



ÚŘAD PRO VYNALEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K PATENTU

214693

(11)

(83)

(51) Int. Cl.³
C 03 F 20/44
C 03 F 8/12

(22) Přihlášeno 29 01 80

(21) (PV 610-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 29 01 79
(P 29 03 267.5)

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 09 84

(72)

Autör vynálezu

HOLST ARNO dr., WIESBADEN, PERPLIES EBERHARD dr., WALLUF,
BUCHBERGER GERHARD, WIESBADEN (NSR)

(73)

Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob výroby akrylových polymerů s vysokou bobtnavostí ve vodě

1

2

Způsob výroby akrylových polymerů s vysokou bobtnavostí ve vodě, alespoň z velké části nerozpustných ve vodě, reakcí polyakrylonitrilu nebo kopolymerů na bázi polyakrylonitrilu s vodně alkalickými roztoky, obsahujícími popřípadě s vodou mísitelné organické rozpouštědlo, při kterém se polymer nechává reagovat při teplotě 100 až 150 °C. Hydrofilní polymery vyrobené uvedeným způsobem jsou schopny přijímat a zadržovat vodné kapaliny a hodí se proto k péči o kojence, pro menstruační hygienu a pro potřeby lékařů a nemocnic.

Vynález se týká způsobu výroby akrylových polymerů z polyakrylonitrilu za takových reakčních podmínek, které vedou k reakčnímu produktu, alespoň z největší části, nerozpustnému ve vodě, s vysokou schopností bobtnat ve vodě, a způsobu použití těchto akrylových polymerů.

Polyakrylonitrilová vlákna nebo polyakrylonitrily ve formě prášku nebo granulí se mohou označovat jakožto hydrofobní polymery, jelikož molekuly vody je nezbobtnávají vodou vedou jen k nepodstatnému zbobtnání. Proto nechyběly pokusy modifikovat polyakrylonitrilové polymery takovým způsobem, aby změnou jejich chemické struktury — zvláště chemickou reakcí nitrilových skupin — nebo fyzikální struktury — zvláště vytvářením dutin nebo mezer v polymerní struktuře nebo v polymerním útvaru — mohly vzniknout hydrofilní polymery.

K záměrnému změnění chemické struktury jsou v podstatě známy tři varianty způsobu:

A: Reakce polyakrylonitrilu s alkalickou reakční složkou (hydrolyza) na polyakrylamid, polyakrylovou kyselinu nebo částečně hydrolyzovaný polyakrylonitril nebo polyakrylamid nebo odpovídající kopolymery; reakční produkty mají být obecně rozpustné ve vodě.

B: Výroba modifikovaných podle odstavce A vyrobitelných, ve vodě rozpustných amid, polyakrylovou kyselinu nebo částečně akrylové kyseliny s bifunkčními sloučeninami (zesíťujícími prostředky kopolymerací technikou, reakcí polyakrylamidu, polyakrylové kyseliny, částečně hydrolyzovaného polyakrylonitrilu a/nebo polyakrylamidu na soli nebo zesíťením těchto polymerů; reakční produkty mohou být také ve vodě rozpustné a bobtnatelné, mají však obecně nepatrnou sací schopnost.

C: Chemická změna alespoň několika nitrilových skupin určitými reaktivními sloučeninami a následná hydrolyza nebo částečná hydrolyza meziproductů; reakční produkty mohou být také bobtnatelné, je však zapotřebí přídatný modifikační stupeň.

Podrobně jsou tyto varianty postupů popsány zvláště v následujících materiálech:

V publikaci Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie, IV. vydání, svazek XIV/2, 1963, str. 708 a další strany se udává pro hydrolyzu polyakrylonitrilu alkalickými hydroxidy, že se provádí ve vodném prostředí nebo ve zředěných alkoholech za tlaku okolí nebo v autoklávu; produkty hydrolyzy mají kromě karboxylátových skupin také karboxamidové skupiny a jsou rozpustné ve vodě. Hydrolyza se může provádět nejen za použití polyakrylonitrilových prášků, ale také za použití vláken.

Ze statí pod heslem „Polyacrylamide“ v publikaci Water-soluble Resins, vydáno R. L. Davidsonem a M. Sittigem, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1962, str.

153 a další, vyplývá, že polyakrylamidy nebo také jejich kopolymery, například na bázi akrylamidu a akrylové kyseliny jsou normálně rozpustné ve studené vodě. Hydrolyzované nebo částečně hydrolyzované polyakrylamidy nebo kopolymery akrylamidu a akrylové kyseliny se mohou přidáním trojmocných kationtů, například kationtu hlinitého, převést na nerozpustnou formu. Jiné alternativy převádění akrylamidu na nerozpustnou formu jsou a) několikahodinové zahřívání s hydroxidem sodným na teplotu 90 °C a přidání trojmocného kationtu, b) reakce s glyoxalem za alkalických podmínek, c) reakce s formaldehydem při hodnotě pH asi 10,0 až 10,5 a následné zpracování kyselinou, volnými radikály nebo zahříváním nebo d) několikaminutové zahřívání s acetanhydridem.

Podle amerického patentového spisu číslo 3 229 769 jsou zesíťené, ve vodě nerozpustné, za působení vody bobtnatelné polyakrylové deriváty buď iontovým ozářením zesíťené soli polyakrylové kyseliny, nebo jejich deriváty, nebo chemickým zesíťujícím prostředkem zesíťené polymery nebo kopolymery na bázi akrylamidu nebo akrylové kyseliny; nezesíťené ve vodě rozpustné polyakrylové deriváty mají sice zahušťující vlastnosti, například pro vodné kapaliny, nejsou však vhodné nebo nejsou dostatečně vhodné pro použití jakožto bobtnatelné sloučeniny.

Ve francouzském patentovém spisu číslo 1 389 274 se popisuje způsob pro výrobu zesíťených, částečně hydrolyzovatelných polyakrylamidů, při kterém se a) akrylamid kopolymeruje se zesíťovacím prostředkem a b) asi 20 až 40 % amidových skupin se hydrolyzuje působením alkalického hydroxidu na karboxylátové skupiny.

Z amerického patentového spisu číslo 2 810 716 je znám způsob pro výrobu chemickými zesíťovacími prostředky zesíťených polymerů, při kterém se vhodné monomery, jako kyselina akrylová nebo akrylamid a odpovídající deriváty, kopolymerují s několikánásobně nenasyčenými sloučeninami. Způsob se provádí v přítomnosti iniciátorů kopolymerace, dvoumocných anorganických iontů, vody, pomocného prostředku pro suspendování a popřípadě v přítomnosti organického rozpouštědla a poskytuje produkty, které obsahují 0,01 až 0,2 % zesíťující, původně několikrát nenasyčené sloučeniny a jsou bobtnatelné.

V DE vyložené přihlášce DAS č. 23 58 853 (odpovídající britskému patentovému spisu číslo 1 447 536) se popisuje způsob pro výrobu modifikovaných polyakrylových vláken z polyakrylonitrilu, při kterém se a) polyakrylonitril nebo kopolymery na bázi polyakrylonitrilu zpracovávají hydroxylaminem při teplotě 70 až 110 °C na obsah amidoximových skupin alespoň 0,05 mmol/g vláken, b) tato vlákna se hydrolyzují ve vodně alkalickém roztoku až na obsah kar-

boxylových skupin 4 až 10 mmol/g a c) v průběhu hydrolýzy nebo po hydrolýze se alespoň 3 mmol/g karboxylových skupin převádí na lithnou, draselnou, sodnou a/nebo amonnou sůl.

Úkolem vynálezu je navrhnout způsob pro výrobu bobtnatelných polyakrylových derivátů, při kterém by se polyakrylonitril nebo kopolymery na bázi polyakrylonitrilu převáděly bez přidání přídavných chemických zesilujících prostředků hydrolýzou na bobtnatelné polyakrylové deriváty.

Vynález vychází ze známého způsobu pro výrobu ve vodě rozpustných akrylových polymerů reakcí polyakrylonitrilu nebo kopolymerů na bázi akrylonitrilu s vodně alkalickým roztokem, popřípadě s roztokem obsahujícím s vodou mísitelné rozpouštědlo. Předmětem vynálezu je tudíž způsob výroby akrylových polymerů s vysokou bobtnavostí ve vodě, alespoň z velké části nerozpustných ve vodě, reakcí polyakrylonitrilu nebo kopolymerů na bázi akrylonitrilu s vodně alkalickými roztoky, obsahujícími popřípadě s vodou mísitelné organické rozpouštědlo, který je vyznačen tím, že se polymer nechává reagovat při teplotě 100 až 150 °C.

Pojem „alespoň z největší části nerozpustný ve vodě“ znamená, že jsou akrylové polymery, vyrobené způsobem podle vynálezu, nerozpustné ve vodě z více než 50 % hmotnostních a zvláště z více než 80 % hmotnostních; jestliže jsou tyto akrylové polymery uváděny do vzájemného působení s vodními kapalinami, zvláště obsahujícími více než 50 % hmotnostních vody, nebo s jinou formou molekul vody, například s vodní párou, bobtnají. Způsobem podle vynálezu vyrobené akrylové polymery jsou buď ve formě vláken o délce asi 0,01 až 200 mm, zvláště asi 0,1 až 150 mm, nebo jsou ve formě prášku nebo granulátu.

Jakožto výchozí materiál pro způsob podle vynálezu jsou vhodné homopolymery akrylonitrilu nebo kopolymery akrylonitrilu s výhodou s obsahem alespoň 70 % hmotnostních akrylonitrilu. Jakožto kopolymerní složka jsou vhodné zvláště vinylové monomery, jako je vinylacetát, vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylbromid, akrylová kyselina nebo metakrylová kyselina a jejich estery, akrylamid, metakrylamid, maleinová kyselina, styren nebo směsi těchto monomerů. S výhodou se používá výchozího materiálu ve formě vláken. Povaha vláken se může přizpůsobit příslušnému cíli, například se zřetelem na velikost, tvar příčného průřezu nebo se zřetelem na konfiguraci polymeru. Vláken se může používat ve formě stříže, kabelu, pramenu, příze nebo textilu; při použití přízí nebo textilií z akrylonitrilu nebo na bázi akrylonitrilu sestávají tyto materiály však výhodně z jednotlivých vláken, aby se dosáhlo dostatečného zreagování.

Hydrolýza polyakrylonitrilu nebo kopolymerů na bázi akrylonitrilu se provádí ve

vodně alkalickém prostředí; jakožto alkálie se uvádějí například hydroxidy, uhličitany nebo hydrogenuhlčitany lithia, draslíku nebo sodíku, z ekonomických důvodů přichází však téměř vždy v úvahu jen hydroxid sodný. Koncentrace vodných roztoků se může měnit v širokých mezích, účelně je asi 0,1 až 60 % hmotnostních. Provádí způsobu podle vynálezu se může použít obzvláště dvou následujících variant: — hydrolýza polyakrylonitrilu ve směsi vodné alkálie a organického rozpouštědla při teplotě nad 100 °C a za tlaku okolí,

— hydrolýza polyakrylonitrilu v alkalickém vodném prostředí za teploty nad 100 °C a za přetlaku.

První z obou variant se provádí ve směsi vodné alkálie a organického rozpouštědla, přičemž je podíl organického, s vodou mísitelného rozpouštědla zpravidla větší než podíl vody ve směsi a je například 5 až 20 hmotnostních dílů na jeden díl vody. Často je dostačující omezit podíl vody na množství vody vnesené do směsi použitím hoto-vých vodně alkalických roztoků. Jakožto organická rozpouštědla jsou výhodné jed-nomocné nebo několikamocné alifatické ne-bo cykloalifatické alkoholy o teplotě varu rovné nebo větší než 110 °C, zvláště je to n-butanol (teplota varu 118 °C), cyklohe-xanol (teplota varu 161 °C), glykol (teplo-ta varu 197 °C) nebo glycerin (teplota va-ru 290 °C). Podle vynálezu se za potřebnou považuje teplota vyšší než 100 °C jakožto konečná teplota reakční směsi na konci reakční doby, která je účelně asi 0,5 až 5 hodin, přičemž je reakční doba kromě ji-ného závislá na zvoleném typu rozpouštěd-la. Konec chemické reakce podle vynále-zu polyakrylonitrilu nebo kopolymerů na bázi akrylonitrilu na alespoň z největší čás-ti ve vodě nerozpustné akrylové polymery s vysokou bobtnavostí ve vodě se může na-příklad při reakci vláknitého výchozího ma-teriálu poznat podle toho, že se barva po-lymeru změní ze zpočátku žluté přes tem-ně červenou opět na světle červenou, na žlutou nebo se získá až bezbarvý produkt. Konečný produkt reakce může být ve for-mě vláken nebo prášku nebo se může mlít na prášek. Jestliže se reakce před proběh-nutím dokonalého chemického zreagování (zjistitelného například podle dosud nepro-běhlé změny barvy z tmavě červené na svět-le žlutou) přeruší, získají se produkty, kte-ré mají většinou ještě nepatrnou bobtna-vost. Doba hydrolýzy se může sice značně prodloužit, z důvodů hospodárnosti se však omezuje, kromě toho se při delší době hyd-rolýzy, to znamená při delší době, než je bezpodmínečně nutná pro získání produk-tu s dobrými vlastnostmi, spíše zase nepříz-nivě ovlivňuje bobtnavost, což je při způ-sobu podle vynálezu důležitá vlastnost.

Druhá varianta způsobu se provádí ve vodně alkalickém prostředí bez přísady or-

ganického rozpouštědla a za přetlaku. Přetlak musí být přitom volen tak, aby se dosáhlo teploty reakční směsi vyšší než 100 stupňů Celsia, s výhodou vyšší než 115 °C; reakce se účelně provádí ve skleněném nebo kovovém autoklávu. Reakční doba je kromě jiného závislá na poměru „volného plynového prostoru nad reakční směsí k celkovému objemu reakční nádoby“, to znamená, že čím větší je volný plynový prostor, tím spíše může přijímat při hydrolýze se uvolňující amoniak (NH_3), neboli vyjádřeno v reakční kinetice, může se tak odebírat jeden z reakčních produktů z vlastní reakční rovnováhy v kapalně reakční směsi, čímž se reakční rovnováha posunuje na stranu produktu (která kromě jiného obsahuje podle vynálezu žádoucí akrylové polymery); reakční doba může tak klesnout například asi z jedné hodiny asi na 10 minut, obecně je reakční doba v závislosti na na reakčních podmínkách asi 0,05 až 2 hodiny. Konec reakce podle vynálezu se může poznat rovněž jako při první variantě způsobu podle odpovídajícího sledu změn zabarvení; to se může pozorovat například dobře ve skleněném autoklávu.

Množství používané alkálie je jednak závislé na způsobu reakce, to znamená, že například při velkém podílu organického rozpouštědla a/nebo vody v reakční směsi musí být také podíl alkálie velký; dosažení hospodárně přijatelné reakční doby nebo posunutí reakční rovnováhy (viz shora uvedenou stať) v tlakové nádobě může ovlivnit také potřebnou koncentraci alkálie, na druhé straně je však potřebná koncentrace alkálie závislá také na reakční teplotě, to znamená, že čím vyšší je teplota, tím je zapotřebí obecně menšího množství alkálie. Obecně je množství použité alkálie asi 0,1 až 10 molů na mol polyakrylonitrilu (tentomolový údaj se vztahuje na jednotku polymeru vzorce $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$), koncentrace alkálie v reakční směsi je asi 0,1 až 60 % hmotnostních.

Akrylové polymery vyrobené způsobem podle vynálezu mají dobré savé a bobtnací vlastnosti a mohou přijaté množství kapalin také v dostatečné míře zadržovat; přitom dochází ke značnému zlepšení oproti známému stavu techniky (viz srovnávací příklady). Polymery se neodbourávají ani působením kyselin ani působením alkálií, například při teplotě až asi 60 °C. Kromě toho vykazují, obzvláště vysokovroucími alkoholy nahydrolyzované materiály, velmi vysokou schopnost přijímat vlhkost (měřeno podle DIN 53 304).

Předpokládá se, že způsobem podle vynálezu vyrobený polymer kromě počátku, to znamená před reakcí, vedle výhradně nebo z největší části obsažených nitrilových skupin obsahuje po provedené hydrolýze za podmínek podle vynálezu také amidové a karboxylátové skupiny. Jelikož podíl (DS) těchto skupin v molekule (podle výsledku

analýzy) je však jen v oboru asi (minimum vždy 0 a maximum vždy 1) $\text{DS}_{\text{amid}}: 0,05$ až $0,20$ a $\text{DS}_{\text{karboxylat}}: 0,002$ až $0,15$, mohlo by docházet přídavně také ještě k dalším intermolekulárním a/nebo intramolekulárním reakcím, pro co mluví také probíhající barevné změny. Kromě toho by také mohlo docházet k fyzikálním změnám molekuly. V případě, kdy s akrylonitrilem kopolymerované monomery vykazují amidové nebo esterové skupiny, může se předpokládat, že by se také z těchto funkčních skupin za podmínek hydrolýzy podle vynálezu mohly vytvářet karboxylátové skupiny.

Produktů vyrobených způsobem podle vynálezu se může používat zvláště k přijímání a/nebo k zadržování vodných kapalin nebo vlhkosti. Do těchto oborů použití patří například nasávání fyziologických kapalin, jako je moč, krev, pot, sliny při péči o miminka, při menstruační hygieně nebo pro potřebu lékařů a nemocnic; způsobem podle vynálezu vyrobené polymery se přidávají do savých hmot, například do tampónů, do menstruačních vložek, do roun, do plenek nebo do podložek pro lůžka, nebo samy tvoří tyto výrobky jakožto jediná jejich součást. Na základě mimořádně vysoké schopnosti přijímat vlhkost je dalším oborem použití polymerů vyrobených způsobem podle vynálezu zlepšování schopnosti přijímat vodní páru a propouštět vodní páru pojenými rouny, samonosnými plošnými polymerními útvary nebo vrstvami, což je zajímavé pro různé technické obory použití. K tomu přistupuje jejich použití jakožto náhražky především za kůži nebo za určité textilie při jejich použití například pro obuv (obuvnický svrškový materiál, podšívka, podešev), pro brašnářské zboží, pro čalounické potahy, pro svrchní oblečení („kožené“ oděvy, oděvy pro každé počasí), pro textilie, popřípadě pro pomocné prostředky pro domácnost (pokrývky na stůl, „kůže“ na okna, utěrky) nebo pro pokrývání (materiál na stany, plachty).

Používané parametry pro charakterizaci akrylových polymerů v popise a v příkladech nebo pro charakterizaci produktů ve srovnávacích příkladech mají vždy tento význam:

SZV schopnost zadržovat vodu akrylovým polymerem v gramech vody, měřeno při 1600násobném gravitačním zrychlení, vztaženo na 100 g jeho ve vodě nerozpustného podílu; hodnota SZV se stanoví ponořením vzorku do vody,

VNP ve vodě nerozpustný podíl akrylového polymeru v % hmotnostních,

$\text{SSCH}_{\text{NaCl}}$ sací schopnost akrylového polymeru v g 1% vodného roztoku chloridu sodného, které nasaje 100 g polymeru, SS substituční stupeň vztažený na počet substituentů na jednotku polymeru (v případě polyakrylonitrilu je SS maximálně 1).

Srovnávací příklad V 1

Postupuje se podle způsobu uvedeného v příkladu 1 (produkt D) DE vyložené přihlášky DAS číslo 23 58 853, to znamená, že se smíchá 10 g polyakrylonitrilových vláken rozřezaných na krátkou délku (asi 1 cm dlouhých), (kopolymer asi 94 % akrylonitrilu a asi 6 % monomethylesteru kyseliny akrylové) s 500 ml vodného roztoku hydroxylaminsulfátu (obsah 30 g sulfátu na litr), hodnota pH se vodným roztokem hydroxidu sodného upraví na 8,5 a směs se zahřívá pod zpětným chladičem po dobu asi jedné hodiny. Žlutá vlákna se oddělí od kapalné složky a podrobí se dvouhodinové hydrolýze při teplotě 100 °C v 500 ml vodného roztoku hydroxidu sodného (obsah 15 g hydroxidu sodného v litru). Kapalná složka se oddělí a vlákna se ponoří do nadbytku 2N vodného roztoku chlorovodíkové kyseliny, po oddělení kapalné složky a po pečlivém propláchnutí se ponořením vláken do vodného roztoku amoniaku vyrobí amonná sůl polymeru. Reakční produkt se suší při teplotě 60 °C.

Srovnávací příklady V 2 a V 3

Postupuje se podle způsobu uvedeného v příkladu 2 (produkt L a M) DE vyložené přihlášky DAS číslo 23 58 853, to znamená na rozdíl od předpisu srovnávacího příkla-

Tabulka

Příklad	VNP	SZV	SSCH _{NaCl}
V 1	98	2700	1400
V 2	98	7550	2520
V 3	96	4200	2560
V 4	97	43	1140

Srovnávací příklad V 5

Jednohodinová hydrolýza polyakrylonitrilových vláken (viz srovnávací příklad V 1) ve hmotnostně 25% vodném roztoku hydroxidu sodného při teplotě 100 °C vede jen k povrchovým změnám vlákna, to znamená, že se rozpouštějí toliko vrchní vrstvy vláken po této hydrolýze pomalu ve vodě a zůstává pevné, zřetelně nezměněné jádro vláken. Vlákno vykazuje proto sotva sníženou pevnost a vykazuje sice povrchově hydrofilní vlastnosti spojené se žlutým zabarvením, nepozoruje se však žádná schopnost bobtnání.

Příklad 1

Do skleněné nádoby se vnese 200 ml n-butanolu, 20 g hmotnostně 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a 10 g vody, zahřeje se na teplotu 60 °C za míchání a přidá se 5 g polyakrylových vláken rozřezaných na krátkou délku (viz srovnáva-

du V 1 se připraví draselná, popřípadě sodná sůl polymeru, jestliže se místo vodného roztoku amoniaku použije vodného roztoku hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného pro ponoření vláken.

Srovnávací příklad V 4

Postupuje se podle způsobu uvedeného v příkladu 5 DE vyložené přihlášky DAS číslo 23 58 853, to znamená, že se smíchá 10 gramů polyakrylonitrilových vláken, rozřezaných na krátkou délku (viz srovnávací příklad V 1) s 500 ml vodného roztoku obsahujícího 40 g hydroxylaminhydrochloridu a 40 g hydrogenfosforečnanu sodného (Na_2HPO_4) o hodnotě pH asi 7,1 a směs se zahřívá pod zpětným chladičem po dobu asi dvou hodin. Vlákna se oddělí od kapalné složky a podrobí se po dobu 45 minut hydrolýze při teplotě 100 °C v 50 g vodného roztoku uhličitanu sodného (obsahujícího 2 g uhličitanu sodného), vlhký, zbobtnalý materiál se suší ve vakuu a je v podstatě ve formě sodné soli.

Podle srovnávacích příkladů vyrobené polymery mají vláknitou strukturu, po usušení jsou křehké a mletím se pak mohou převést na prášek. Po přidání vody nasávají produkty vodu po krátkém prodlení zbobtnají dychtivě. Naměřené hodnoty produktů, připravených podle známého stavu techniky, jsou uvedeny v následující tabulce:

ci příklad V 1). Reakční směs se pod zpětným chladičem zahřívá vždy 30 minut, 60 minut a 90 minut, teplota reakční směsi je po ukončení reakce 101 °C. Jestliže se místo n-butanolu použije cyklohexanolu, glykolu nebo glycerinu, jsou odpovídající teploty reakční směsi 110 °C, 144 °C a 131 °C. Vlákna nejdříve zežloutnou, pak jsou temně červená a nakonec jsou světle žlutá až bezbarvá. Při dosažení tohoto zabarvení je reakce ve velké míře ukončena. Po ochlazení příslušné reakční směsi se oddělí kapalné složky od gelovité vláknité hmoty, (vždy podle délky trvání hydrolýzy) více nebo méně silně hydrolyzovaná polyakrylonitrilová vlákna se rozmíchají v jednom až ve dvou litrech vody na suspenzi. Opatrným přidáním hmotnostně asi 15 až 20% vodného roztoku chlorovodíkové kyseliny do suspenze se může vysrážet volná kyselina hydrolyzovaného akrylového polymeru. Po oddělení kapalných složek se vláknitý akrylový polymer přidáním zředěného vodného roztoku amoniaku přivede ke

zbobtnání a pomalým přidáváním acetonu se vyvločkuje. Vzniklá amonná sůl je dobře oddělitelná od kapalných složek a suší se při teplotě 60 °C. Produkt, který má vavovou formu, má tyto charakteristiky: VNP = 98, SZV = 4000 až 12 000 (vždy podle doby hydrolýzy), $SSCH_{NaCl} = 3000$.

Příklad 2

Postupuje se způsobem uvedeným v příkladu 1, používá se však 200 ml glycerinu, 16 g vodného, hmotnostně 50% roztoku hydroxidu sodného, 16 g vody a 5 g polyakrylonitrilových vláken. Reakční směs se udržuje na teplotě asi 130 °C po dobu jedné a čtvrt hodiny. Amonná sůl, která je nejdříve ve vláknité formě, se převede po usušení mletím na práškovou formu, která má tyto charakteristiky: VNP = 97, SZV = 100 000, $SSCH_{NaCl} = 6300$.

Příklad 3

Do skleněného autoklávu o objemu 400 ml se vnese 5 g polyakrylonitrilových vláken a smíchá se s 200 g hmotnostně 20% vodného roztoku hydroxidu sodného. Uzavřená nádoba se udržuje na teplotě 140 stupňů Celsia po dobu asi jedné a čtvrt hodiny. V průběhu reakce je možno pozorovat rovněž barevné změny popsané v příkladu 1. Po vyrovnání tlaku v autoklávu na

tlak okolí odebraná reakční směs se suspenduje ve vodě, okyselí se zředěným vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a pevné složky se oddělí od kapalných složek. Akrylový polymer se přidáním zředěného vodného roztoku amoniaku uvede do zbobtnalého stavu a vyvločkuje se přidáním acetonu. Vzniklá amonná sůl je dobře oddělitelná od kapalných složek a suší se při teplotě 60 °C. Produkt má amorfni formu a má tyto charakteristiky: VNP = 99, SZV = 53 000, $SSCH_{NaCl} = 6700$.

Příklad 4

Do skleněného autoklávu o objemu 1,5 litru, který je předeřhřát vodní párou, se vnese 10 g polyakrylonitrilových vláken, 6 gramů hmotnostně 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a 500 g vody a vše se smíchá. Uzavřená nádoba se vyhřívá přehřátou vodní párou po dobu asi 10 minut přímo, přičemž se přetlakovým ventilem současně také odvádí část amoniaku, vzniklého hydrolýzou nitrilových skupin z reakční směsi. Po vyrovnání tlaku v autoklávu na tlak okolí se reakční směs vypustí a neutralizuje se kyselinou octovou; vlákna se promyjí vodou a usuší se. Sodná sůl, která je ve vláknité formě, má tyto charakteristiky:

VNP = 96, SZV = 2500, $SSCH_{NaCl} = 1920$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby akrylových polymerů s vysokou bobtnavostí ve vodě, alespoň z velké části nerozpustných ve vodě, reakcí polyakrylonitrilu nebo kopolymerů na bázi polyakrylonitrilu s vodně alkalickými roztoky, obsahujícími popřípadě s vodou mísitelné organické rozpouštědlo, vyznačený tím, že se polymer nechává reagovat při teplotě 100 až 150 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymer nechává reagovat s vodně alkalickými roztoky obsahujícími jednomoc-

ný nebo několikamocný alifatický nebo cykloalifatický alkohol s teplotou varu rovnou 110 °C nebo vyšší než 110 °C.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se polymer nechává reagovat s vodně alkalickými roztoky obsahujícími n-butanol, cyklohexanol, glykol nebo glycerin.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymer nechává reagovat za přetlaku.