie potrzeby sproszkowany, umieszcza się w formie, najlepiej już gorącej, poczem formę się zamyka i proszek ogrzewa oraz stłacza. Odpowiednia temperatura wynosi od 120 do 170°C ; odpowiednie ciśnienie — od 157 kg na cm^2 wzwyż. Oczywiście warunki formowania można zmieniać, zależnie od rodzaju formy, od poszczególnych zabiegów i t. d. Przed wyjęciem kształtki formę chłodzi się poniżej 100°C .

Podczas formowania przez wyciskanie produkt polimeryzacji wkłada się do odpowiedniego zbiornika i ogrzewa do temperatury, w której produkt staje się dość plastyczny, t. j. od 150° do 220°C , zależnie od tego, czy użyto tylko sam polimer, czy też zmieszano go uprzednio z czynnikiem, nadającym plastyczność. Następnie wytłacza się go pod ciśnieniem przez wyloty do oziębitej formy.

Tak wytworzone kształtki są nadzwyczaj zwarte, twarde i sztywne i naogół posiadają dużą wytrzymałość mechaniczną, niewrażliwą na zmiany temperatury atmosferycznej. W razie zastosowania samego produktu polimeryzacji kształtki są bezbarwne, odporne na działanie światła i przezroczyste, podobnie jak szkło. Po zanurzeniu w wodzie przez długi okres czasu pozostają niezmienione. Można je pod-

dać działaniu ciepła w temperaturze 100° bez niepożądanego zmięknienia lub wyraźnego odkształcenia. Właściwości elektryczne, jak opór właściwy, różnica kąta fazy oraz zdolność niepękania kształtek według wynalazku są znacznie lepsze niż kształtek, otrzymanych z dobrze znanych mieszanin fenoloaldehidowych, znajdujących tak szerokie zastosowanie w przemyśle elektrycznym. Kształtki są stosunkowo niezapalne, pozbawione smaku i woni.

Jest rzeczą zupełnie nieoczekiwaną, że polimer metakrylanu metylowego tak bardzo się różni własnościami fizycznymi od polimerów znanych bardzo zbliżonych związków. Tak więc np. spolimeryzowany akrylan metylowy jest stosunkowo miękką substancją plastyczną, podobną do gumy i, jak wykryto podczas badań nad wynalazkiem, polimer metakrylanu etylowego, który staje się plastyczny około 60°C , również wykazuje brak tych właściwości mechanicznych, których zespół stanowi cenną właściwość charakterystyczną polimeru według wynalazku oraz kształtek, z niego otrzymanych.

Do polimeru przed formowaniem albo do metakrylanu metylowego przed polimeryzacją można dodać środków, nadających plastyczność, np. kamfory, fosforanu trójkrezyłowego, materiałów wypełniających i (albo) materiałów barwiących, rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych. Materiałów takich, jak proszki metalowe lub rozdrobniona mika, można dodawać w podobny sposób. Środki, nadające plastyczność, materiały wypełniające, materiały barwiące i t. d. można wprowadzać, mieląc je z substancją na rozgrzanych walcach, albo też można ich dodawać do metakrylanu metylowego przed polimeryzacją.

Kształtki mogą mieć postać płyt, krążków lub arkuszy, wynalazek więc może mieć szerokie zastosowanie. Uformowane arkusze można stosować same w przypadku, gdy potrzebne jest ciało przezroczyste

o dobrych właściwościach mechanicznych. Jako kształtki można wyrabiać przybory stołowe, zabawki, skrzynki do listów, skarbanki i t. d.

Dobierając odpowiednio rozpuszczalny barwnik oraz stosując warstwowe lub inne napełnienie formy, można otrzymać najrozmaitsze piękne efekty.

Następujące przykłady objaśniają sposób przeprowadzania wynalazku w jego poszczególnych postaciach wykonania.

Podobną do pumeksu masę spolimeryzowanego metakrylanu metylowego, otrzymanego jak niżej, proszkuje się i 20 g tej masy wprowadza do formy krążkowej o średnicy 10 cm, poczem formę ogrzewa się do 140 — 150°C w ciągu 2 minut pod ciśnieniem 314 kg na cm². Formę studzi się poniżej 60°C i wyrzuca uformowany krążek.

Uformowany krążek jest twardy, zwarty, przezroczysty, bezbarwny i wolny od pęcherzyków. Zachowuje on doskonale kształt formy. Uformowana substancja nie mięknie w temperaturach 100°C i nie kruszeje w 0°C. Jest ona bardzo sprężysta i posiada znaczną odporność na uderzenia. Nie pochłania wilgoci.

Spolimeryzowany metakrylan metylowy, użyty w tym przykładzie, otrzymuje się, jak niżej.

Metakrylan metylowy (temperatura wrzenia 100 — 101°C) miesza się z 0,5% wagi nadtlenu benzoilu; mieszaninę ogrzewa się do 100°C przez 4 godziny i oziębia, albo też do 100 części metakrylanu metylowego dodaje się 0,3 części nadboranu sodowego i 0,65 części bezwodnika kwasu octowego. Następnie ogrzewa się mieszaninę do 60°C. Polimeryzacja rozpoczyna się po 4 godzinach i postępuje powoli, masa staje się coraz bardziej lepka, a po dwudziestu godzinach polimeryzacja jest zakończona.

Tak otrzymany polimer jest twardą, zupełnie bezbarwną masą przezroczystą, lecz

napełnioną pęcherzykami. Masę proszkuje się bezpośrednio przed formowaniem.

Dodawanie pigmentu lub materiałów barwiących przed formowaniem można uskutecznić, dodając tych substancji do metakrylanu metylowego przed jego polimeryzacją.

Przykład a. Miesza się 30 części metakrylanu metylowego z 0,15 częściami nadtlenu benzoilu i do mieszaniny dodaje 10 części bieli tytanowej i 10 części kaoliny w celu wytworzenia zawiesiny. Zawiesinę tę ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 4 godziny. Pigmentowany polimer proszkuje się, poczem formuje, jak już opisano. Otrzymuje się białe, nieprzezroczyste kształtki, odporne na działanie światła i wykazujące dobre właściwości mechaniczne.

b. 100 części metakrylanu metylowego miesza się z 0,5 częściami nadtlenu benzoilu i 0,1 częściami barwnika diazowego, otrzymanego przez sprzężenie cztero-azodwuamino-dwu-*p*-ksylilo-fenilo-metanu z β -naftolem. Barwnik się rozpuszcza. Mieszaninę ogrzewa się przez 4 godziny w temperaturze 100°C. Tak otrzymany polimer daje piękne przezroczyste kształtki jasno czerwono-pomarańczowe.

W patencie angielskim Nr 355712 opisano i zastrzeżono zastosowanie estrów wielozasadowych kwasów i (albo) alkoholi wielowodorotlenowych, jako środków, nadających plastyczność produktom polimeryzacji kwasu akrylowego, jego homologów i pochodnych.

W patencie angielskim Nr 358534 opisano i zastrzeżono polimeryzację nitrylów estrów i innych nierozpuszczalnych w wodzie dających się zmydlać pochodnych kwasu akrylowego i metakrylowego po zemułgowaniu wymienionych pochodnych w cieczy, w której są one nierozpuszczalne, oraz stwierdzono, że tak otrzymane polimery można w pewnych przypadkach formować. W patencie niniejszym nie zastrze-

ga się formowania polimeru metakrylanu metylowego, wytworzonego według patentu angielskiego Nr 358534.

dług zastrz. 1, znamieny tem, że polimer metakrylanu metylowego ogrzewa się i stłacza w formie jeszcze w stanie plastycznym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Kształtki z masy plastycznej, znamienne tem, że są wytworzone ze spolimerizowanego metakrylanu metylowego.
2. Sposób wytwarzania kształtek we-

Imperial Chemical
Industries Limited.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.