

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49305

Patent dodatkowy _____
do patentu _____

Zgłoszono: 11.II.1963 (P 100 718)

Pierwszeństwo: 16.II.1962 Szwajcaria
dla zastrz. 1

Opublikowano: 24.IV.1965

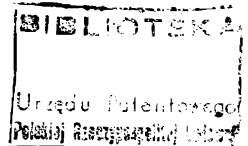
Kl. ~~29 b, 3/65~~

MKP D 01 f, 7/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Roland Dagon, Camille Nordmann

Właściciel patentu: Lonza A. G. Gampel/Wallis (Szwajcaria)



Sposób wytwarzania roztworów przedzalnicych z polimerów akrylonitrylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania roztworów przedzalnicych z polimerów akrylonitrylu, rozpuszczonych w wodnym roztworze kwasu azotowego.

Dotychczas zazwyczaj wytwarzano roztwory przedzalnicych z poliakrylonitrylu w dwóch oddzielnych procesach roboczych, wytwarzając najpierw polimer jednym z wielu znanych sposobów polimeryzacji, a następnie bezpośrednio po otrzymaniu polimeru rozpuszczano go w odpowiednim rozpuszczalniku. Taki sposób postępowania jest jednak kłopotliwy i połączony z trudnościami. Trzeba na przykład polimer wytrącić, myć, suszyć, ewentualnie zemleć i przesiać, zanim go można rozpuścić. Ale i homogeniczne rozpuszczenie stałego polimeru w rozpuszczalniku, stwarza trudności praktyczne, jak na przykład tworzenie się wskutek niecałkowitego rozpuszczenia tak zwanej „kaszki”, albo tworzenie się napęczniałych wytrąceń.

Jest rzeczą znaną, że wodny roztwór kwasu azotowego, w którym zawartość HNO_3 wynosi 46 — 68%, posiada właściwość rozpuszczania polimeru akrylonitrylu. Rozpuszczalność polimerów akrylonitrylu w takim kwasie azotowym zależy w znacznym stopniu od temperatury. Aby uzyskać roztwór, trzeba kwas azotowy o zawartości HNO_3 46% ogrzać do 98°C. W temperaturze pokojowej stężenie HNO_3 musi wynosić co najmniej 54%. Z tych roztworów można odzyskać poliakrylonitryl chemicznie nie zmieniony.

Stwierdzono, że można pominąć fazę stałą w ten

2

sposób, iż polimery akrylonitrylu wytwarza się bezpośrednio w wodnym roztworze kwasu azotowego. Napotkano na wielkie trudności w realizowaniu tego pomysłu. Obawiano się, że kwas azotowy o stężeniu odpowiednim do rozpuszczenia poliakrylonitrylu, w szczególności w temperaturach powyżej temperatury pokojowej wejdzie w reakcję z akrylonitrylem, w której zostanie zaatakowane

podwójne wiązanie — $\text{C}=\text{C}$ — albo potrójne — $\text{C}\equiv\text{N}$. Nieoczekiwanie okazało się jednak że również monomeryczny akrylonitryl w wodnym roztworze kwasu azotowego w określonych warunkach jest nie tylko trwały, ale możliwa jest polimerizacja akrylonitrylu w tym środowisku.

Samorzutna polimerizacja akrylonitrylu przebiega jednak bardzo wolno, wobec czego należało stwierdzić, czy można podnieść szybkość polimerizacji przez zastosowanie inicjatora. Nie można było z góry przewidzieć, czy obecność inicjatora nie doprowadzi do zaatakowania podwójnego wiązania — $\text{C}=\text{C}$ — lub potrójnego — $\text{C}\equiv\text{N}$.

Stwierdzono, że reakcje uboczne, których się obawiano, nie występują i można wytwarzać roztwór przedzalnicych polimerów akrylonitrylu wolny od żelowatych, napęczniałych osadów.

Sposób wytwarzania roztworów przedzalnicych polimerów akrylonitrylu w wodnym roztworze kwasu azotowego według wynalazku polega na tym, że akrylonitryl sam lub łącznie ze związkami

kopolimeryzującymi wprowadza się do wodnego roztworu kwasu azotowego i polimeryzuje w obecności inicjatorów, przy czym stosuje się zawartość HNO_3 w wodnym roztworze kwasu azotowego w temperaturze reakcji wystarczającą do rozpuszczenia utworzonego polimeru.

Najlepiej jest stosować kwas azotowy o stężeniu 50—68%, w szczególności 54—65%. Stężenie kwasu azotowego, temperatura polimeryzacji i czas trwania polimeryzacji, mogą być każdorazowo ustalane tak, że powstaje polimer, którego grupy nitrylowe praktycznie nie są zhydrolizowane. Niska temperatura i krótki czas trwania polimeryzacji stwarzają ochronne warunki dla nietrwałych grup nitrylowych. Jeśli jednak pracuje się w podwyższonej temperaturze, albo czas trwania polimeryzacji jest długi, otrzymuje się polimer, którego grupy nitrylowe są częściowo zhydrolizowane.

Na ogół zaleca się pracować w temperaturach poniżej 30 °C, w szczególności między 20 i — 10 °C, jeśli ma powstać polimer praktycznie z nierozłożonymi grupami nitrylowymi. Wydaje się, że większy jest wpływ temperatury na hydrolityczny rozkład grup nitrylowych, niż dobór stężenia HNO_3 w środowisku reakcji.

Należy przypuszczać, że prawdopodobnie roztworu tego nie należy uważać za prawdziwy roztwór w sensie fizycznym, w którym każda cząsteczka jest otoczona rozpuszczalnikiem, a tym samym wszystkie poszczególne cząsteczki znajdują się w roztworze, oddzielone jedna od drugiej. Chodzi tu raczej o roztwór w technicznym sensie, to znaczy polimer akrylonitrylu znajduje się w fazie ciekłej, wystarczająco shomogenizowanej dla celów przedzalnich i można go z tej fazy regenerować.

Według wynalazku można polimeryzować nie tylko akrylonitryl. Możliwa jest również mieszana polimeryzacja w wodnym roztworze kwasu azotowego, związków nadających się do kopolimeryzacji. Na ogół polimer akrylonitrylu powinien być zbudowany co najmniej w 80% z akrylonitrylu. Jako dalsze składniki polimeru można na przykład stosować inne nienasycone nitryle, jak nitryl metakrylowy, cyjanek winilidenu, związki winylowe, jak styren, metylostyren i ich sulfokwasy, winylosulfokwasy, winylopirydyna, winyloester, kwas akrylowy i metakrylowy, jak również ich estry i amidy; związki allilowe, jak sulfokwasy allilowy i metaallilowy.

Sposobem według wynalazku można też rozpocząć polimeryzację w wodnym roztworze kwasu azotowego o stężeniu nie wystarczającym do rozpuszczenia utworzonego polimeru, a po rozpoczęciu polimeryzacji doprowadzić stężenie HNO_3 do wielkości wystarczającej do rozpuszczenia polimeru.

Można również tak postępować, że polimeryzację rozpoczyna się w roztworze wodnym kwasu azotowego o stężeniu niewystarczającym do rozpuszczenia utworzonego polimeru, a po rozpoczęciu polimeryzacji podnosi się temperaturę roztworu na tyle ile potrzeba do rozpuszczenia polimeru.

Kwas azotowy o zawartości HNO_3 50—68% jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem dla akrylonitrylu, jak wskazuje poniższa tablica, w której pomiary rozpuszczalności akrylonitrylu przeprowadzone są w temperaturze 3° i 18 °C.

% HNO_3 w kwasie do rozpuszczania	% akrylonitrylu w nasyco- nym roztworze w tempera- turze	
	3 °C	18 °C
0 (woda)	7	7
10	7,5	9,0
20	12	12
40	30	32
50	59	62
52	63	nieograni- czony
55 i więcej	nieograni- czony	nieograni- czony

Znaczna jest też stabilność akrylonitrylu rozpuszczonego w wodnym 50—68%-owym roztworze HNO_3 . Po dłuższym staniu, na przykład w ciągu 152 godzin w 3 °C, lub w ciągu 48 godzin w temperaturze otoczenia, nie stwierdzono ani przyłączenia wody do podwójnego wiązania, ani nitrowania lub utleniania akrylonitrylu.

Również trwałość grup nitrylowych akrylonitrylu jest dobra w kwasie azotowym o podanym stężeniu. Nie stwierdzono hydrolitycznego rozkładu akrylonitrylu po przechowaniu w temperaturze otoczenia w 60%-owym kwasie przez 24 godziny lub po 48 godzinach w temperaturze 3 °C.

Powyższe dane stanowią wskazówki, tak że każdy fachowiec może, przez proste wypróbowanie dla każdego poszczególnego przypadku nastawić potrzebne proporcje, przy czym oczywiście również okres przechowywania roztworu polimerów należy wliczyć do obliczenia czasu przed jego dalszą przeróbką. Temperatura polimeryzacji w 60%-owym kwasie azotowym może być znacznie podwyższona na krótkie okresy czasu, na przykład 1 do 2 godzin, do 30—50 °C, bez obawy, że spowoduje to hydrolizę monomeru lub polimeru; później jednak skoro tylko polimeryzacja przy stosowaniu takich temperatur roboczych zostanie zakończona, trzeba dbać o bardzo szybkie ochłodzenie na przykład do temperatur poniżej 10 °C, gdyż przechowanie wytworzonego roztworu polimerów w tych temperaturach doprowadziłoby bardzo szybko do rozkładu grup nitrylowych produktu.

Do nastawiania szybkości polimeryzacji służą liczne inicjatory, na przykład organiczne i nieorganiczne związki azowe, jak 2,2'-azodwu-(izobutyronitryl), 2,2'-azodwu-(2,4-dwumetylowaleronitryl), kwas azodwusulfonowy; nadkwasy, jak kwas nadoctowy, kwas nadbenzoesowy, kwas nadtlenojednosilarkowy (kwas Caro), kwas nadtlenodwusilarkowy, kwas nadazotowy; nadtlenek wodoru, nadtlenki organiczne, jak nadtlenek benzoilu, nadtlenek acetylilu; nadborany i tym podobne.

Inicjująco działające układy redoksy mogą być utworzone przez dodanie do służącego jako rozpuszczalnik kwasu azotowego lub do wyżej wymienionych związków utleniających, małych ilości łatwo utleniających się substancji na przykład kwasnego siarczynu potasowego; kwasów sulfinowych, jak kwas formaminodwusulfinowy, kwas benzeno-

sulfinowy; kwasu askorbinowego i innych substancji, które mają takie samo działanie.

Ślady określonych metali jak na przykład żelaza, miedzi, tytanu, srebra, działają uaktywniająco na inicjatory polimeryzacji.

Również przez nasświetlanie promieniami nadfioletowymi można wpływać na szybkość polimeryzacji.

Polimeryzację przeprowadza się według stosowanej techniki, korzystnie w zamkniętym mieszalniku lub naczyniu przepływowym z urządzeniem do chłodzenia lub grzania. Korzystnie jest przed rozpoczęciem reakcji przepłukać naczynie reakcyjne gazem obojętnym. Reakcję można prowadzić w sposób ciągły lub okresowy pod ciśnieniem podwyższonym, normalnym lub obniżonym. Monomery wprowadza się korzystnie w takich ilościach, aby otrzymany w wyniku roztwór polimeru można było bezpośrednio przerabiać, na przykład prąść nici. W zasadzie dawkuje się ilość monomeru tak, aby otrzymać roztwór o zawartości 5 do 30% polimeru. Można przy tym całą ilość monomeru dodać od razu na początku, albo dodawać stopniowo.

Można również podczas polimeryzacji zmieniać stężenie kwasu azotowego przez dodanie mocniejszego lub słabszego kwasu.

Można również tlenki azotu, o ile takie występują, usunąć, na przykład przez odgazowanie pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez dodanie małych ilości mocznika.

Następujące przykłady objaśniają sposób postępowania według wynalazku, nie ograniczając go.

Przykład I. Do mieszalnika z nierdzewnej stali zaopatrzonego w urządzenie chłodzące wprowadza się

375 g akrylonitrylu
2125 g HNO_3 60%-owego
3,75 g nadsiarczanu amonu.

Polimeryzację prowadzi się pod normalnym ciśnieniem w temperaturze 30 °C. Po 48 godzinach otrzymuje się lepki roztwór. Otrzymany przez polimeryzację roztwór przepuszcza się przez filierę w zwykły sposób, na przykład według szwajcarskiego opisu patentowego nr 348.776. Wytworzone nici płucze się wodą i suszy. Otrzymuje się 274 g nici, co odpowiada 73%-owej wydajności. Polimer wykazuje około 10% shydrolizowanych grup nitrylowych w cząsteczce.

Przykład II. Do emaliowanego mieszalnika wprowadza się

225 g akrylonitrylu
1275 g HNO_3 60%-owego
4,5 g nadsiarczanu amonu
0,675 g kwasu askorbinowego
0,200 g sproszkowanego żelaza.

Polimeryzacja następuje w ciągu 3 godzin w temperaturze 22 °C i podczas dalszych 4 godzin w temperaturze około 10 °C. Tak otrzymany lepki roztwór przepuszcza się przez filierę jak w przykładzie 1. Otrzymuje się 182 g nici, co odpowiada 81%-owej wydajności. Rozkładu grup nitrylowych nie stwierdzono.

Przykład III. Do aparatu jak w przykładzie II wprowadza się 75 g akronitrylu i 425 g HNO_3 ,

60%-owego. Powietrze wypiera się azotem. W temperaturze 15 °C dodaje się, mieszając przez 90 minut co 45 minut 2 ml 10%-ego wodnego roztworu kwasu jednonadsiarkowego i 0,1 g kwasu askorbinowego. Następnie dodaje się jeszcze dwukrotnie z jednogodziną przerwą po 0,1 g kwasu askorbinowego.

Po łącznie 24 godzinnym mieszaniu w temperaturze 15 °C lepki roztwór przepuszcza się przez filierę jak w przykładzie I i przedzę płucze się i suszy. Otrzymuje się 71,3 g nici, co odpowiada 95%-owej wydajności. Praktycznie nie stwierdzono hydrolizy cząsteczek polimeru.

Przykład IV. Pracuje się w tych samych warunkach, jak w przykładzie III, ale z 75 g mieszaniny monomeru składającej się z:

68,6 g akrylonitrylu
6,0 g estru metyloвого kwasu akrylowego
0,4 g sulfonianu sodowo-metalaalilowego.

Otrzymany roztwór po 24 godzinach przepuszcza się przez filierę według przykładu I, przy czym otrzymuje się 66 g nici, co odpowiada 88%-owej wydajności polimeru, w stosunku do wprowadzonych monomerów. Nici składają się z kopolimeru, zawierającego mniej więcej 90% akrylonitrylu. W grupach nitrylowych polimeru nie stwierdzono znacniejszego rozkładu.

We wszystkich przypadkach roztwór przedzalniczy był wolny od pęczniących wtrąceń.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów przedzalniczych z polimerów akrylonitrylu, rozpuszczonych w wodnym roztworze kwasu azotowego, **znamienny tym**, że akrylonitryl sam lub razem ze związkami kopolimeryzującymi wprowadza się do wodnego roztworu kwasu azotowego i polimeryzuje w obecności środków inicjujących polimeryzację, przy czym zawartość HNO_3 w wodnym roztworze kwasu azotowego wynosi 50—68% i w temperaturze reakcji wystarcza do rozpuszczenia utworzonego polimeru.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację rozpoczyna się w wodnym roztworze kwasu azotowego o stężeniu nie wystarczającym do rozpuszczenia utworzonego polimeru, a po rozpoczęciu polimeryzacji nastawia się stężenie HNO_3 do wysokości wystarczającej do rozpuszczenia polimeru.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację rozpoczyna się w wodnym roztworze kwasu azotowego o stężeniu nie wystarczającym do rozpuszczenia utworzonego polimeru, a po rozpoczęciu polimeryzacji, zwiększa się temperaturę roztworu kwasu azotowego o tyle, ile potrzeba do uzyskania rozpuszczenia polimeru.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że podczas reakcji usuwa się tlenki azotu przez odgazowanie stosując podciśnienie.
5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że tlenki azotu usuwa się przez dodanie małych ilości mocznika.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako środek inicjujący polimeryzację stosuje się promieniowanie nadfioletowe.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że

oprócz środków inicjujących polimeryzację stosuje się dodatkowo niewielkie ilości metali: żelaza, miedzi, tytanu lub srebra jako aktywatorów.