



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 96-00606

(22) Data de depozit: 20.03.1996

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.11.1997 BOPI nr. 11/1997

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3154448, 3197511

(71) Solicitant: REGIA AUTONOMĂ "GRUPUL INDUSTRIAL AL ARMATEI", BUCUREȘTI, RO;

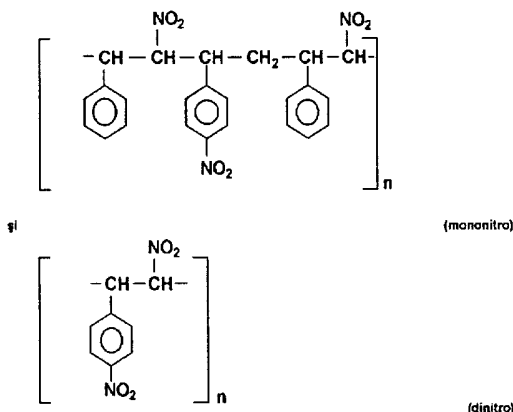
(73) Titular: REGIA AUTONOMĂ "GRUPUL INDUSTRIAL AL ARMATEI", BUCUREȘTI, RO;

(72) Inventatori: POPA CĂLIN, BUCUREȘTI, RO;

(74) Mandatar:

(54) **POLISTIRENI NITRAȚI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A
ACESTORA**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la polistireni nitrați în catenă și în nucleu, mononitro și dinitro, având formula generală:



utilizați ca ingrediente în amestecuri pirotehnice și propulsive și la un procedeu de obținere a acestor polimeri, folosind ca sistem nitrant HNO₃ de concentrație 50... 70 %, în prezența unor cantități mici de catalizator [ZnCl₂ sau Zr(NO₃)₄], la temperatura de 80... 120°C - în cazul mononitro - și un sistem sulfonitric H₂SO₄ de 96... 98 % și HNO₃ de 70... 85 %, la temperatura de 70... 80°C - în cazul polistirenului dinitro. Se obțin polistireni nitrați având grupe funcționale nitro grefate și pe catena alifatică a lanțului macromolecular, în proporție de 2/3 (mononitro), respectiv de 1/2 (dinitro) din totalul grupelor nitro introduse.

Revendicări: 4

RO 112623 B1



Invenția se referă la polistireni nitrați în catenă și nucleu și la un procedeu de obținere a acestora, în vederea folosirii lor ca ingrediente în amestecuri pirotehnice și propulsive.

Se cunosc polistireni nitrați numai în nucleu aromatic, obținuți prin procedee care folosesc ca materie primă organică polistireni izotactici sau atactici cu diverse mase moleculare medii cuprinse de regulă între 30000 și 150000 u.a.m., iar ca sisteme nitrante:

a) amestecuri de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ de diverse concentrații, dar în general folosesc acizii minerali la concentrații maxime (HNO_3 fumans și H_2SO_4 oleum).

Astfel, conform brevetelor USA 3154448 și 3197511, se adaugă gradual polistiren atactic sau izotactic la un amestec nitrant format din HNO_3 fumans și H_2SO_4 oleum, la temperatura inițială de 15... 20°C. Se menține amestecul rezultat timp de 2 h la 50... 55°C, după care se răcește la 25°C și se toarnă într-un volum de apă de aproximativ 10 ori mai mare decât volumul amestecului nitrant, când produsele de reacție precipită. Precipitatul se spală, se neutralizează cu Na_2CO_3 sau NH_4OH până la virajul indicatorului Roșu Congo și se usucă la 80°C.

Principalele dezavantaje ale acestui procedeu sunt:

- consumuri foarte mari de acizi minerali (HNO_3 fumans și H_2SO_4 oleum);
- imposibilitatea recuperării acizilor folosiți pentru reintroducerea în circuitul de fabricație;

- dificultăți în controlul procedurii de nitrare, datorită cantităților mari de căldură degajate la folosirea HNO_3 fumans și a H_2SO_4 oleum, ceea ce poate duce la accidente grave (explozii).

b) amestecuri de HNO_3 fumans în diverși organici inerti (cloroform și tetraclorura de carbon) în prezența unui deshidratant organic (de tipul anhidridei acetice).

c) amestecuri de HNO_3 fumans/dimetilformamida, ca mediu de reacție.

Aceste procedee au ca dezavantaje:

- consumuri mari de solvenți organici relativ scumpi;

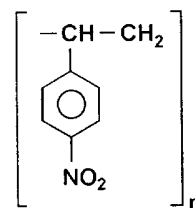
- posibilitate limitată de recuperare a solvenților și reintroducere în circuit;

- obținerea unui grad limitat de substituție, de regulă mai mic de 1,2 grupe NO_2 /unitatea structurală de polimer.

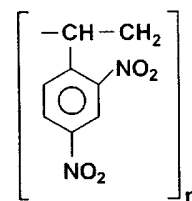
De asemenea, mai este cunoscut un procedeu de nitrare și polimerizare simultană a stirenului folosind ca agent de nitrare HNO_3 fumans, la temperaturi scăzute de 0... 2°C.

Grefarea grupelor nitro prin folosirea acestor procedee de nitrare se face numai pe nucleu aromatic al lanțului macromolecular, în pozițiile *para* și *orto*, gradul maxim de substituție fiind 2 corespunzător unui procent de azot în polimer de 14,2 % (produs dinitro).

Se obțin astfel polistireni nitrați mononitro și dinitro, având formula:



Mononitro (*para*)

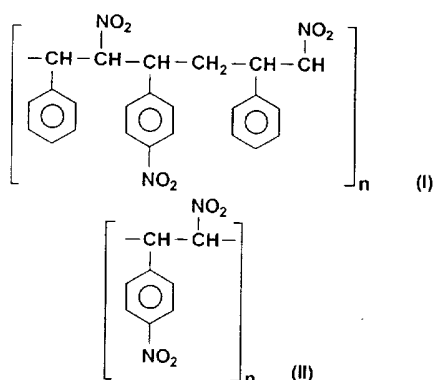


Dinitro (*orto-para*)

Gradul maxim de substituție se obține numai în cazul utilizării ca sistem nitrant a amestecului HNO_3 fumans/ H_2SO_4 oleum.

Folosirea celorlalte sisteme nitrante cunoscute conduce la obținerea unui grad de substituție cuprins de regulă între 0,2 și 1,2.

Polistirenii nitrați, conform invenției, prezintă grupările funcționale nitro grefate atât pe catena alifatică a lanțului macromolecular, cât și pe nucleu, conform formulelor (I) și (II):



Procedeul de obținere a polistirenurilor nitrati de formulele (I) și (II) constă în aceea că nitrarea se efectuează folosind ca agent nitrant HNO_3 de concentrație medie, cuprinsă între 50 și 70 %, raportul gravimetric polistiren/agent nitrant fiind de 1/7... 1/10, în prezența unor cantități mici de catalizator ZnCl_2 sau $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ în proporție de 0,5... 5 % față de masa soluției de HNO_3 , la o temperatură de 80... 120°C și un timp de reacție de 120... 180 min, după care masa omogenă de reacție se răcește la 15... 20°C, iar produsul util care se separă spontan la suprafața acidului epuizat sub forma unei mase semivâscoase se decantează, se spală cu apă distilată, se fierbe, se decantează din nou, se neutralizează cu o soluție diluată de NH_3 , de 0,5... 1 % până la $\text{pH} = 8$, după care produsul de formula (I), obținut se usucă la 80... 85 %, în continuare, în vederea obținerii polistirenurilor nitrati de formula (II), acesta se tratează cu un amestec sulfonitric format din H_2SO_4 de concentrație 90... 98 % și HNO_3 de concentrație 70... 85 %, raportul gravimetric polistiren mononitrat/agent sulfonic fiind de 1/8... 1/16, la o temperatură de 70... 80°C și timp de reacție 60... 90 de min, după care masa de reacție se răcește la 15... 20°C, iar produsul care se separă spontan sub forma unei mase semivâscoase se decantează, se spală cu apă distilată, se fierbe, se decantează din nou, se neutralizează cu o soluție diluată de NH_3 de 0,5... 1 %, până la $\text{pH} = 8$, după care produsul de formula (II) obținut se usucă la 80... 85°C.

În acest mod în prima etapă a procedurii de nitrare prin care se obține polistiren nitrat mono-nitro cu un raport al grupelor funcționale nitro grefate pe catena alifatică a lanțului macromolecular față de totalul grupelor nitro introduse de 2/3, randamentul în produs util este de până la 94 % față de cel teoretic.

În condițiile date de lucru se evită posibilitatea de ambalare a reacției și se realizează reintroducerea facilă în circuit, a HNO_3 epuizat, datorită faptului că produsul util de reacție se separă spontan din masa de reacție la sfârșitul procesului de nitrare prin simpla răcire.

După decantare, HNO_3 epuizat se aduce la concentrația inițială prin distilare la presiune atmosferică, putând fi reintrodus în sistem printr-o nouă nitrare. Catalizatorul inițial rămâne în sistem, nemaifiind necesară adăugarea unei noi cantități.

În cea de a doua etapă a procedurii de nitrare, în care se folosește ca materie primă polimerul mononitrat izolat în prima etapă și prin care se obține polimer nitrat dinitro cu un raport al grupelor funcționale nitro grefate pe catena alifatică a lanțului macromolecular față de totalul grupelor nitro-introduse de 1/2, randamentul de produs util este de cel puțin 82 % față de cel teoretic.

Polistirenii nitrati obținuți, conform invenției, sunt produse stabile din punct de vedere termic și chimic.

Prezența grupelor nitroalifactice conferă acestor polimeri o creștere a reactivității chimice, ceea ce conduce la posibilitatea obținerii unei game largi de noi produse chimice. Astfel, prin tratarea cu alcalii- NaOH , KOH se obțin produse acicorepunzătoare, care prezintă inflamabilitate mare, iar prin reacțiile de dublu schimb în soluție apoasă ale produselor, aci cu săruri minerale ale metalelor tranzitionale (Fe și Co) se obțin polimeri cu acțiune auto-catalitică în procesele de combustie, îmbunătățindu-se astfel calitatea arderii la amestecurile pirotehnice sau propulsive care folosesc polistirenii nitrati în catenă și în nucleu ca ingrediente.

Se dau, în continuare, două exemple de obținere a polistirenilor nitrați în catenă și nucleu, mononitro și respectiv dinitro, conform invenției.

Exemplul 1. Se introduc succesiv în vasul de reacție 10 g polistiren atactic cu masa moleculară medie de 150000 u.a.m. sub formă de pulbere fină, dimensiunea granulelor fiind de 0,1... 0,125 mm, 80 cm³ soluție de HNO₃ de concentrație 55 % și 0,4 g ZnCl₂ (sau 0,3 g Zr(NO₃)₄).

Conținutul vasului se încălzește sub agitare mecanică slabă până la o temperatură de 80... 85°C, temperatura care se menține timp de aproximativ 3 h. Apoi, masa omogenă de reacție se răcește la 15... 20°C, când produsul util se separă spontan la suprafața acidului epuizat, sub forma unei mase semi vâscoase.

În continuare, acidul epuizat se decantează, iar masa organică se spală cu 300 cm³ apă, se fierbe și apoi apa folosită se decantează, după care produsul se neutralizează cu o soluție diluată de NH₃ 0,5... 1 % până la pH = 8.

Produsul obținut se usucă la 80... 85°C, randamentul de reacție fiind de cel puțin 87% față de cel teoretic, iar procentul de azot din polistirenul nitrat mononitro astfel obținut fiind de până la 9,38 %.

HNO₃ epuizat se reconcentrează prin distilare la presiune atmosferică până la atingerea concentrației inițiale și se reintroduce în circuit pentru o nouă sinteză de polistiren mononitro nitrat în catenă și nucleu.

Exemplul 2. Se supun nitrării în continuare 26 g polistiren nitrat mononitro obținut la exemplul 1 folosind un amestec sulfonitric format din 50 cm³ HNO₃ de concentrație 65 %, 50 cm³ HNO₃ de concentrație 97 % și 60 cm³ H₂SO₄ 98 %, succesiunea operațiilor fiind identică cu cea prezentată la exemplul 1. Temperatura de lucru este de 80°C, iar timpul de reacție de 90 min.

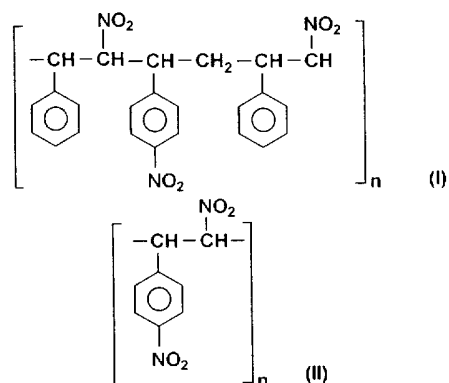
Se obține un randament în produs util (polistiren nitrat în catenă și nucleu dinitro) de cel puțin 82 % față de cel teoretic, iar procentul de N₂ din polimer

este de 14,2 %.

Amestecul sulfonitric epuizat se reintroduce în circuit după ce este corectat cu H₂SO₄ oleum și HNO₃ fumans.

Revendicări

1. Polistireni nitrați, **caracterizați prin aceea că**, grupele funcționale nitro sunt grefate, atât pe catena alifatică, a lanțului macromolecular, cât și pe nucleu, conform formulelor (I) și (II):



2. Polistireni nitrați, conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că**, raportul grupelor funcționale nitro grefate pe catena alifatică a lanțului macromolecular față de totalul grupelor nitro introduse este de 2/3, conform formulei (I).

3. Polistireni nitrați, conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că**, raportul grupelor funcționale nitro grefate pe catena alifatică a lanțului macromolecular față de totalul grupelor nitro introduse este de 1/2 conform formulei (II).

4. Procedeu de obținere a polistirenilor nitrați, **caracterizat prin aceea că**, nitrarea se efectuează folosind ca agent nitrant HNO₃ de concentrație medie cuprinsă între 50 și 70 %, raportul gravimetric polistiren agent nitrant fiind de 1/7... 1/10, în prezența unor cantități mici de catalizator ZnCl₂ sau Zr(NO₃)₄ în proporție de 0,1... 5 % față de masa soluției de HNO₃, la o temperatură de 80... 120°C și un timp de reacție de 120... 180 min, după care masa omogenă de reacție

se răcește la 15... 20°C, iar produsul util care se separă spontan la suprafața acidului epuizat sub forma unei mase semivâscoase se decantează, se spală cu apă distilată, se fierbe, se decantează din nou, se neutralizează cu o soluție diluată de NH_3 de 0,5... 1 % până la $\text{pH} = 8$, după care produsul de formula (I) obținut se usucă la 80... 85°C și în continuare, în vederea obținerii polistirenilor nitrați de formula (II), acesta se tratează cu un amestec sulfonitric format din H_2SO_4 de concentrație 96... 98 % și HNO_3 de concentrație 70... 85 %, raportul

gravimetric polistiren mononitrat / agent sulfonitric fiind de 1/8... 1/16, la o temperatură de 70... 80°C și timp de reacție de 60... 90 min., după care masa de reacție se răcește la 15... 20°C, iar produsul care se separă spontan sub forma unei mase semivâscoase se decantează, se spală cu apă distilată, se fierbe, se decantează din nou, se neutralizează cu o soluție diluată de NH_3 de 0,5... 1 % până la $\text{pH} = 8$, după care produsul de formula II obținut se usucă la 80... 85°C.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Marin Elena**

Examinator: **chim. Hăulică Mariela**

