

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49 801

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 07. X. 1961 (P 97 446)

Pierwszeństwo: 30. V. 1961 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 25. V. 1965

Kl. 29 b, 3/65

MKP

UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka
Republika Demokratyczna)

Sposób stabilizowania roztworów poliakrylonitrylu lub jego kopolimerów

1

Podczas wytwarzania wyrobów kształtowanych, zwłaszcza nici lub włókien z polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu, rozpuszcza się polimery w rozpuszczalniku i przerabia otrzymany roztwór. Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem dla poliakrylonitrylu i kopolimerów zawierających co najmniej 80% akrylonitrylu, jest dwumetyloformamid.

Wiadomo, że zarówno przy wytwarzaniu, jak też podczas przechowywania takich roztworów polimerów w dwumetyloformamidzie lub dwumetyloacetamidzie występują zabarwienia, które niekorzystnie wpływają na zabarwienie otrzymanych z nich wyrobów kształtowanych. Nici wyprzedzone na przykład z roztworów, które zbrązowiały, mają barwę żółtawą, aż do żółto-brązowej.

Przyczyna zabarwienia może tkwić w samych polimerach lub rozpuszczalniku i zależy między innymi od sposobu wytwarzania polimerów, zawartości zanieczyszczeń, stopnia termicznego rozkładu polimerów, zanieczyszczeń rozpuszczalnika i obecności produktów jego rozkładu. Jak wykazały badania również i wyższa temperatura przy wytwarzaniu i przechowywaniu roztworów polimerów w wysokim stopniu wpływa na zabarwienie dzięki temu, że polimery z jednej strony przez rozkład termiczny a z drugiej strony przez reakcję z uwolnionymi produktami pochodzącymi z termicznego rozkładu dwumetyloformamidu, dwumetyloacetami-

2

du, a zwłaszcza dwumetyloaminy tworzą struktury o zabarwieniu czerwonym do brązowego.

W celu zapobieżenia zabarwieniu się roztworu dodaje się związki stabilizujące, zwłaszcza kwasy organiczne lub pochodne jak N, N-dwumetyloametyloksyacetamid N, N-dwumetyloacetamid i niektóre karboimidy, a także organiczne związki fosforowe lub siarkowe, również fenole.

Proponowano również stosować związki redukujące jak hydrochinony, sole redukujących kwasów tlenowych siarki i sam dwutlenek siarki. Poza tym zalecano dodawanie monomeru styrenu. Szczególnie znane jest dodawanie kwasu szczawowego, który wiąże nie tylko składniki zasadowe lecz również jony metali ciężkich, powodujących zmianę zabarwienia.

Wiele z wymienionych sposobów w praktyce okazało się mało odpowiednie, ponieważ albo nie dają pożądanego skutku, albo wymagają stosowania zbyt dużych ilości stabilizatorów albo też prowadzą do pogorszenia innych cech jakościowych roztworów polimeru. Stwierdzono, że stabilizujące działanie na przykład kwasu szczawowego zależy w znacznej mierze od jakości stosowanego polimeru i często nie prowadzi do zadowalającego rozjaśnienia.

Stwierdzono według wynalazku, że można osiągnąć lepszą stabilizację poliakrylonitrylu i jego kopolimerów w dwumetyloformamidzie lub dwumetyloacetamidzie, zwłaszcza, jeżeli przyczyny zabarwienia tkwią w polimerze przez to, że przed, albo

w czasie procesu rozpuszczania polimeru dodaje się do roztworu nadsiarczanu lub kwasu N,N'-azoizomaskowego i organicznego kwasu działającego redukująco, tworzącego kompleksy, przy czym korzystny jest nadmiar jego w stosunku do pozostałych składników.

Szczególnie czynna jest kombinacja nadsiarczanu amonu z kwasem szczawiowym.

Osiągnięte dzięki temu rozjaśnienie roztworu jest znacznie lepsze, aniżeli przy zastosowaniu oddzielnie kwasu szczawiowego lub nadsiarczanu. Zamiast kwasu szczawiowego można stosować również wielozasadowe hydroksykwasy jak np. kwas winowy lub cytrynowy. Dodawane ilości substancji stabilizujących wynoszą na ogół 0,1—2% wagowych poszczególnego składnika w stosunku do masy polimeru, korzystnie 0,2—0,5%. W niektórych przypadkach zaleca się kombinację więcej aniżeli dwóch wymienionych składników.

Nie wykazują aktywności kombinacje nadsiarczanów z prostymi jedno- i wielozasadowymi kwasami organicznymi, jak na przykład z kwasem mrówkowym, octowym, malonowym, lub bursztynowym lub z jednozasadowymi kwasami nieorganicznymi jak kwasem solnym lub azotowym.

Przykład I. W naczyniu z materiału kwasoodpornego rozpuszcza się w 1275 g dwumetyloformamidu, stale mieszając, 0,45 g nadsiarczanu amonowego, 112 g hydratu kwasu szczawiowego i 225 g kopolimeru akrylonitrylu z około 7% octanu winylu jako w czasie 90 minut w temperaturze 95—100°C. Następnie ustala się zabarwienie roztworu przez porównanie ze skalą jodową otrzymaną według skali niemieckiej DIN 53403.

Przykład II. Wytworzono roztwór analogicznie jak w przykładzie I; zamiast kwasu szczawiowego dodano 1,4 g kwasu winowego lub 2,5 g kwasu cytrynowego.

Przykład III. Wytworzono roztwór analogicznie jak w przykładzie I, a zamiast nadsiarczanu amonowego, dodano 1 g nitrilu kwasu N,N'-azoizomaskowego.

Porównanie zabarwienia roztworów:

stabilizatory	Jodowa skala zabarwienia
bez	powyżej 25
kwas szczawowy	19 — 22
nadsiarczan amonu	18 — 21
kwas szczawiowy i nadsiarczan amonu	12 — 15
kwas winowy	} i nadsiarczan amonu 15 — 19
kwas cytrynowy	
kwas szczawowy i	13 — 16
nitril kwasu N,N'-azoizomaskowego	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania roztworów poliakrylonitrylu lub jego kopolimerów, zawierających co najmniej 80% akrylonitrylu w dwumetyloformamidzie lub dwumetyloacetamidzie, **znamienny tym**, że przed albo w czasie procesu rozpuszczania polimerów lub kopolimerów dodaje się nadsiarczan lub kwas N,N'-azoizomaskowy i organiczny kwas redukujący, tworzący kompleksy.
2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że dodaje się nadsiarczan amonu i kwas szczawowy.