

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 61254

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.I.1966 (P 112 518)

Pierwszeństwo: 18.I.1965 Wielka
Brytania

Opublikowano: 10.XII.1970

Kl. 39 b⁴, 3/76

MKP C 08 f, 3/76

UKD

Właściciel patentu: Courtaulds Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania włóknotwórczego poliakrylonitrylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włóknotwórczego poliakrylonitrylu. W opisie wyrażenie „poliakrylonitryl” oznacza zarówno homopolimery, jak i kopolimery akrylonitrylu zawierające co najmniej 80 procent wagowych członów akrylonitrylu.

W jednej ze znanych metod wytwarzania poliakrylonitrylu, monomer polimeryzuje się w roztworze, w rozpuszczalniku stanowiącym roztwór soli nieorganicznej takim jak wodny roztwór rodanku sodowego. Roztwór ten może zawierać także inne monomery dające się skopolimeryzować. Polimeryzację prowadzi się w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora. Jeżeli wytwarzany polimer rozpuszcza się w zastosowanym roztworze soli nieorganicznej, to roztwór ten przedzie się bezpośrednio na włókna z wodnej kąpieli koagulacyjnej, którą może być na przykład rozcieńczony wodny roztwór soli użytej w rozpuszczalniku.

Stwierdzono, że obecność żelaza w roztworze działa na polimeryzację hamująco, a także daje włókna o silniejszym żółtym zabarwieniu. Prowadzenie procesu przy zerowym stężeniu żelaza jest niewykonalne, ponieważ żelazo przechodzi do roztworu z naczynia reakcyjnego itp. a skonstruowanie aparatury całkowicie nieżelaznej jest bardzo kosztowne.

Aczkolwiek znane są różne metody wytwarzania włóknotwórczego poliakrylonitrylu to jednak nie znane są metody poprawiania bieli tego włókna.

2

Według wynalazku sposób wytwarzania włóknotwórczego poliakrylonitrylu o poprawionej bieli polega na tym, że polimeryzację lub kopolimeryzację katalityczną akrylonitrylu prowadzi się w wodnym roztworze soli nieorganicznej w temperaturze podwyższonej w obecności szczawianu tytanowo-potasowego rozpuszczonego w rozpuszczalniku polimeryzacji, a otrzymany roztwór przedzie się na włókna.

Sposobem według wynalazku prowadzi się polimeryzację samego akrylonitrylu lub jego kopolimeryzację z innymi monomerami, takimi jak styren, akrylan metylu, metakrylan metylu, octan winylu, kwas itakonowy, kwas akrylowy, kwas metallilo-sulfonowy i z ich solami oraz z mieszaninami dwóch lub kilku tych monomerów. Maksymalna ilość komonomerów stosowana przy wytwarzaniu kopolimerów akrylonitrylu wynosi do 20 procent, korzystnie 5—10% wagowych.

W sposobie według wynalazku stosuje się szczawian tytanowopotasowy rozpuszczalny w roztworze polimeryzacyjnym. Stężenie jonów tytanowych może wahać się w stosunkowo szerokich granicach, a mianowicie w granicach 1—15 części wagowych na milion, w odniesieniu do ciężaru roztworu polimeryzacyjnego. Korzystne jest jednak stężenie 1—6 części wagowych na milion.

Wytwarzane w czasie polimeryzacji produkty uboczne jako zanieczyszczenie nie muszą być usu-

wane gdyż poprawiają one wynik otrzymany w obecności szczawianu tytanowopotasowego.

Monomer lub monomery polimeryzuje się w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora polimeryzacji, którym jest korzystnie katalizator azowy tworzący wolne rodniki, stosowany w ilości 0,035—0,1 procent. Otrzymany roztwór przedzie się na włókna stosując wodną kąpiel koagulacyjną, która zawiera rozcieńczony wodny roztwór soli nieorganicznej stosowanej w procesie polimeryzacji.

Wynalazek objaśniają przytoczone przykłady, w których procenty stanowią procenty wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej. W przykładzie stopień zażółcenia włókien (Y) wyrażony jest równaniem: $Y = \frac{R-B}{G}$, w którym R, B i G oznaczają współczynniki odbicia promieniowania dla światła czerwonego, niebieskiego i zielonego oznaczone w kolorymetrze.

Przykład I. Przygotowuje się mieszankę do polimeryzacji o następującym składzie:

dwunitryl kwasu azoizomasłowego	— 0,0486%
akrylonitryl	— 18,6%
akrylan metylu	— 1,2%
kwas itakonowy	— 0,246%
dwutlenek tiomocznika	— 0,16%
izopropanol	— 0,897%
rozpuszczalnik zawrócony do obiegu z poprzedniej polimeryzacji (zawierający 52% wodny roztwór rodanku sodowego i 0,2 części żelaza na milion)	— 76%
1 część tytanu na milion (jako szczawian tytanowo-potasowy)	

Mieszankę doprowadza się do wartości pH = 5 przy pomocy wodorotlenku sodowego i całość uzupełnia wodą do 100%.

Polimeryzację przeprowadza się w temperaturze 80°C w czasie 100 minut, przy czym stopień przemiany wynosi 58%. Stopień zażółcenia włókna błyszczącego o numerze ciężarowym 3 denier, otrzymanego przez przedzielenie roztworu polimeru do 10%-owego wodnego roztworu rodanku sodowego wynosi 0,05.

Przykład II. Przygotowuje się mieszankę o następującym składzie:

dwunitryl kwasu azoizomasłowego	— 0,0374%
dwutlenek tiomocznika	— 0,135%
kwas itakonowy	— 0,204%
akrylonitryl	— 17,1%
akrylan metylu	— 1,10%
izopropanol	— 0,8%
zawrócony do obiegu rozpuszczalnik z poprzedniej polimeryzacji (52% wodny roztwór rodanku sodowego)	— 73%
0,2 części żelaza na milion (jako siarczan żelazowoamonowy), które dodaje się do mieszanki.	

Mieszankę doprowadza się do pH = 5 przy pomocy wodorotlenku sodowego i całość uzupełnia do 100%.

Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 80°C w czasie 80 minut, przy czym stopień przemiany osiąga wartość 56%, a stopień zażółcenia włókna matowego o 4 i 1/2 denier, wytworzonego z polimeru, wynosi 0,075.

W wyniku zastąpienia żelaza 3 częściami tytanu na milion (jako szczawian tytanowo-potasowy) uzyskuje się stopień przemiany monomeru 57%, a włókna mają stopień zażółcenia 0,05.

Przykład III. Skład mieszanki do polimeryzacji jest następujący:

dwunitryl kwasu azoizomasłowego	— 0,094%
dwutlenek tiomocznika	— 0,200%
kwas itakonowy	— 0,245%
akrylonitryl	— 18,6%
zawrócony do obiegu rozpuszczalnik z poprzedniej polimeryzacji (52% roztwór wodny rodanku sodowego)	— 76,0%
żelazo (dodane do mieszanki)	— 0,1 część na milion
tytan	— 4,5 części na milion

Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 80°C w czasie 100 minut, przy czym stopień przemiany wynosi 61%, a stopień zażółcenia włókna błyszczącego o 6 denier wynosi 0,033.

Dla porównania przeprowadzono dodatkowe badania z którego wynika, że w optymalnych warunkach, przy zastosowaniu żelaza zamiast tytanu, najslabszy stopień zażółcenia na włóknie błyszczącym o 6 denier wynosi 0,056.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włóknotwórczego poliakrylonitrylu przez katalityczną polimeryzację lub kopolimeryzację akrylonitrylu w roztworze soli nieorganicznej w temperaturze podwyższonej, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności szczawianu tytanowo-potasowego rozpuszczonego w rozpuszczalniku polimeryzacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że akrylonitryl kopolimeryzuje się z komonomerami w ilości do 20% wagowych, korzystnie 5—10% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako komonomer stosuje się styren, akrylan metylu, metakrylan metylu, octan winylu, kwas itakonowy, kwas akrylowy, kwas metallilosulfonowy lub ich sole albo mieszaniny dwóch lub kilku tych związków.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się sól tytanową w takiej ilości, że stężenie jonów tytanowych jest rzędu 1—15 korzystnie 1—6 części wagowych na milion.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora azowego.