

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 11 11 85
(21) (PV 8085-85)

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 15 07 88

250445
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 33/04
C 09 J 3/14

(75)

Autor vynálezu

JURAČKA FRANTIŠEK ing. CSc., KLUGAR JINDŘICH ing., PARDUBICE,
PIVOŇKOVÁ ALENA ing., KOCIÁNOVÁ MARCELA ing., SOKOLOV

(54) Vodné disperze akrylových kopolymerů

1

2

Uvedené disperze sestávají z dispergovaného polymerního pojiva, vody, iniciátorů polymerace, emulgátorů a případně dalších aditiv.

Účelem řešení je získání dobré mechanické stability těchto disperzí a vysoké plnitelnosti inertními plnivy při zachování plastoelastických vlastností. Dosáhne se toho použitím specifického dispergovaného polymerního pojiva obsahujícího 40 až 65 % hmotnostních kopolymeru připraveného emulzní kopolymerací 2-ethylhexylakrylátu, butylakrylátu, ethylakrylátu, kyseliny akrylové a methakrylamidu.

Vynález se týká vodných disperzí akrylových kopolymerů, nacházejících široké uplatnění, zejména ve spotřebním, textilním, polygrafickém průmyslu a stavebnictví.

Akrylové kopolymery vykazují velmi dobré plastoelastické vlastnosti, stálost vůči povětrnostním podmínkám, odolnost proti vyšším a nižším teplotám, náhlým teplotním změnám a chemickou stálost, především vůči alkáliím. Vodné disperze akrylových kopolymerů jsou připravovány emulzní kopolymerací různých esterů kyseliny akrylové a methakrylové, těchto kyselin a případně dalších komponent, jako například styrenu [jap. pat. č. 51 103 955, 52 074 624], methyloakrylamidu [belg. pat. č. 788 440], vinyl-esteru kyseliny monochloroctové [hol. pat. číslo 7 306 531], vinylchloridu [jap. pat. č. 49 115 195] a akrylonitrilu [NSR pat. číslo 2 906 968, 2 636 970 a 2 636 863].

Tyto vodné disperze akrylových kopolymerů v převážné většině obsahují některé monomery, hlavně akrylonitril, které zhoršují pracovní prostředí při přípravě disperzí a při manipulaci s výchozími surovinami. Filmy připravené z těchto disperzí mají nižší přilnavost k podkladům, přičemž adhezivní vlastnosti jsou zpravidla zvyšovány na úkor koheze filmu disperze.

Uvedené nedostatky řeší předložený vynález, jehož předmětem jsou vodné disperze na bázi akrylových kopolymerů sestávající z dispergovaného polymerního pojiva, vody, iniciátorů polymerace, emulgátorů a případně dalších aditiv. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že jako dispergované polymerní pojivo obsahují 40 až 65 % hmotnostních kopolymeru připraveného emulzní kopolymerací 25 až 60 hmotnostních dílů 2-ethylhexylakrylátu, 10 až 60 hmot. dílů butylakrylátu, 5 až 40 hmot. dílů ethylakrylátu, 2 až 7 hmot. dílů kyseliny akrylové a 0,5 až 5 hmot. dílu methakrylamidu.

Tyto disperze obsahují 40 až 65 % hmot. výše uvedeného kopolymeru.

Předností disperzí podle předloženého vynálezu je vysoká adheze a koheze filmů připravených z těchto disperzí, dále vysoká plnitelnost inertními plnivy při zachování plastoelastických vlastností. Jelikož není při výrobě používán toxický akrylonitril, dochází tak ke zlepšení pracovního prostředí ve výrobních závodech. Disperze jsou bez koagulátu a mají dobrou mechanickou stabilitu.

Jako povrchově aktivní látky, emulgátory, se s výhodou používají 30- až 33% vodné roztoky, jako například ethoxylované nonylfenoly, alkylpolyethylenglykolethery, soli esterů kyseliny sulfojantarové apod. Takovéto látky zabezpečují stabilitu výchozí emulze monomerů a přispívají ke stabilitě konečné disperze kopolymeru akrylových monomerů. Zajišťují dostatečnou polymerační rychlost i velikost částic, nízkou pěnovitost disperze a zvyšují snášenlivost s různými komponentami při formulacích.

Jako iniciační systém se osvědčuje nejčastěji v emulzní kopolymeraci používaný redoxní systém peroxodisíran draselný nebo amonný a disiřičitan sodný nebo draselný ve hmotovém poměru 1 : 0,4 až 0,6 a v množství 0,02 až 0,8 hmot. směsi monomerů.

Vodné disperze akrylových kopolymerů podle vynálezu jsou mléčné kapaliny, lehce tekoucí, nezpěněné s viskozitou 20 až 200 mPa.s, v tenké vrstvě v procházejícím světle průsvitné, pravidelně schnoucí v transparentní bezbarvý silně lepidlý film. Velikost částic disperze je menší než 0,3 μm . Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

Příklad 1

Do reaktoru se předloží 15,0 hmot. dílů destilované vody obsahující 0,009 hmot. dílu rozpuštěného $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Reaktor se vyhřeje na 55 °C a vypláchne dusíkem. V 60 hmot. dílech destilované vody se rozpustí 0,4 hmot. dílu polyvinylalkoholu (Mowiolu 4-88) a 7 hmot. dílů alkylfenolpolyethylenglykolether sulfátu amonného (Fenoponu EP 110) a v roztoku se zemulguje homogenní směs monomerů, sestávající z 50 hmot. 2-ethylhexylakrylátu, 18 hmot. dílů butylakrylátu, 25 hmot. dílů ethylakrylátu, 5 hmot. dílů kyseliny akrylové a 2 hmot. díly methakrylamidu. K emulzi se přidají 2 hmot. díly ethoxylovaného nonylfenolu (Disponilu NP 20) a emulze se mícháním zhomogenizuje. Ve 3 hmot. dílech vody se rozpustí 0,35 hmot. dílu peroxodisíranu amonného a ve 3 hmot. dílech se připraví roztok dvojsiřičitanu draselného. K přehřáté vodě v reaktoru se začne současně za míchání přikapávat uvedená emulze monomerů a roztoků iniciátorů tak, aby byla udržena v reaktoru teplota 55 až 60 °C a aby byly jak emulze, tak i roztoky iniciátorů dávkovány pravidelně a v odpovídajícím poměru. Po ukončení příkapu se zvýší teplota v reaktoru na 70 °C a zvolna se přikape roztok 0,1 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,5 hmot. dílu vody a disperze se míchá při teplotě 70 °C po dobu 1 hodiny a při 80 °C ještě dále 1 hodinu, pak se ochladí na 25 až 30 °C a zvolna se přidá 0,7 hmot. dílu 12% roztoku čpavku. Disperze se pak homogenizuje po dobu 30 minut mícháním.

Získaná disperze je mléčná kapalina, bez koagulátu a má následující vlastnosti:

sušina 54,5 % hmot.

pH 4

konzistence výtokovým pohárkem 28 s/4mm/
/20 °C

Příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se do reaktoru předloží 7 hmot. dílů destilované vody obsahující 0,004 hmot.

dílu rozpuštěného $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a vyhřeje se na teplotu 80°C . Emulze monomerů sestávající z 25 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, 60 hmot. dílů butylakrylátu, 5 hmot. dílů ethylakrylátu, 6 hmot. dílů kyseliny akrylové a 4 hmot. dílů methakrylamidu se disperguje v roztoku 0,5 hmot. dílu polyvinylalkoholu (Mowiolu 4-88) a 3,8 hmot. dílu nonylfenolpentaethylenglykoetheru sulfátu sodného (Disponilu AES 60) ve 40 hmot. dílech destilované vody a k vytvoření stálé emulze se přidá 3,5 hmot. dílu ethoxylovaného nonylfenolu (Disponilu NP 20) a emulze se zhomogenizuje mícháním. Dávkuje se do reaktoru současně a v odpovídajících poměrech s roztoky iniciátorů 0,62 hmot. dílu peroxodisíranu amonného ve 3,5 hmot. dílu vody a 0,24 hmot. dílu dvojsířičitanu sodného ve stejném objemu vody. Reakční teplota během příkapu se udržuje na $78 \pm 2^\circ\text{C}$. Po ukončení příkapu se disperze míchá při téže teplotě ještě 1 hodinu a přidá se roztok 0,2 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,5 hmot. dílu vody a směs se míchá další hodinu při stejné teplotě, načež se obsah reaktoru ochladí na teplotu 25 až 30°C a přidá se 0,8 hmot. dílu 12% roztoku čpavku.

Získaná mléčná homogenní disperze má tyto vlastnosti:

sušina 64,5 % hmot.

pH 3,5

konzistence 32 s/4 mm/ 20°C

Příklad 3

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladech 1 a 2 s tím rozdílem, že se do reaktoru předloží 21,5 hmot. dílu vody s obsahem 0,012 hmot. dílu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a vyhřeje se na teplotu 80°C . Emulze se připraví dispergací směsi monomerů sestávající z 25 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu 34,5 hmot. dílu butylakrylátu, 38 hmot. dílů ethylakrylátu, 2 hmot. dílů kyseliny akrylové a 0,5 hmot. dílu methakrylamidu v roztoku 0,6 hmot. dílu polyvinylalkoholu (Mowiolu 4-88) a 3 hmot. dílů disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové (Disponilu SUS 87) ve 130 hmot. dílech vody. K homogenní emulzi se pak přidají 4 hmot. díly alylarylpolylethylenglykoetheru (Disponilu AAP 43) a emulze se zhomogenizuje, 0,1 hmot. dílu peroxodisíranu amonného

ho ve 2 hmot. dílech destilované vody a 0,05 hmot. dílu disiřičitanu draselného ve 2 hmot. dílech destilované vody se společně s emulzí pravidelně dávkuje v odpovídajících poměrech do reaktoru, přičemž teplota reagující disperze se udržuje na 85 až 90°C . Dopolymeraci zajistí příkap 0,1 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,5 hmot. dílech vody. Po ochlazení se upraví pH přidávkou 0,5 hmot. dílu 12% roztokem čpavku.

Mléčná homogenní disperze má tyto vlastnosti:

sušina 40 % hmot.

pH 3,8

konzistence 22 s/4 mm/ 20°C

Příklad 4

Do 13,3 hmot. dílu destilované vody obsahující 0,008 hmot. dílu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v reaktoru a vyhřáté na 65°C se přidává pravidelným proudem emulze připravená z homogenní směsi monomerů sestávající z 60 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, 10 hmot. dílů butylakrylátu, 22 hmot. dílů ethylakrylátu, 7 hmot. dílů kyseliny akrylové a 1 hmot. dílu methakrylamidu a dispergované ve vodném roztoku 80 hmot. dílů destilované vody a 0,4 hmot. dílu polyvinylalkoholu (Mowiolu 4-88) a dále ve 4 hmot. dílech nonylfenolpentaethylenglykoetheru sulfátu sodného (Etoxonu AF 5). K této směsi se nakonec přidá 1 hmot. díl nonylfenolpentaethylenglykoetheru (Slovafolu 905) a v odpovídajících poměrech roztoky iniciátorů sestávající z 0,35 hmot. dílu peroxodisíranu amonného ve 3 hmot. dílech vody a 0,14 hmot. dílu disiřičitanu sodného ve 3 hmot. dílech vody. Teplota v reaktoru se udržuje během příkapu na $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Po ukončení příkapu se teplota udržuje na 70°C ještě další 2 hodiny. Po jedné hodině míchání se přidá roztok 0,15 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,5 hmot. dílech destilované vody a po ochlazení disperze na teplotu 25 až 30°C se pH disperze upraví příkapem 0,8 hmot. dílu 12% roztokem čpavku.

Mléčná homogenní disperze má tyto vlastnosti:

sušina 51,2 % hmot.

pH 4

konzistence 25 s/4 mm/ 20°C

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vodné disperze na bázi akrylátových kopolymerů sestávající z dispergovaného polymerního pojiva, vody, iniciátorů polymerace, emulgátorů a případně dalších aditiv, vyznačující se tím, že jako dispergované polymerní pojivo obsahují 40 až 65 % hmotnostních kopolymeru připraveného emulzní

kopolymerací 25 až 60 hmotnostních dílů 2-ethylhexylakrylátu, 10 až 60 hmotnostních dílů butylakrylátu, 5 až 40 hmotnostních dílů ethylakrylátu, 2 až 7 hmotnostních dílů kyseliny akrylové a 0,5 až 5 hmotnostních dílů methakrylamidu.