

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# OPIS PATENTOWY

**51524**

**Patent dodatkowy  
do patentu**

nr 49 305

**Zgłoszono:**

05.X.1964 (P 105 891)

**Pierwszeństwo:**

0.9.X.1963 Szwajcaria

**Opublikowano:**

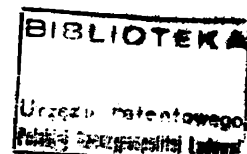
20.VII.1966

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

**MKP D 01 f**

4/02

**UKD**



**Współtwórcy wynalazku:** dr inż. Roland Dagon, Camille Nordmann

**Właściciel patentu:** Lonza A. G. Gampel, Kanton Wallis (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania roztworów przedzalnich z polimerów akrylonitrylu

1

Przedmiotem patentu głównego nr 49305 jest sposób wytwarzania roztworów przedzalnich polimerów akrylonitrylu rozpuszczonych w wodnym roztworze kwasu azotowego. Według tego sposobu akrylonitryl lub jego mieszaninę ze związkami kopolimeryzującymi wprowadza się do wodnych roztworów kwasu azotowego zawierających 50—68%  $\text{HNO}_3$  i poddaje polimeryzacji w obecności inicjatorów. Jako inicjatory polimeryzacji stosuje się ograniczne albo nieorganiczne związki azowe lub związki nadtlenkowe.

Wynalazek dotyczy udoskonalenia opisanego sposobu. Roztwory wytworzone sposobem według patentu głównego, pomimo stosunkowo długiego czasu polimeryzacji zawierają jeszcze duże ilości monomerów. Monomery te, między innymi z powodu ich wysokiej toksyczności, następczą duże trudności podczas przeróbki roztworu. Oddzielanie monomeru z roztworu poliakrylonitrylu jest praktycznie niemożliwe ze względu na wysoką lepkość roztworu i wrażliwość rozpuszczonego w kwasie azotowym polimeru. Przedłużanie czasu polimeryzacji powodowałoby niepożądane reakcje uboczne, na przykład hydrolizę grup nitylowych polimeru.

Stwierdzono, że przez zastosowanie pewnego określonego układu katalitycznego, można uzyskać nie tylko praktycznie niehydrolizowany poliakrylonitryl, lecz również podnieść wydajność polimeryzacji powyżej 96%, przy skróconym czasie polime-

2

ryzacji nie przekraczającym 24 godziny i niższej temperaturze reakcji.

Według wynalazku roztwory przedzalne z poliakrylonitrylu sporządza się przez polimeryzację akrylonitrylu rozpuszczonego w wodnym roztworze kwasu azotowego zawierającego 55 do 68% wagowych  $\text{HNO}_3$  w obecności układu katalizatorów w którego skład wchodzi związki nadtlenowe i metaloorganiczne związki dwukarbonylowe.

Pod nazwą poliakrylonitrylu należy rozumieć polimer, który oprócz akrylonitrylu zawiera 0—20% wagowych związków kopolimeryzujących.

Jako związki kopolimeryzujące stosuje się kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas itakonowy, jak również ich estry, amidy i inne pochodne oraz winylopirydynę, imid N — winylobursztynowy, poza tym nienasycone kwasy sulfonowe, jak kwas winylosulfonowy, allilosulfonowy, metallilosulfonowy, styrylosulfonowy i ich sole.

Do rozpuszczalnika wprowadza się monomer w ilości 10—30% wagowych w odniesieniu do rozpuszczalnika.

Wchodzące w skład katalizatora związki nadtlenowe na przykład kwas nadniedwusiarkowy i jego sole z metalami alkalicznymi, kwas nadniedmonosiarkowy (kwas Caro), nadtlenek acetylu, stosuje się w ilości 0,0001—0,02 mola w odniesieniu do jednego mola monomeru.

W skład metaloorganicznych związków dwukarbonylowych wchodzi miedź, żelazo lub srebro oraz

związki organiczne, które zawierają co najmniej dwie grupy karbonylowe i które mogą przechodzić w odmianę enolową, na przykład acetyloaceton, benzoiioaceton, anilid kwasu acetylooctowego, dwubenzoiometan kwas barbiturowy, rezorcyna, floroglucyna.

Metaloorganiczne związki dwukarbonylowe dodaje się jako takie do mieszaniny reakcyjnej albo też wytwarza się w środowisku polimeryzacji. Prawdopodobnie metaloorganiczny związek dwukarbonylowy spełnia rolę aktywatora, ponieważ przy jego dodawaniu stwierdzono skrócenie okresu inicjowania polimeryzacji. Metaloorganiczny związek dwukarbonylowy dodaje się do środowiska reakcji w ilości 0,00001—0,02 mola w przeliczeniu na 1 mol monomeru.

Dla wytworzenia metaloorganicznego związku dwukarbonylowego „in situ” stosuje się 0,00001—0,02 mola związku dwukarbonylowego i 0,0001—0,02 gramorównoważnika soli metalu na mol monomeru.

Polimeryzacja przebiega normalnie w zakresie temperatur -15 do +15°C i może być prowadzona pod ciśnieniem zmniejszonym, normalnym albo podwyższonym.

Sposobem według wynalazku można prowadzić kopolimeryzację z monomerami wrażliwymi na temperaturę jak na przykład, z nienasyconymi, alifatycznymi albo aromatycznymi kwasami sulfonowymi, mającymi duży wpływ na zdolność barwienia włókna.

Przykład I. Do trójszyjnej kolby, przepłukanej azotem, i zaopatrzonej w mieszadło i termometr, chłodzonej wodą z lodem, wprowadzono 425 g 60%-owego kwasu azotowego, 75 g akrylonitrylu, 3 g nadtlenodwusiarczany (nadszarczanu) amonowego i 0,075 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Do środowiska reakcji schłodzonego do 0°C dodano następnie 0,5 ml acetyloacetonu. W czasie 18-godzinnego mieszania w temperaturze 0—2°C stopniowo tworzy się bardzo lepki roztwór przedziałniczy zawierający po zakończeniu reakcji 73,5 g polimeru co odpowiada wydajności 98%. Polimer wykazuje wartość K — 78,9 (według Fikentschera). Badanie w podczerwieni wykazało, że co najmniej 99,5% grup nitrylowych pozostało w cząsteczce polimeru.

Przykład II. W warunkach podanych w przykładzie I kopolimeryzowano 69 g akrylonitrylu i 6 g estru metylowego kwasu akrylowego. Otrzymany roztwór polimeru zawierał 72 g kopolimeru, co od-

powiada wydajności 96%. Badanie w podczerwieni wykazało, że w kopolimeryze wbudowany był ester metylowy kwasu akrylowego w ilości 8%, i że co najmniej 99,5% znajdujących się w nim grup nitrylowych pozostało niezmiennych a więc niehydrolizowanych.

Przykład III. Do naczynia ze stali nierdzewnej, chłodzonego solanką, zaopatrzonego w mieszadło śmigłowe i gruntownie przepłukanego azotem wprowadzono podczas mieszania w temperaturze 0°C: 118,330 kg 60%-owego kwasu azotowego, 19,108 kg akrylonitrylu, 1,670 kg akrylanu metylowego, 0,104 kg sulfonianu metallilosodowego, 0,840 kg nadtlenodwusiarczany amonowego i 0,020 kg  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Do mieszaniny reakcyjnej dodano 140 cm<sup>3</sup> acetyloacetonu. Po 22 godzinach reakcji w temperaturze około 0°C otrzymano przedziałniczy roztwór polimeru którego wartość K — wynosi 71,5. Reakcja przebiegła z wydajnością 99%. Z uzyskanego roztworu można snuć włókna sposobem opisanym na przykład w szwajcarskim opisie patentowym nr 348776. Otrzymane włókna wykazują obok dobrych właściwości fizycznych również doskonałą zdolność do barwienia. Badanie w podczerwieni wykazało, że ponad 99,5% znajdujących się w polimerze grup nitrylowych nie uległo hydrolizie.

Przykład IV. W warunkach podanych w przykładzie I poddano reakcji 75 g nitrylu kwasu akrylowego w 425 g 60%-owego kwasu azotowego, 3 g nadtlenodwusiarczany amonowego, sól metalu i związek zawierający 2 grupy karbonylowe.

W tablicy podano: zastosowaną sól metalu, związek zawierający 2 grupy karbonylowe, jak również ich ilości oraz wydajności reakcji i wartość K (Fikentscher) po 22 godzinach przebiegu reakcji.

Badanie polimerów w podczerwieni wykazało, że praktycznie nie nastąpiło zmydlenie grupy nitrylowej.

Przykład V. W taki sam sposób jak w przykładzie IV, kopolimeryzowano 68 g nitrylu kwasu akrylowego z 1 g kwasu itakonowego, 6 g metylakrylanu w 425 g 60%-owego kwasu azotowego, z dodatkiem 0,3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 3 g nadtlenodwusiarczany amonowego i 0,5 g acetyloacetonu. Po 22 godzinach otrzymano roztwór z 97%-ową wydajnością kopolimeru o wartości K — 77,7. Praktycznie nie nastąpiło zmydlenie grupy nitrylowej w polimerze.

Tablica

| Nr   | Sól metalu                                                   | Związek o 2 grupach karbonylowych        | Wydajność % | K    |
|------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------|------|
| I    | 0,05 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  | 0,5 g acetyloaceton                      | 97          | 81,3 |
| II   | 0,075 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 2,0 g anilid kwasu acetylooctowego       | 96          | 84,2 |
| IV   | 0,075 g „ „                                                  | 1,0 g dwubenzoiometan                    | 96          | 80,5 |
| V    | „ „ „                                                        | 2,8 g 5,5-dwumetylo- 1,3-cykloheksandion | 99          | 90,4 |
| VI   | „ „ „                                                        | 1,0 g kwas barbiturowy                   | 100         | 92,5 |
| VII  | „ „ „                                                        | 0,5 g floroglucyna                       | 99          | 73,8 |
| VIII | 0,3 g acetyloacetonian żelaza                                |                                          | 99          | 79,3 |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów przedzalniczych z polimerów akrylonitrylu według patentu nr 49305, przez polimeryzację monomerów rozpuszczonych w wodnych roztworach kwasu azotowego o zawartości 55—68% wagowych  $\text{HNO}_3$ , **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności systemu katalizatorów, składającego się ze związku nadtlenowego i metaloorganicznego związku dwukarbonylo-  
wego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek nadtlenowy stosuje się w ilości 0,0001—0,02 mola na mol monomeru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że metaloorganiczny związek dwukarbonylowy stosuje się w ilości 0,00001—0,02 mola w przeliczeniu na mol monomeru.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że metaloorganiczny związek dwukarbonylowy wytwarza się „in situ” 0,00001—0,02 mola związku dwukarbonylowego i 0,00001—0,02 gramorównoważnika soli metalu w przeliczeniu na mol monomeru.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od  $-15$  do  $+15$  °C.