

2

Warszawa, 6 czerwca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



CO 88 3/50²



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21442.

Kl. ~~39 b, 4/02.~~

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

39 64 3/50

Sposób otrzymywania estrów wielowinylowych.

Zgłoszono 11 maja 1934 r.

Udzielono 26 kwietnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 12 maja 1933 r. (Niemcy).

Bardzo często nie można przeprowadzić polimeryzacji estrów winylowych zapomocą zwykłych metod polimeryzacyjnych, polegających na tem, że związek monomeryczny poddaje się w stanie nierozcieńczonym działaniu ciepła lub światła. Tak na przykład nie można otrzymać z chlorooctanu winylowego zapomocą zwykłej polimeryzacji cieplnej w jednym zabiegu polimerycznego produktu końcowego bez powstawania przy tem produktów małowartościowych. Również i inne estry, zwłaszcza estry wyższych kwasów, tworzą często, polimeryzując się same ze sobą, nierozpuszczalne produkty polimeryzacji, które otrzymuje się często także przy

wytwarzaniu mieszanych produktów polimeryzacji.

W celu uniknięcia wymienionych trudności proponowano emulgować monomeryczne związki winylowe w wodzie i poddawać je polimeryzacji w tym stanie. Ta metoda polimeryzacji posiada wprawdzie tę zaletę, że powstające ciepło reakcyjne można lepiej odprowadzić, przez co można też lepiej opanować reakcję, jednak nie nadaje się ona do zastosowania w przypadkach, w których jako produkt wyściowy stosuje się łatwo zmydlające się estry winylowe, np. chlorooctan winylowy.

Obecnie stwierdzono, że można przewy-

ciężyc te trudności w sposób łatwy, jeżeli monomeryczny ester winylowy rozproszyć najpierw w wodnym roztworze obojętnego elektrolitu, a następnie przeprowadzić polimeryzację. Jako obojętne elektrolity wchodzi w rachubę przede wszystkim sole mocnych zasad nieorganicznych i mocnych kwasów, np. chlorek sodowy, chlorek amonowy, siarczany potasowy, chlorek wapniowy i inne. W ogólności stosuje się z dobrym wynikiem obojętne sole potasowcowe. Sole pierwiastków wyższych grup układu periodycznego nie nadają się do tego celu, ponieważ po pierwsze nie są dostatecznie obojętne, a po drugie dodatni składnik elektrolitu, np. metal ciężki, przeszkadza przebiegowi polimeryzacji. Zaleca się stosować roztwory soli o stężeniu nie niższym, niż 10%-owe.

Dzięki obecności wymienionych soli obojętnych udaje się w znacznej mierze uniknąć zmydlania estrów winylowych dopóty, dopóki znajdują się one jeszcze w postaci monomerycznej. Skoro jednak osiągnięto postać polimeryczną, wtedy nie potrzeba już więcej obawiać się zmydlania w warunkach polimeryzacji, ponieważ produkt polimeryczny o wiele trudniej się zmydla, niż produkt monomeryczny.

Dla lepszego rozproszenia monomerycznego estru winylowego, używa się substancji, które stosuje się wogóle jako środki emulgujące, np. oleju tureckiego, sodowych soli kwasów naftaleno-sulfonowych, podstawionych grupami alkylowymi, sodowych soli produktów wymiany wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych z kwasami alkylsulfonowymi, podstawionymi grupą wodorotlenową lub aminową, i innych związków. W przypadku stosowania katalizatorów, używa się znanych katalizatorów, stosowanych przy polimeryzacji związków winylowych.

Oprócz tego dobrze jest dodawać do roztworu obojętnej soli małe ilości rozpuszczalnika organicznego, który działa jako regulator reakcji i dzięki któremu tworzą się do-

brze rozpuszczalne produkty polimeryzacji. Środek ten wprowadza się najlepiej w ilościach 0,2% — 1% w stosunku do ilości monomerycznego estru winylowego. Jako regulator reakcji szczególnie nadają się między innymi: epichlorohydryna, dwuoksan, glikol, tlenek fenoksypropanu i t. d.

Sposobem według niniejszego wynalazku wszystkie związki winylowe, a więc także i podstawione chlorowcem estry kwasu tłuszczowego i alkoholu winylowego, można przeprowadzać bez wyżej wymienionych trudności w ich związki polimeryczne. Wskutek niewygodnych sposobów otrzymywania stosowano dotychczas produkty polimeryczne tylko w bardzo ograniczonej mierze. Swymi własnościami są one bardzo podobne do produktów polimeryzacji, otrzymywanych dotychczas tylko przez polimeryzację zapomocą światła. Oprócz tego niniejszy sposób daje jeszcze tę korzyść, że przebieg polimeryzacji można lepiej regulować, tak że można zmieniać własności produktu końcowego, np. jego lepkość lub rozpuszczalność, zależnie od stosowanych warunków reakcji, jak temperatury i dodatków do masy reakcyjnej, to jest katalizatorów, środków emulgujących i rozpuszczalników.

Przykład I. Do naczynia, zaopatrzonego w dobre mieszało i chłodnicę zwrotną, w którym znajduje się 400 części wagowych 25%-owego roztworu soli kuchennej, zmieszanych z 2 częściami wagowymi środka emulgującego (np. soli sodowej sulfonowanego alkoholu tłuszczowego), dodaje się powoli w temperaturze 90°C mieszaninę, składającą się z 100 części wagowych chlorooctanu winylowego, 0,5 części wagowych nadtlenu benzoylowego i 2 części wagowych dwuoksanu. Następuje natychmiast polimeryzacja, przyczem bezbarwny produkt polimeryzacji wydziela się w postaci grubego proszku z wydajnością 96%. Po dodaniu całkowitej wyżej wymienionej mieszaniny ogrzewa się naczynie jeszcze w ciągu godziny w temperaturze 90°C, następnie zawar-

tość przesącza się, przemywa wodą i suszy. Produkt polimeryzacji stanowi bezbarwną, przezroczystą jak szkło żywicę. Można ją stosować jako surowiec do wytwarzania lakieru; jako masę do natryskiwania; jako masę do wytłaczania.

Przykład II. Do 200 części wagowych 25% -owego roztworu soli kuchennej, zawierającego 1,2 części wagowych benzylonaftalenosulfonianu sodowego i 0,8 części wagowych oksydodekanosulfonianu sodowego, dodaje się, mieszając, kroplami w temperaturze 90°C 50 części wagowych chlorooctanu winylowego, który zawiera 0,25 części wagowych nadtlenu benzoylowego i 2 części wagowych epichlorohydryny. Wkrótce następuje polimeryzacja, przebiegająca gładko i równomiernie. Reakcja zachodzi w przeciwstawieniu do polimeryzacji samego estru równomiernie i bez podrzucania się mieszaniny reakcyjnej. Nie następuje przytem ani zmydlenie się monomerycznego estru, ani zabarwienie się produktu polimeryzacji. Gdy wszystko wkroplono do masy reakcyjnej, polimeryzuje się jeszcze w ciągu jednej godziny w temperaturze 90°C, następnie odlewa się ciecz zapomocą dekantacji, przemywa produkt i suszy go w próżni. W ten sposób otrzymuje się w jednym zabiegu pracy zupełnie jednolity produkt końcowy. Produkt polimeryzacji otrzymuje się praktycznie z ilościową (teoretyczną) wydajnością w postaci bezbarwnej żywicy drobnoziarnistej, rozpuszczającej się łatwo i bez pozostałości w acetonie i innych ketonach, w chlorowanych węglowodorach, rozmaitych estrach i w mieszaninach rozpuszczalników.

Przykład III. Do naczynia, zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną, w którym znajduje się 100 części wagowych 21,5% -owego roztworu chlorku wapnia, zadanego 1 częścią wagową środka emulgującego, dodaje się w temperaturze 90°C powoli kroplami mieszaninę, składającą się z 25 części wagowych chlorooctanu winylowego i 0,12 części wagowych nadtlenu benzoylowe-

go, a następnie ogrzewa się jeszcze w ciągu jednej godziny do 90°C. Produkt polimeryzacji wydziela się przytem prawie ilościowo w postaci gruboziarnistej, bezbarwnej żywicy, którą oddziela się od roztworu elektrolitu, przemywa wodą i suszy. Co do rozpuszczalności produkt ten jest równy produktowi według przykładu II i nadaje się do wytwarzania lakierów, zwłaszcza lakierów elektroizolacyjnych.

Przykład IV. 40 części wagowych octanu winylowego i 120 części wagowych chlorku winylowego miesza się z 0,5 części wagowych nadtlenu octowego ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} - \text{O} \cdot \text{H}$), a otrzymaną mieszaninę zadaje się roztworem 20 części wagowych chlorku sodowego w 100 częściach wagowych wody i ogrzewa mieszaninę reakcyjną w autoklawie najpierw w ciągu 6 godzin w temperaturze 50°C, a następnie 6 godzin w temperaturze 80°C. Produkt polimeryzacji stanowi biała drobnoproszkowata masa, którą przemywa się i suszy. Otrzymany produkt rozpuszcza się dobrze w acetonie i węglowodorach aromatycznych, w alkoholu zaś i węglowodorach niearomatycznych rozpuszcza się niezupełnie.

Przykład V. Do 300 części wagowych 25% -owego roztworu chlorku sodowego, zawierającego 1% środka emulgującego, dodaje się powoli, mieszając i z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej, w temperaturze 80°C mieszaninę, składającą się z 60 części wagowych chlorooctanu winylowego, 43 części wagowych octanu winylowego i 0,5 części wagowych nadtlenu benzoylowego. Polimeryzacja przebiega szybko i równomiernie i kończy się przy dalszem ogrzewaniu w ciągu 1½ godziny w temperaturze 80°C. Produkt polimeryzacji przemywa się i suszy w próżni, otrzymuje się go w postaci bezbarwnej, przezroczystej żywicy, rozpuszczającej się w acetonie i innych ketonach, w chlorowanych węglowodorach, estrach i mieszaninach rozpuszczalników. Otrzymany produkt można stosować jako surowiec do wytwarzania la-

kierów, jako masę do wytłaczania i natryskiwania oraz jako kleiwo. Przeprowadzając polimeryzację tych składników bez zastosowania wymienionych warunków, otrzymuje się produkty nierozpuszczalne.

Przykład VI. Do 200 części wagowych 20%-owego roztworu siarczanu sodowego, do którego dodano 2 części wagowe soli sodowej sulfonowanego alkoholu tłuszczowego, jako środka emulgującego, dodaje się powoli, mieszając, w temperaturze 80°C 50 części wagowych octanu winylowego, zadanego 0,25 częściami wagowymi nadtlenu benzoylowego. Polimeryzację kończy się przez dalsze ogrzewanie w ciągu 1½ godziny w temperaturze 80°C. Produkt, otrzymany po przemyciu wodą i wysuszeniu, stanowi lepka, bezbarwną żywicę, która zachowuje się co do rozpuszczalności i innych własności tak samo, jak octan wielowinyłowy.

Przykład VII. Do roztworu, składającego się z 200 części wagowych 25%-owego roztworu chlorku sodowego i 2 części wagowych środka emulgującego, dodaje się powoli, mieszając, w temperaturze 80°C mieszaninę, składającą się z 40 części wagowych octanu winylowego, 10 części wagowych

dwuchlorooctanu winylowego i 0,25 części wagowych nadtlenu benzoylowego. W celu ukończenia polimeryzacji mieszaninę ogrzewa się jeszcze w ciągu 2½ godziny. Otrzymany produkt polimeryzacji stanowi, po przemyciu wodą i wysuszeniu, drobnoziarnistą, przezroczystą żywicę, rozpuszczającą się w acetonie i innych ketonach, w chlorowanych węglowodorach, w węglowodorach benzenowych, estrach i mieszaninach rozpuszczalników.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania estrów wielowinyłowych, znamienny tem, że monomeryczne estry polimeryzuje się w wodnych roztworach elektrolitów obojętnych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się dodatki, wpływające na polimeryzację, jak środki przyspieszające, emulgujące lub regulujące reakcję.

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

