



PATENTNI SPIS BR. 10747

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za proizvodnje veštačkih masa.

Prijava od 15. maja 1933.

Važi od 1. septembra 1933.

Pravo prvenstva od 23. maja 1932 (Nemačka).

Do sada nije uspelo, na osnovu mnogobrojnih predloženih postupaka, da se proizvede polimerizacioni produkt vinilhlorida, koji bi istovremeno sjedinjavao dovoljno veliku rastvorljivost sa dovoljnom čvrstoćom. Stoga veštačke mase na bazi polivinilhlorida nisu mogle da nađu dovoljno rasprostranjenu primenu u odnosnoj industriji.

Izloženi pronalazak odnosi se na postupak, pri kome se postiže dejstvo delimičnim hloriranjem nekog vinilhlorida, koji je na proizvoljan način polimerizovan, tako da iz toga proizvedene veštačke mase pokazuju znatno veću čvrstoću od produkata, dobivenih iz odgovarajućih nehlorenisanih polivinilhalogenida. Dok se, dakle, do sada moralo izazvati, po mogućstvu, što obilnija polimerizacija, da bi se došlo do visokih čvrstoća, što je, međutim, bilo skopčano sa smanjivanjem rastvorljivosti, sada se n.p.r. iz sasvim slabo polimernog polivinilhlorida, koji do duše pokazuje dobru rastvorljivost, ali usled nedovoljne čvrstoće na kidanje nema nikakvih, ili samo ništavnih osobina za obrazovanje filma, može dobiti naknadnim hloriranjem produkt, koji je veoma podesan za prerađivanje u skupocene filmove, lak, folije i veštačka vlakna. Hloreniranjem dobivena povećana mehanička čvrstoća produkata dopušta, dakle, osim toga da se preduzme depolimerizacija, čime se postiže još bolja rastvorljivost i niža tačka umekšavanja odgovarajućih produkata, a da se očuva dovoljna čvrstoća, što ima značaja za prerađivanje u folije, ili mase za prskače, ili presovanje. Dakle i visoko

polimerni produkti, na poznati način dobiveni, koji, do duše, sami po sebi imaju dovoljnu čvrstoću, ali nedovoljnu rastvorljivost, mogu se prema pronalasku podvrgnuti delimičnom hloriranju i istovremeno (n.p.r. kada se hlorenisanje izvodi pri povećanoj temperaturi) ili posle depolimerizacije na poznati način. Podesnim spajanjem hloreniranja i depolimerizacije mogu se dovesti produkti niskog stupnja polimerizacije sa dobrom rastvorljivošću, ali se loše mehaničke čvrstoće i produkti visokog stupnja polimerizacije sa lošom rastvorljivošću, ali dobre čvrstoće na međustupnjeve, koji pokazuju prema svakoj vrsti upotrebe podesan stupanj rastvorljivosti i čvrstoće.

Hloriranjem već polimerisanih vinilhlorida nastaju nova tela, čija hemiska struktura još nije razbistrena. Ipak je utvrđeno, da se uvedeni halogen saponifikacijom sa alkali-jama ne može bez daljeg otepeti. Pošto nema analognih slučajeva treba smatrati mogućnost i osobeno dejstvo hloriranja već polimerizovanih halogenida kao sasvim neočekivano.

Postupak će prema pronalasku biti korisno izveden tako, da se na proizvoljan način dobiveni polivinilhlorid podvrgne uticaju hlora u nekom podesnom rastvoru sretstvu ili sretstvu za nabubrenje n.p.r. tetrahlorugljeniku, tetrahloretanu ili t. sl. pri čemu se opaža odvajanje hlorovodonika. Kada je hloreniranje napredovalo do željenog stupnja, tada se proizvod izdvaja iz sretstva za rastvaranje. Ovo se može izvršiti na poznati način n.p.r. destilacijom rastvornog sretstva, u datom slučaju finom

podelom rastvora, ili taloženjem pomoću podesnih sredstava n.pr. alkohola, posle čega se, u poslednjem slučaju, mogu prilepljeni delići sredstva za rastvaranje i taloženje mehanički odstraniti (sisanjem ili zbacivanjem).

Dobiveni proizvod je bela prašena masa, koja može da nađe primenu u proizvodnji veštačkih materija mnogostruke vrste, kao filmova, laka, sredstava za impregnisanje, mase za presovanje i prskanje, folija za pakovanje i t. d. Najbitnija obeležja proizvoda jesu njihova potpuna neosetljivost prema vodi, alkoholu, etru, benzinu, a kod filmova postojanost pri niskim temperaturama od oko -10° , kao i njihova nesagorljivost (nezapaljivost). Dodatkom sredstava za razmekšavanje, kao etra fosforne kiseline, esteraftalne kiseline, ricinusovog ulja, lanenog ulja, može da se utiče proizvoljno na istegljivost; mogu se po potrebi dodati i materije za bojenje i punjenje.

Primer 1. 100 delova niskopolimernog polivinilhlorida, koji je do 10% rastvorljiv u butilacetatu, dobiven polimerizacijom vinilhlorida u autoklavu u prisustvu benzoil-superoksida i anhidrida sirćetne kiseline pri 60° C, a koji nije u stanju da obrazuje nikakav lakfilm usled nedovoljne čvrstoće, biće suspendovano u 2000 delova tetrahlorugljenika, posle čega se uvodi hlor pri $60-70^{\circ}$ C. Pošto se utvrdilo, posle uzete probe, da produkt ima dobre osobine za obrazovanje filma, biće hloriranje obustavljeno, posle hlađenja tečnost se pomeša sa 600 delova metanola i profiltriše od taloženog produkta hloriranja. Najzad se ispirá metanolom dok se ne oslobodi od kiseline

i suši se. Beli prašak sadrži $64-66\%$ hlora i rastvorljiv je do 25% u butilacetatu, acetontenzolu, etilenhloridu. Iz toga proizvedeni filmovi imaju čvrstoću na kidanju od $5-6$ kg/mm².

Primer 2. 100 delova visokopolimernog polivinilhlorida, koji je gotovo nerastvoran u uobičajenim sredstvima za rastvaranje, dobija se istim načinom rada kao što je u primeru 1 navedeno, no pri upotrebi temperature od svega $35-40^{\circ}$ C, treba rastvoriti u 2500 delova tetrahloretena pri $70-80^{\circ}$ C i na to pri povećanju temperature na 100° C uvesti hlor. Pošto popusti razvijanje hlorovodonika, u rastvor se uduva vodena para, celishodno pod smanjenim pritiskom, do potpunog odstranjenja tetrahloretena, koji može ponova da se dobije natrag. Produkt hloriranja koji zaostane u kotlu, suši se u vakuumu. To predstavlja beo prah, koji je do 30% rastvorljiv u sredstvima a rastvaranje, navedenim u primeru 1 i sadrži 68% hlora. Iz toga proizvedeni filmovi pokazuju otpornost na kidanje od oko 7 kg/mm² pri rastezanju od $4-5\%$.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodjenje veštačkih masa iz vinilhlorida, naznačen time, što se polivinilhlorid u rastvornom ili suspenzionom sredstvu pod uticajem hlora dalje hloriše.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za vreme, ili posle hloriranja preduzima depolimerizacija pod uticajem podesne više temperature.