



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.XII.1961 (P 97 869)

Pierwszeństwo: 14.XII.1960 dla zastrz. 1-5
Wielka Brytania

Opublikowano: 24.IV.1965

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

MKP D 01 f, 7/02

UKD

Właściciel patentu: Courtaulds Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania roztworu poliakrylonitrylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania roztworów poliakrylonitrylu, odpowiednich do stosowania w produkcji włókna ciągłego jak i ciętego, błon i taśm. Przez „poliakrylonitryl” rozumie się homopolimery akrylonitrylu oraz kopolimery, zawierające co najmniej 80% wagowych jednostek akrylonitrylowych. Takie kopolimery mogą być produktami kopolimeryzacji akrylonitrylu z innymi monomerami takimi jak styren, akrylan metylu, kwas itakonowy i winylopirydyna. Wynalazek ma szczególnie zastosowanie do wytwarzania roztworów kopolimerów, zawierających 90—95% wagowych jednostek akrylonitrylowych.

Proponowano już wytwarzać roztwory poliakrylonitrylu przez polimeryzowanie akrylonitrylu, ewentualnie w obecności monomerów takich jak wyżej wymienione, w roztworze sulfotlenku dwumetylu lub w mieszaninie sulfotlenku z rozcieńczalnikiem, który nie jest rozpuszczalnikiem dla polimeru, takim np. jak woda. W reakcji zazwyczaj stosuje się odpowiedni inicjator lub układ inicjujący na przykład układ wolnorodnikowy.

Zaobserwowano, że podczas polimeryzacji może występować żółknięcie roztworu, które może przeszkadzać na wyroby wytwarzane z roztworu polimeru. Żółknięcie takie jest szczególnie niepożądane w produkcji włókien.

Celem wynalazku jest zmniejszenie lub wyeliminowanie niepożądanego żółknięcia roztworu polimeryzacyjnego.

2

Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeżeli polimeryzację akrylonitrylu ewentualnie z co najmniej jednym monomerem zdolnym do polimeryzacji, zachodzącą w roztworze rozpuszczalnika zawierającego w przeważającej ilości sulfotlenek dwumetylu i w obecności substancji powodującej tworzenie wolnych rodników, prowadzi się w obecności czynnika redukującego.

Jako czynniki redukujące w sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie dwutlenek tiomocznika (znany także jako formamidyna kwasu sulfonowego) i kwas hydrazoizomasłowy. Inną grupę odpowiednich czynników redukujących stanowią związki o wzorze 1, w którym R oznacza alkil, podstawiony alkil lub wodór. Do grupy tej należy kwas askorbinowy, kwas erytroaskorbinowy i kwas araboaskorbinowy. Związki te mogą być stosowane w postaci kwasu lub odpowiedniej soli.

Ilość stosowanego czynnika redukującego zależy od charakteru tego czynnika, lecz na ogół stosuje się niewielką ilość w porównaniu z ilością monomeru. Na przykład korzystnie jest stosować nie więcej niż 0,5% wagowego dwutlenku tiomocznika w stosunku do ciężaru monomeru. Ilości wyższe od 1,5% mają wzrastające ujemne działanie na polimeryzację, prowadząc do małego stopnia przereagowania, przy czym otrzymuje się polimery o niskiej lepkości właściwej. Przy stosowaniu kwasu hydrazoizomasłowego ilość czynnika redukującego może wynosić do około 5% wagowych, w stosunku

do ciężaru monomeru. Jednakże 0,7% czynnika redukującego jest ilością optymalną, dającą zadowalające zmniejszenie żółknięcia. Jeżeli stosuje się czynnik redukujący o wzorze 1, lub odpowiednią jego sól, to korzystnie stosuje się 0,1–2% czynnika w stosunku do wagi monomeru.

Przez stosowanie sposobu według wynalazku otrzymuje się roztwór polimeru, który daje włókno mniej zażółcone od produktu otrzymywanego w procesie, w którym nie stosowano czynnika redukującego. Zmniejszenie zażółcenia roztworu polimeru może nawet być niedostrzegalne, lecz mimo to otrzymane z tego roztworu wyroby są mniej zażółcone.

Wynalazek bliżej wyjaśniają następujące przykłady w których ilości użytych substancji podano w częściach lub procentach wagowych.

Przykład I. Przygotowano dwa roztwory zawierające 74,75 części sulfotlenku dwumetylu; 23,50 części akrylonitrylu; 1,50 części akrylanu metylu i 0,12 części nitrilu kwasu dwuazoisomasłowego. Do jednego z roztworów dodano 0,25 części dwutlenku tiomocznika. Roztwory sporządzano w temperaturze 20 °C i następnie ogrzewano do temperatury 60–65 °C, w której utrzymywano je przez pewien czas. Ponieważ czynnik redukujący wpływa na zmniejszenie szybkości polimeryzacji, polimeryzacja w obecności czynnika redukującego trwała 4 godziny a tylko 3 godziny w jego nieobecności. Otrzymany roztwór zawierał w każdym przypadku około 12% polimeru. Roztwory poddano ogrzewaniu w temperaturze około 40 °C pod zmniejszonym ciśnieniem aż do oddestylowania nieprereagowanego monomeru. Ponieważ część sulfotlenku dwumetylu została także oddestylowana, stężenie końcowego polimeru z każdego z pozostałych roztworów wynosiło około 15% wagowych.

Roztwory przedzono w kąpeli składającej się z 35% wody i 65% sulfotlenku dwumetylu, otrzymując włókno o około 3 denierach, które następnie przemyto i wysuszono. Następująca tablica daje porównanie zabarwienia dwóch roztworów i uprzedzonych z nich włókien. Zabarwienie włókna określone jako „żółcień włókna” Y z równania:

$$Y = \frac{R - B}{G}$$

w którym R, B i G są stosunkami współczynnika odbicia promieniowania w czerwieni, błękicie i zieleni, mierzonymi kolorymetrem różnicowym „Color-master”. Zabarwienie roztworu przedzalniczego podaje się jako gęstość optyczną mierzoną przez filtr fioletowy nr 61 na słupku cieczy o wysokości 1 cm.

Czynnik redukujący	Bez czynnika redukującego	0,12% dwutlenku tiomocznika
zabarwienie roztworu przedzalniczego	0,03	0,02
zabarwienie włókna	0,21	0,08

Oczywiste jest, że zażółcenie roztworu przedzalniczego i zażółcenie włókna było mniejsze przy prowadzeniu polimeryzacji w obecności dwutlenku tiomocznika. Następane pomiary wykazują, że wytrzymałość włókien na zerwanie i rozciągliwość nie zostały osłabione.

Przykład II. Przeprowadzono dwie polimeryzacje w sposób podobny do opisanego w przykładzie I, zmieniając tylko czynnik redukujący. Pomiary zabarwienia włókien przeprowadzono na włóknach wyprzedzonych z otrzymanych roztworów.

Gdy zastosowano 0,12% kwasu hydrazoizomasłowego jako czynnika redukującego (% obliczono w stosunku do całkowitego ciężaru roztworu) i polimeryzację prowadzono w ciągu 4 godzin, zabarwienie włókna wynosiło 0,093, co stanowi znowu znaczne polepszenie o ponad 0,21 w stosunku do włókna kontrolnego (patrz zestawienie wyników w przykładzie I).

Jeżeli stosowano dwa czynniki redukujące, mianowicie 0,05% tiomocznika i 0,20% kwasu hydrazoizomasłowego, polimeryzacja trwała 3 godziny W tym przypadku zabarwienie włókna było jeszcze lepsze i wynosiło 0,074.

W obu tych przypadkach wytrzymałość na zerwanie włókna i jego rozciągliwość również nie zostały osłabione.

Przykład III. Do roztworu zawierającego 74,75 części sulfotlenku dwumetylu, 23,50 części akrylonitrylu, 1,50 części akrylanu metylu i 0,12 części nitrilu kwasu dwuazoisomasłowego dodano 0,25 części kwasu askorbinowego i roztwór ogrzewano w temperaturze 62 °C w ciągu 4 godzin. Utworzony roztwór polimeru zawierający około 9% polimeru ogrzewano do temperatury 40 °C pod zmniejszonym ciśnieniem aż do oddestylowania nieprereagowanych monomerów i przedzono w następującej kąpeli przedzalnicznej:

sulfotlenek dwumetylu	75 części
woda	25 części

Otrzymane włókno o 3 denierach przemyto i wysuszono. Zabarwienie jego w przeliczeniu na żółcień włókna wynosiło 0,056.

Otrzymany roztwór polimeru był bezbarwny jak woda i zawierał około 10% polimeru. Włókna przedzzone z tego roztworu wykazywały zabarwienie 0,086.

Zastrzeżenia patentowe

- Sposób wytwarzania roztworu poliakrylonitrylu przez polimeryzację akrylonitrylu ewentualnie z co najmniej jednym monomerem zdolnym do polimeryzacji, prowadzoną w roztworze rozpuszczalnika zawierającego w przeważającej ilości sulfotlenek dwumetylu i w obecności substancji powodującej tworzenie wolnych rodników, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności czynnika redukującego.
- Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik redukujący stosuje się dwutlenek tiomocznika.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że dwutlenek tiomocznika stosuje się w ilości nie większej niż 1,5%, korzystnie około 0,5% w stosunku do całkowitego ciężaru monomeru lub monomerów.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik redukujący stosuje się kwas hydrazoizomasłowy.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że kwas hydrazoizomasłowy stosuje się w ilości nie większej niż 5% korzystnie około 0,7%

w stosunku do całkowitego ciężaru monomeru lub monomerów.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik redukujący stosuje się związek o wzorze ogólnym 1, w którym **R** oznacza alkil, podstawiony alkil lub wodór, albo też stosuje się sole tego związku.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że czynnik redukujący stosuje się w ilości 0,1—2% w stosunku do całkowitego ciężaru monomeru lub monomerów.

