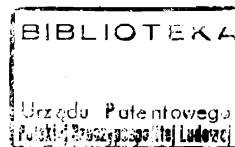


Warszawa, 9 stycznia 1937 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C08 47/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24079.

Röhm & Haas Aktiengesellschaft
(Darmstadt, Niemcy).

Kl. 39 b, 27.

396 4 47/12

Sposób wytwarzania przedmiotów kształtowanych, zwłaszcza płyt, z produktów polimeryzacji związków nienasyconych.

Zgłoszono 16 października 1935 r.

Udzielono 27 października 1936 r.

Pierwszeństwo: 6 grudnia 1934 r. (Niemcy).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób wytwarzania przedmiotów kształtowanych, zwłaszcza płyt, z produktów polimeryzacji związków nienasyconych, zwłaszcza takich kształtek lub płyt, które mogą być użyte, jako namiastka szkła.

Sposób według wynalazku polega na tem, że produkty polimeryzacji, które w temperaturze pokojowej posiadają wytrzymałość i twardość dostateczną do ich zastosowania, jako namiastki szkła i do podobnych celów użytkowych, kształtuje się w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem w formach o gładkich ścianach, a zwłaszcza w formach szklanych, np. między płytami szklanymi.

Sposobem według wynalazku można kształtować mieszane produkty polimeryzacji, albo produkty polimeryzacji, posiadające dostateczną twardość w temperaturze pokojowej.

Odpowiedniami okazały się między innymi ester metylowy i ester etylowy kwasu metakrylowego, jak również styren. Można również kształtować w ten sposób mieszaniny tych produktów polimeryzacji albo produkty polimeryzacji mieszaniny tych związków ze sobą lub z innymi związkami, dającymi się polimeryzować. Produkty polimeryzacji muszą posiadać, jako namiastki szkła, odpowiednią wytrzymałość, twardość i t. d., żeby je można było

bez uszkodzenia usuwać z formy. Przy wytwarzaniu kształtek, które jako składnik główny zawierają np. spolimeryzowany ester metylowy kwasu metakrylowego albo mieszaninę lub mieszany produkt polimeryzacji estru metylowego i etylowego kwasu metakrylowego, dodatek innych polimeryzujących się związków nie powinien na ogół przekraczać 20 — 30%. Przy jednoczesnym stosowaniu materiałów dodatkowych, np. środków zmiękczających i t. d., również i ilość tych dodatków powinna się znajdować w takich granicach, żeby ich obecność nie przeszkadzała przy wykonywaniu sposobu, np. żeby nie powodowała trudności przy wyjmowaniu kształtek z form. Przy dodawaniu olejów, które często ułatwiają wyjmowanie kształtek z form, można ewentualnie zwiększyć dodatek innych materiałów, np. środków zmiękczających, ponad zwykle używaną ilość.

Wiadomo, że przy wytwarzaniu szkła, nierozpryskującego się przy rozbiciu, wkłada się między szyby szklane elastyczne rozciągliwe giętkie błony z produktów polimeryzacji, np. z estrów kwasu akrylowego, którym ewentualnie przez dodanie materiałów dodatkowych, np. środków zmiękczających, nadano odpowiednie właściwości, poczem błony te skleja się z szybami pod ciśnieniem. Następuje przytem tak mocne sklejenie błony z produktu polimeryzacji z szybami szklanymi, iż powstają tafle jednorodne. Trudno więc było przewidzieć, że twarde produkty polimeryzacji dadzą się kształtować w podwyższonej temperaturze, a więc w stanie zmięknym, między płytami szklanymi, i że po wytworzeniu kształtek można je będzie oddzielać od płyt szklanych.

Okazało się, że sposobem według wynalazku można wytwarzać z produktów polimeryzacji płyty i inne przedmioty, których powierzchnie są doskonale wypolerowane, czego nie można wogóle osiągnąć innymi środkami. Jeśli na płytach szklanych,

np. przez wytrawianie, wytworzy się desenie, to desenie te odbijają się bardzo dobrze na płytach z produktów polimeryzacji.

Sposób według wynalazku przeprowadza się np. tak, że gotowe płyty z produktu polimeryzacji stłacza się w podwyższonej temperaturze, np. 30 — 100°C, pod ciśnieniem np. 5 atm między gładkimi taflami szklanymi. O ile użyje się silnie spolimeryzowanych produktów o dostatecznej twardości, to po dostatecznym ostygnięciu odstają one same od tafli szklanych. W pewnych przypadkach trzeba płytę oddzielić od tafli szklanych, stosując niewielki wysiłek. Jednakże nawet i w tych przypadkach otrzymuje się z produktów polimeryzacji płyty o bardzo gładkiej powierzchni.

Do produktów polimeryzacji czystych lub mieszanych albo mieszanin produktów polimeryzacji można dodawać znanych materiałów dodatkowych, np. środków zmiękczających, barwników, materiałów wypełniających, środków zmętniających, estrów celulozy, eterów celulozy, kauczuku, gutaperki i t. d. Przy wyborze materiałów dodatkowych oraz przy doborze ich ilości trzeba zwracać uwagę na to, żeby twardość produktu polimeryzacji nie została szkodliwie obniżona, co może spowodować przyklejenie się płyt z produktów polimeryzacji do tafli szklanych. Przez dodanie środków zmiękczających, jak np. estrów kwasu ftalowego, zwiększa się zdolność przywierania płyt do tafli szklanych. Istnieją jednakże środki zmiękczające, które mogą obniżyć zdolność przywierania. Takim środkiem jest np. fosforan trójkrezyłowy.

Zdolność przywierania można również zmniejszyć przez dodanie innych materiałów, np. oleju. Do produktów polimeryzacji można wprowadzać znaczne ilości innych ciał, nadając tym produktom pożądane właściwości i otrzymując z nich pomimo to płyty, łatwo odstające od form, np. od tafli szklanych, i posiadające bardzo gładkie powierzchnie. Doświadczenia wykazały np.,

że do odpowiednich produktów polimeryzacji można dodać do 25% i więcej środków zmniejszających, jeżeli np. jednocześnie zmniejszy się działanie środka zmniejszającego przez dodanie środków, obniżających zdolność przywierania, np. przez dodanie olejów.

Można również postępować w ten sposób, że związki monomeryczne lub mieszaniny tych związków z odpowiednimi dodatkami można polimeryzować w formach, odpowiadających wyżej wymienionym wymaganiom, a więc np. między płytami szklanymi. Postępuje się np. w ten sposób, że do formy, której płaskie ściany składają się z płyt szklanych, wprowadza się materiały wyjściowe, przeznaczone do spolimeryzowania, albo materiały spolimeryzowane wstępnie i znanymi metodami, najlepiej przez ogrzewanie, przeprowadza się w płaskiej formie polimeryzację aż dożądanego stopnia. Następuje przytem najpierw złączenie wytworzonych płyt z płytami szklanymi, jednakże podczas ostygnięcia płyty odstają same, o ile są dostatecznie spolimeryzowane, albo też dają się stosunkowo łatwo oddzielić od płyt szklanych. Sposób ten można przeprowadzać, umieszczając płyty szklane w pewnym odstępie od siebie, odpowiadającym grubości żądanej płyty z produktu polimeryzacji, poczem zamykając na krawędziach odstępy między płytami odpowiednim materiałem, np. papierem, i tworząc z nich formę płaską.

Ponieważ podczas polimeryzacji następuje ewentualnie znaczne zmniejszenie objętości, żądane jest stosowanie form lub komór o ściankach ruchomych. Można np. postępować w ten sposób, że między ścianami komory umieszcza się podatne wkładki, umożliwiające zsuwanie się ku sobie w pewnym stopniu ścianek komory.

Jako takie wkładki pośrednie mogą służyć przede wszystkim produkty polimeryzacji, posiadające dostateczną podatność i mogące zawierać substancje dodatkowe, np.

środki zmniejszające i t. d. Można również używać w tym celu takich materiałów, jak kauczuk, żelatyna i t. d. Oczywiście takie wkładki pośrednie nie powinny zawierać substancji, mogących zakłócić lub uniemożliwić samą polimeryzację.

Postępuje się np. w ten sposób, że na płytę szklaną nakleja się w pewnych odstępach płytki z materiału elastycznego. Płytki te umieszcza się najlepiej na brzegach płyty szklanej. Przy zastosowaniu wkładek z odpowiednich produktów polimeryzacji można je umieszczać również w innych miejscach płyt szklanych. Płytki mogą być np. z żelatyny z zawartością 20% gliceryny, ich długość może wynosić np. 3 cm, szerokość — 0,5 cm, a grubość — 0,6 cm. Drugą szybę szklaną nakleja się na wkładki elastyczne tak, żeby obie szyby szklane pokrywały się wzajemnie i zapomocą wkładek były utrzymywane w żądanej od siebie odległości. Następnie boki i odstępy boczne zamyka się szczelnie, np. zapomocą odpowiedniego papieru, pozostawiając otwarte miejsce, służące do wprowadzania materiału, przeznaczonego do polimeryzacji. Tak wytworzoną komorę, napełnioną materiałem, przeznaczonym do spolimeryzowania, ogrzewa się na stojąco z obu stron do temperatury, koniecznej do przeprowadzenia polimeryzacji. Po wytworzeniu płyty studzi się formę, rozkłada ją i usuwa wytworzoną płytę.

Przykład 1. Do komory, utworzonej w sposób wyżej opisany, wprowadza się mieszaninę 85 części monomerycznego estru metylowego kwasu metakrylowego z 15 częściami ftalanu izobutyloвого i nadtlenu benzoylu, jako przyspieszacza polimeryzacji. Następnie w ciągu kilku godzin ogrzewa się, utrzymując temperaturę mniej więcej 80°C, przyczem następuje kurczenie się cieczy. Wytworzony produkt polimeryzacji przykleja się do płyt szklanych. Wskutek kurczenia się produktu polimeryzacji powstaje nacisk na wkładki elastycz-

ne, tak iż wkładki te odpowiednio do kurczenia się produktu polimeryzacji zostają stłoczone, co powoduje zbliżanie się do siebie płyt szklanych, tak iż między tymi płytami a produktem polimeryzacji nie tworzą się puste przestrzenie. Po skończonej polimeryzacji i ostygnięciu otrzymana płyta daje się oddzielić i posiada zupełnie gładką powierzchnię. Aby uniknąć strat, powodowanych pękaniem płyt, do studzenia i odłączania używa się ciepłej wody.

Przykład 2. Monomeryczny ester etylowy kwasu metakrylowego z dodatkiem 0,1% nadtlenku benzoylu wlewa się do komory szklanej, a następnie w tej komorze ogrzewa się w ciągu $\frac{1}{4}$ godziny, utrzymując temperaturę mniej więcej 100°C . Ester etylowy kwasu metakrylowego po upływie tego czasu powinien zgęstnieć. Jeżeli to nie nastąpiło, to ogrzewanie prowadzi się dalej. Następnie ogrzewa się, utrzymując temperaturę mniej więcej 80° , jeszcze przez 10 — 20 godzin. Pod koniec temperaturę jeszcze przez kilka godzin utrzymuje się w granicach 100 — 120°C , aby osiągnąć całkowitą polimeryzację. Następnie komorę chłodzi się. Płyty szklane przeważnie same odstają od płyty z produktu polimeryzacji. Po włożeniu do wody można z łatwością oddzielić płyty szklane od płyty z produktu polimeryzacji. Naogół oddzielanie to zachodzi tem łatwiej, im grubsze są płyty, np. płyty, posiadające najmniej grubość 10 mm.

Przykład 3. Sposób przeprowadza się tak, jak podano w przykładzie 2, stosując jednakże zamiast estru kwasu metakrylowego styren. Czas trwania polimeryzacji wynosi około 4 dni, można go jednak jeszcze skrócić, zmieniając warunki polimeryzacji, a zwłaszcza ilość katalizatora.

Przykład 4. Mieszaninę 75 części estru metylowego kwasu metakrylowego, 24 części ftalanu dwubutylowego i 1 część oleju kostnego polimeryzuje się z dodatkiem 0,1% nadtlenku benzoylu w podatnej ko-

morze szklanej. Pomimo miękkości produktu polimeryzacji, można go łatwo usunąć z komory szklanej.

Przykład 5. Mieszaninę 95 części estru metylowego kwasu metakrylowego i 5 części oleju mineralnego polimeryzuje się za pomocą 0,2% nadtlenku benzoylu w podatnej komorze szklanej. Po ostudzeniu i usunięciu płyt szklanych otrzymuje się zmatowany, przezroczysty, połyskujący produkt polimeryzacji.

Przykład 6. 18 części octanu winylu, 80 części estru metylowego kwasu metakrylowego, 1 część oleju kostnego i 1 część oleju terpentynowego polimeryzuje się wstępnie przez czas krótki w temperaturze mniej więcej 100°C w podatnej komorze szklanej z dodatkiem 0,5% nadtlenku benzoylu, a następnie ogrzewa się przez 48 godzin, stosując temperaturę około 50 — 60°C , a potem jeszcze około 10 godzin, stosuje temperaturę 80 — 100°C .

Przykład 7. Ester metylowy kwasu metakrylowego z dodatkiem 0,05% nadtlenku benzoylu i 1% oleju kostnego polimeryzuje się w podatnej komorze szklanej.

Przykład 8. Podatną komorę szklaną wytwarza się z płyt szklanych, wytrawionych kwasem fluorowodorowym, a poza tem sposób przeprowadza się tak, jak podano w przykładzie 7. Otrzymuje się płytę, która na powierzchni swej posiada miejsca wytrawione, odpowiadające w zupełności miejscom, wytrawionym kwasem fluorowodorowym na płytach szklanych.

Przykład 9. Postępuje się tak, jak opisano w przykładzie 8, z tą różnicą, że powierzchnia płyt komory szklanej jest zmatowana strumieniem piasku. Otrzymana płyta posiada powierzchnię, całkowicie odpowiadającą powierzchniom płyt szklanych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania przedmiotów

kształtowanych, zwłaszcza płyt. z produktów polimeryzacji związków nienasyconych, znamienny tem, że produkty polimeryzacji, czyste lub mieszane, albo mieszaniny produktów polimeryzacji, posiadające w temperaturze pokojowej wytrzymałość i twardość dostateczne, np. do użycia ich, jako namiastki szkła, poddaje się ściskaniu w formach, najlepiej szklanych, utworzonych np. z płyt szklanych, w podwyższonej temperaturze, ewentualnie pod ciśnieniem, poczem przedmioty po stwardnieniu usuwa się z formy przy zastosowaniu ochładzania.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do produktów polimeryzacji przed stłaczaniem dodaje się środków zmiękczających, olejów i t. d., w celu otrzymania przedmiotów, posiadających właściwość łatwego oddzielania się od formy.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że do formy wprowadza się materiały, dające się polimeryzować, materiały spolimeryzowane częściowo, ewentualnie z dodatkiem materiałów zmiękczających i innych, poczem materia-

ły te poddaje się polimeryzacji przez ogrzewanie.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że stosuje się formy o ściankach ruchomych względem siebie.

5. Sposób według zastrz. 3 i 4, znamienny tem, że między ścianami formy, np. płytami szklanymi, umieszcza się podatne wkładki, umożliwiające zbliżanie się ścianek formy w miarę kurczenia się jej zawartości podczas przebiegu polimeryzacji.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że stosuje się formy szklane, utworzone z płyt szklanych, połączonych na krawędziach szczelnym materiałem giętym, np. papierem.

7. Sposób według zastrz. 1 do 6, znamienny tem, że stosuje się płyty szklane, tworzące formę, posiadające obróbką powierzchnię, np. przez szlifowanie, matowanie, wytrawianie i t. d.

Röhm & Haas
Aktiengesellschaft.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.