

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 129 792

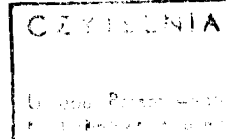
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 10 29 /P. 227540/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 05 10

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 15



Int. Cl.³ C08F 6/10

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Elżbieta Wardzińska, Grażyna Cynkowska
Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA POLIMERÓW I KOPOLIMERÓW AKRYLONITRYLU O MAŁEJ ZAWARTOŚCI WOLNEGO AKRYLONITRYLU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów akrylonitrylu, które odznaczają się zmniejszoną zawartością wolnego akrylonitrylu.

Polimery i kopolimery akrylonitrylu wytwarza się znanymi sposobami przez polimeryzację rodnikową akrylonitrylu lub przez kopolimeryzację rodnikową akrylonitrylu z innymi monomerami nienasyconymi. Uzyskuje się produkt w postaci proszku, który po wysuszeniu poddaje się granulacji, w postaci roztworu, zwłaszcza w dwumetyloformamidzie lub w stężonym roztworze wodnym $ZnCl_2$ lub rodników, lub w postaci dyspersji wodnej. W celu otrzymania włókien przeprowadza się otrzymane w postaci proszku polimery lub kopolimery akrylonitrylu w roztwór w rozpuszczalniku organicznym lub w wodnym roztworze soli nieorganicznych, albo stosuje się do przędzenia jako roztwór otrzymany bezpośrednio przez polimeryzację w rozpuszczalniku.

Wytworzone znanymi sposobami polimery i kopolimery akrylonitrylu zawierają wolny akrylonitryl w ilości wynoszącej na ogół od 50 do 2 000 ppm/części wagowych akrylonitrylu na milion części wagowych polimeru lub kopolimeru/. Akrylonitryl jest toksyczny i istnieje uzasadnione podejrzenie, że ma on własności rakotwórcze. Z tego względu dąży się do uzyskania polimerów i kopolimerów o jak najmniejszej zawartości akrylonitrylu.

Znane sposoby, prowadzące do tego celu są mało efektywne. Polegają one na przedłużeniu czasu polimeryzacji i zastosowaniu bardziej reaktywnych inicjatorów polimeryzacji

rodnikowej, z ewentualnym dodatkowym wprowadzaniem inicjatora pod koniec polimeryzacji. Inne znane sposoby polegają na destylacji wody wraz z resztkami akrylonitrylu z mieszaniny poreakcyjnej lub na długotrwałym suszeniu produktu polimeryzacji, zwłaszcza pod zmniejszonym ciśnieniem, a także - na wyłaczaniu ze szczególnie dokładnym odgazowaniem. Żaden z tych znanych sposobów nie umożliwia uzyskania w prosty sposób produktu o wymaganej małej zawartości wolnego akrylonitrylu, na przykład poniżej 40 ppm.

Obecnie stwierdzono, że polimery i kopolimery akrylonitrylu o małej zawartości wolnego akrylonitrylu uzyskuje się w ten sposób, że do zawierającego wolny akrylonitryl polimeru lub kopolimeru akrylonitrylu dodaje się związek, zawierającego w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową, w takiej ilości, aby na 1 mol wolnego akrylonitrylu przypadała co najmniej jedna pierwszorzędowa grupa aminowa.

Sposób według wynalazku nadaje się do zmniejszania zawartości wolnego akrylonitrylu w homopolimerach akrylonitrylu, w jego kopolimerach i terpolimerach, zwłaszcza ze styrenem, butadienem, estrami akrylowymi i metakrylowymi, kwasem akrylowym i metakrylowym i pochodnymi kwasu itakonowego, a także z innymi monomerami nienasyconymi.

Jeżeli homopolimer lub kopolimer akrylonitrylu występuje w postaci proszku, to dodaje się do niego związek, zawierającego w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową, którego temperatura wrzenia wynosi korzystnie powyżej 150°C , najkorzystniej powyżej 200°C , a następnie stapia się otrzymaną mieszaninę w podwyższonej temperaturze, po czym nadaje się jej kształt z jednoczesnym ochłodzeniem. Operację tę przeprowadza się najlepiej przez wyłaczanie połączone z granulacją. Do niektórych polimerów można też zastosować walcowanie.

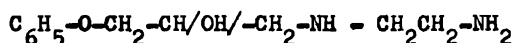
Jeżeli natomiast homopolimer lub kopolimer akrylonitrylu występuje w postaci dyspersji wodnej lub roztworu w rozpuszczalniku organicznym lub w roztworze wodnym soli nieorganicznych, to do takiej dyspersji lub roztworu dodaje się związek, zawierającego w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową, po czym dyspersję lub roztwór wraz z tym dodatkiem ogrzewa się w temperaturze od 20 do 100°C . Po zakończeniu ogrzewania, którego czas ustala się w zależności od czasu trwania reakcji akrylonitrylu z aminą, usuwa się korzystnie nie przereagowaną aminę przez oddestylowanie jej z częścią wody lub rozpuszczalnika organicznego. Wiązanie wolnego akrylonitrylu w sposobie według wynalazku polega na cyjanoetylowaniu aminy. Na przykład przy użyciu okta-decyloaminy powstaje nieszkodliwa nielotna N-cyjanoetylookta-decyloamina.

W obu opisanych powyżej sposobach według wynalazku /stapianie stałego polimeru lub ogrzewanie dyspersji lub roztworu/ można stosować wiele różnych związków, zawierających w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową. W sposobie polegającym na przerobieniu proszku przez stapianie szczególnie dobrze nadają się: abietyloamina oraz związki o wzorze ogólnym RNH_2 , w którym R oznacza grupę alkilową, alkenyloową lub alkadienyloową, zawierającą co najmniej 7 atomów węgla. Można stosować zwłaszcza okta-decyloaminę lub oleiloaminę.

Można też stosować związki z grupy aminoamidów. Aminoamidy zawierają co najmniej jedną grupę aminoamidową, zwłaszcza grupę $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$

lub $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Korzystnie stosuje się produkty kondensacji kwasu karboksylowego, zwłaszcza nasyconego lub nienasyconego kwasu tłuszczowego, zawierającego w cząsteczce co najmniej 12 atomów węgla, alifatycznego kwasu dwukarboksylowego, zwłaszcza kwasu adypinowego, azelainowego lub sebacynowego, zwłaszcza kwasu izoftalowego, lub dimeryzowanych kwasów tłuszczowych, z nadmiarem molowym etylenodwuaminy, dwumetylenotrójaminy lub trójetylenocząteroaminy.

Inna grupa amin pierwszorzędowych, nadających się do stosowania w sposobie według wynalazku, to produkty przyłączenia etylenodwuaminy, dwuetylenotrójaminy lub trójetylenocząteroaminy do związków zawierających w cząsteczce co najmniej jedną grupę epoksydową, jak tlenek etylenu, tlenek propylenu, eter fenylowoglicydylowy lub dianowa żywica epoksydowa. Poniżej podane są przykłady takich związków:



Opisane powyżej związki nadają się do stosowania w celu zmniejszenia zawartości wolnego akrylonitrylu nie tylko w przypadku polimerów w postaci proszku, lecz także - w przypadku roztworów w rozpuszczalnikach organicznych.

W celu zmniejszenia zawartości wolnego akrylonitrylu w homopolimerze lub kopolimerze akrylonitrylu, występującym w dyspersji wodnej lub w wodnym roztworze soli nieorganicznych stosuje się najkorzystniej aminy rozpuszczalne w wodzie o wzorze RNH_2 -alkil CC-12-18, cykloheksyl, jak etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina lub trójetylenocząteroamina, a zwłaszcza - alkanoloaminy zawierające 2 lub 3 atomy węgla w cząsteczce, jak etanoloamina, a także aminokwasy karboksylowe lub sulfonowe, np. kwas aminooctowy, zwłaszcza w postaci rozpuszczalnych w wodzie soli sodowych, potasowych lub amonowych.

Warunki przeprowadzania operacji zmniejszania zawartości wolnego akrylonitrylu zależą głównie od postaci i podstawowych właściwości polimeru lub homopolimeru akrylonitrylu. Jeżeli polimer lub homopolimer akrylonitrylu występuje w postaci proszku przeznaczonego do granulacji, to stosowany zazwyczaj czas przebywania polimeru w wysokiej temperaturze oraz temperatura granulacji są wystarczające do przereagowania dodanej przed granulację aminy z wolnym akrylonitrylem.

W przypadku roztworów w rozpuszczalnikach organicznych stosuje się ogrzewanie z dodatkiem aminy w ciągu 20 min - 6 godz. w temperaturze nie wyższej od temperatury wrzenia danego rozpuszczalnika pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym /do $6 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ /. W przypadku dyspersji wodnych lub roztworów w wodnych roztworach soli nieorganicznych stosuje się mieszanie z dodatkiem aminy w ciągu 0,5 - 6 godz. w temperaturze nie wyższej od temperatury wrzenia wody pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym /do $6 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ /, korzystnie w temperaturze 20 - 100°C, najkorzystniej 50 - 80°C.

P r z y k ł a d I. Kopolimer styrenu z akrylonitrylem w postaci proszku zawierającego 70 ppm wolnego akrylonitrylu miesza się z dodatkiem 1 % oktaedecyloaminy i z pigmentami, po czym przeprowadza się granulację w temperaturze 160 - 240°C; czas przebywania kopolimeru w tym zakresie temperatury wynosi 10 minut. Zawartość wolnego akrylonitrylu po granulacji wynosi 40 ppm.

P r z y k ł a d II. Do dyspersji wodnej kopolimeru metakrylanu metylu, kwasu akrylowego i akrylonitrylu, zawierającej 50 ppm wolnego akrylonitrylu, dodaje się 0,02 % etanoloaminy i ogrzewa w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 60° C. Zawartość wolnego akrylonitrylu zmniejsza się do 30 ppm.

P r z y k ł a d III. Do dyspersji wodnej jak w przykładzie I dodaje się 0,02 % n-butyloaminy i miesza w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny. Następnie oddestylowuje się nie przereagowaną n-butyloaminę wraz z częścią wody pod zmniejszonym ciśnieniem. Zawartość akrylonitrylu zmniejsza się do 20 ppm.

P r z y k ł a d IV. Do 25-procentowego roztworu poliakrylonitrylu w dwumetyloformamidzie, zawierającego 80 ppm wolnego akrylonitrylu, dodaje się 0,01 % etylenodwuaminy i ogrzewa w ciągu 15 min. w temperaturze 90° C. Zawartość wolnego akrylonitrylu zmniejsza się do 20 ppm.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów akrylonitrylu o małej zawartości wolnego akrylonitrylu, z n a m i e n n y t y m, że do zawierającego wolny akrylonitryl polimeru lub kopolimeru akrylonitrylu, korzystnie w postaci proszku, dodaje się związku zawierającego w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową, którego temperatura wrzenia wynosi powyżej 150° C, najkorzystniej powyżej 200° C, w takiej ilości, aby na 1 mol wolnego akrylonitrylu przypadała co najmniej jedna pierwszorzędowa grupa aminowa, a następnie stapia się otrzymaną mieszaninę w podwyższonej temperaturze, po czym nadaje się jej kształt z jednoczesnym ochłodzeniem, zwłaszcza przez wytłaczanie z granulacją lub walcowanie.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek zawierający w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową stosuje się abietyloaminę.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek zawierający w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową stosuje się związek o wzorze ogólnym RNH_2 , w którym R oznacza grupę alkilową, alkenylową lub alkadienylową zawierającą co najmniej 7 atomów węgla, zwłaszcza okta-decyloaminę lub oleiloaminę.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek zawierający w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową stosuje się aminoamid.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że jako aminoamid stosuje się produkt kondensacji kwasu karboksylowego, zwłaszcza nasyconego lub nienasyconego kwasu tłuszczowego, zawierającego w cząsteczce co najmniej 12 atomów węgla, alifatycznego kwasu dwukarboksylowego, zwłaszcza kwasu adypinowego, azelainowego lub sebacynowego, aromatycznego kwasu dwukarboksylowego, zwłaszcza kwasu izoftalowego, lub dimeryzowanych kwasów tłuszczowych, z nadmiarem molowym etylenodwuaminy, dwumetylenotrójaminy lub trójetylenoczteroaminy.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek zawierający co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową stosuje się produkt przyłączenia etylenodwuaminy, dwumetylenotrójaminy lub trójetylenoczteroaminy do związku zawierającego

w cząsteczce co najmniej jedną grupę epoksydową, zwłaszcza tlenku etylenu, tlenku propylenu, eteru fenyłowoglicydylowego lub dianowej żywicy epoksydowej.

7. Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów akrylonitrylu o małej zawartości wolnego akrylonitrylu, z n a m i e n n y t y m, że do dyspersji wodnej zawierającej wolny akrylonitryl polimeru lub kopolimeru akrylonitrylu lub do zawierającego wolny akrylonitryl roztworu polimeru lub kopolimeru akrylonitrylu w rozpuszczalniku organicznym lub w wodnym roztworze soli nieorganicznych dodaje się związku zawierającego w cząsteczce co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową, po czym dyspersję lub roztwór miesza się w temperaturze od 20 do 100° C, a następnie korzystnie usuwa się nie przereagowaną aminę przez oddestylowanie z częścią wody lub rozpuszczalnika organicznego.

8. Sposób według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się aminę rozpuszczalną w wodzie.

9. Sposób według zastrz. 7 lub 8, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się aminę o wzorze ogólnym RNH_2 , w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą od 2 do 18 atomów węgla lub grupę cykloheksylową, etylenodwuaminę, dwuetylenotrójaminę lub trójetylenczteroaminę, alkanoloaminę zawierającą 2 lub 3 atomy węgla w cząsteczce zwłaszcza etanoloaminę, lub aminokwas karboksylowy lub sulfonowy, zwłaszcza w postaci soli sodowej, potasowej lub amonowej.