



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

231 383

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 21 03 83

(21) PV 1911-83

(40) Zverejnené 15 03 84

(45) Vydané 01 03 87

(51) Int. Cl.³
C 08 F 2/24

(75)
Autor vynálezu

HUDÁK PAVEL ing.,
GERÁ JOZEF dipl.tech.,
MOJDA EMIL ing.,
WARADZIN WALTER ing.CSc.,
GAŽÍK ANDREJ RNDr., ŠAĽA,
JURÁK ŠTEFAN ing., IVANKA PRI DUNAJI

(54)

Spôsob prípravy nízkoviskóznejskej kopolymernej
polyvinylacetátovej disperzie

Vynález sa týka prípravy nízkoviskóznejskej kopolymernej polyvinylacetátovej disperzie určenej predovšetkým na použitie ako spojivo pre pigmentové nátery papiera, kde doteraz používané polyvinylacetátové disperzie nezodpovedajú stanoveným požiadavkám pre spracovanie a kvalitu.

Tento problém rieši predmetný vynález popisujúci spôsob prípravy nízkoviskóznejskej kopolymernej polyvinylacetátovej disperzie na báze zmesi vinylacetát/n-butylakrylát v prítomnosti alkylpolyglykoléteri, alkalických solí kyseliny fosforečnej s alkylpolyglykolétermi a alkalických solí kyseliny fosforečnej a/alebo uhličitej za použitia peroxodvojsíranového iniciačného systému.

Za účelom dosiahnutia vysokej mechanickej stability disperzie ako i ďalších špecifických vlastností disperzie a polymérneho filmu z nej pripraveného sa táto, v priebehu jej prípravy a/alebo pri ukončení jej prípravy, modifikuje prídavkom kopolymeru etylénoxid-propylénoxid.

Navrhnutým spôsobom možno pripraviť disperziu, ktorá súhrnne po kvalitatívnej stránke splňuje nároky kladené na použitie disperzií pri zušlechťovaní papiera.

Vynález sa týka spôsobu prípravy nízkoviskóznejskej kopolymernej polyvinylacetátovej disperzie na báze vinylacetát/n-butylakrylát, vhodnej ako spojivo pre pigmentové nátery papiera.

Funkcia spojiva v náterovej zmesi na papier spočíva v tom, že viaže a spája častice pigmentov navzájom k sebe a súčasne k vláknam podkladového materiálu za predpokladu, že pigmenty sú počas procesu nanášania udržiavané v stabilnej suspenzii.

Pri príprave náterovej zmesi sa môžu používať rôzne spojivá na báze prírodných alebo syntetických látok a ich kombinácie.

V praxi je veľmi rozšírené použitie polymérnych akrylátových, styrenakrylátových, butadienstyrenových a vinylacetátových vodných disperzií vo funkcii spojiva na prípravu pigmentových náterových farieb na papier, lepenku a kartón.

Prítomnosť disperzie v náterovej farbe ovplyvňuje spracovateľské vlastnosti z ktorých najdôležitejšie sú tokové chovanie, schopnosť zadržania vody a odolnosť voči mechanickému a tepelnému namáhaniu. Disperzné spojivo sa taktiež významným podielom zúčastňuje na tvorbe kvalitatívnych vlastností povrchov papiera, lepenky alebo kartónu upravených pomocou pigmentových náterových zmesí.

Pigmentové náterové zmesi pripravené za použitia stredneviskózných a vysokoviskózných polyvinylacetátových disperzií, obsahujúcich ochranné koloidy /napr. deriváty celulózy, polyvinylalkohol ap./, vykazujú nežiadúco vysokú zdanlivosť, dynamic-kú viskozitu aj pri pomerne nízkom obsahu tuhého podielu v zmesi, ako aj nežiadúci dilatantný tok a veľkú tixotropiu.

Určité zlepšenie prináša ČS AŽ č 191563, ktoré použitím emulgačného systému bez ochranného koloidu umožňuje pripraviť

nízkoviskóznú kopolymérnu polyvinylacetátovú disperziu umožňujúcu reguláciu vybraných mechanických vlastností filmu vytvoreného vysušením disperzie a umožňujúcu pripraviť pigmentové náterové zmesi s vyhovujúcimi vlastnosťami v oblasti nižších a stredných obsahov tuhého podielu /max. 50 % hmotnostných/. Nedostatkem uvedeného riešenia je hlavne skutočnosť, že pri vyšších obsahoch tuhého podielu / v oblasti 50-60 % hmotnostných/ v pigmentovej náterovej zmesi, prudkým vzrastom zdanlivej viskozity sa zhoršujú jej tokové vlastnosti, čím prestáva vyhovovať kladeným požiadavkám. Ďalej sa ukázalo, že v prípade použitia satinovej beloby v zanáške pigmentov do náterovej zmesi pri vysokých hodnotách pH, ktoré si tento pigment vyžaduje, sa prejavuje nehomogenita zmesi svedčiaca o nízkej stabilite disperzie voči vyšším hodnotám pH v alkalicknej oblasti.

Ďalšie zlepšenie prináša Čs A0 č 211647, ktoré vymedzením zloženia emulgačného systému umožňuje pripraviť nízkoviskóznú kopolymérnu polyvinylacetátovú disperziu, vhodnú na prípravu pigmentových náterových zmesí s vyhovujúcimi tokovými vlastnosťami i v oblasti vyššieho obsahu tuhého podielu v nich / až do 60 % hmotnostných/. Nedostatkem uvedeného riešenia je hlavne skutočnosť, že samotná kopolymérna polyvinylacetátová disperzia i pigmentové náterové zmesi pripravené jej použitím vykazujú zníženie stability voči mechanickému namáhaniu zvlášť výrazné pri vyšších teplotách, čo neumožňuje ich spracovanie na rýchlobežných natieracích zariadeniach. Ďalšou nevýhodou tohto postupu je nízka odolnosť filmu pripraveného z disperzie voči oteru po jeho namočení čo sa obdobne prejaví i na upravených povrchoch papiera získaných aplikáciou takejto disperzie.

Uvedené nedostatky odstraňuje nízkoviskózna kopolymérna polyvinylacetátová disperzia pripravená nami predloženým spôsobom, ktorá na rozdiel od iných polyvinylacetátových disperzií umožňuje prípravu pigmentových náterových zmesí s vysokým obsahom tuhého podielu v nich / až do 63 % hmotnostných/ i v prípade zanášky so satinovou belobou v náterovej zmesi, s potrebnou stabilitou voči vyššej alkalite a ktorá súčasne zabezpečuje dostatočne vysokú stabilitu voči mechanickému namáhaniu i tepelnému namáhaniu, vysokú odolnosť filmu a náteru po namočení voči

oteru, pri zachovaní ostatných požadovaných funkčných vlastností ňou upravených povrchov papiera, lepenky alebo kartónu.

Spôsob prípravy nízkoviskózneho kopolymérneho polyvinylacetátového disperzie podľa predloženého vynálezu spočíva v emulznej kopolymerizácii vinylacetátu s n-butylakrylátom za použitia vodnej fázy obsahujúcej zmes alkalických solí esterov kyseliny fosforečnej s alkylpolyglykolétermi a alkylpolyglykoléter vo funkcii emulgátorov, v prítomnosti alkalických solí kyseliny fosforečnej a/alebo uhličitej, účinkom peroxodvojsíranového iniciačného systému, pričom do polymerizačného systému pred dávkovaním a/alebo počas dávkovania a/alebo po ukončení dávkovania monomérov, ktoré trvá 200 až 280 minút sa za stáleho miešania pridá celkovo 0,1 až 1,2 % hmotnostných kopolyméru propylénoxid-etylénoxid, vzťahované na predmetnú disperziu, pričom zmes monomérov, ktorých vzájomné zastúpenie je určené pomerovým číslom 3 až 7 v prospech vinylacetátu sa započne pridávať do vodnej fázy pri teplotách nad 63°C a teplota reagujúcej zmesi nepresiahne v celom priebehu prípravy 82°C.

Disperzia pripravená podľa predloženého vynálezu vykazuje nasledovné vlastnosti: viskozita 10 až 120 mPa.s, obsah neprchavého podielu 50 až 56 % hmotnostných, obsah nezreagovaného monoméru max. 0,9 % hmotnostných, hodnota pH v rozmedzí 2,5 až 6,5, veľkosť častíc v rozmedzí 120 až 240 nm, mechanická stabilita pri otáčkach 3 000/min je minimálne 10 minút, odolnosť voči zvýšenej teplote je min. 5 cyklov pri plus 60°C a oteruvzdornosť filmu za mokra je minimálne 15 minút.

Pigmentová náterová zmes pripravená za použitia uvedenej disperzie vykazuje požadovaný pseudoplastický tok a nízku mieru tixotropie. Pripravené náterové zmesi vykazujú vyhovujúce hodnoty zdanlivej viskozity aj pri vyššom obsahu pevných látok. Zmes je stabilná a svoje vlastnosti si zachováva aj v alkalickom prostredí pri pH 10 až 12 v prítomnosti satinovej beloby. Pigmentová zmes je stabilná a výborne aplikovateľná na rýchlobežných natieracích zariadeniach pri súčasne vyššom mechanickom a tepelnom namáhaní.

Ďalej uvedené príklady bližšie objasňujú predmet vynálezu, avšak ho tým nijako neobmedzujú.

Príklad 1

231 383

Do polymerizačného reaktora sa načerpá 966,5 kg parného kondenzátu a pridá sa k nemu 390 l 10 %-ného roztoku alkylpolyetylénglykoléterfosfátu sodného /obchodného názvu Slovafo^s/1/ a 2940 l 8,5 %-ného roztoku alkylpolyetylénglykoléteri /obchodného názvu Slovasol 2430/. Ďalej sa do reaktora pridá 315 l vodného roztoku obsahujúceho 9 kg primárneho fosforečnanu draselného, 5,5 kg NaOH a 11 kg kyslého uhličitanu sodného.

Počas pridávania uvedených zložiek sa obsah polymerizačného reaktora temperuje na 68°C. Po dosiahnutí tejto teploty sa pridá 300 l 5 %-ného roztoku peroxodvojsíranu sodného. Ihneď potom sa začne pri teplote 66°C kontinuálne dávkovať do reaktora 5 000 kg zmesi monomérov zloženia 80 % hmot. vinylacetátu a 20 % hmot. n-butylakrylátu, čo trvá 240 minút. Vplyvom reakcie teplota v reaktore začne stúpať a chladením sa udržiava na polymerizačnej hodnote $75 \pm 1^\circ\text{C}$. Po ukončení dávkovania zmesi monomérov vplyvom ich doreagovania teplota násady začne stúpať, pričom sa chladením udržiava na 80°C počas 45 minút. Potom sa za stáleho miešania pridá do reaktora 400 l 17,5 %-ného vodného roztoku kopolyméru propylénoxid-etylénoxid /obchodného označenia Slov^avanik PV 370/. Po ochladení obsahu reaktora na 40°C sa disperzia plní do obalov.

Vlastnosti pripravenej disperzie sú nasledovné: viskozita je 25 mPa.s, obsah neprchavého podielu je 51,5 % hmot., obsah voľného vinylacetátu je 0,6 % hmot., hodnota pH je 5,2, veľkosť častíc je 185 nm, mechanická stabilita je 25 min., odolnosť voči zvýšenej teplote je 6 cyklov pri plus 60°C a oteruvzdornosť filmu za mokra je 45 minút.

Príklad 2

Postup prípravy ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto 400 l 17,5 %-ného roztoku kopolyméru propylénoxid-etylénoxid sa použije 170 kg 70 %-nej pasty kopolyméru propylénoxid-etylénoxid, ktorá sa pridá do násady polymerizačného reaktora pred začiatkom dávkovania 5 000 kg zmesi monomérov, ktorá sa skladá z 87,5 % hmot. vinylacetátu a 12,5 % hmot. n-butylakrylátu.

Vlastnosti pripravenej disperzie sú nasledovné: viskozita je 115 mPa.s, obsah neprchavého podielu je 55,8 % hmot., obsah voľného vinylacetátu je 0,85 % hmot., hodnota pH je 3,8, veľkosť častíc je 215 nm, mechanická stabilita je 15 min., odolnosť voči zvýšenej teplote je 8 cyklov pri plus 60°C a oteruvzdornosť filmu za mokra je 25 minút.

Príklad 3

Postup prípravy ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto 400 l 17,5%-ného roztoku kopolyméru propylénoxid-etylénoxid sa použije 30 l 35 %-ného roztoku kopolyméru propylénoxid-etylénoxid, ktorá sa pridá do násady polymerizačného reaktora po zdávkovaní polovičného množstva z celkových 5 000 kg zmesi monomérov, ktorá sa skladá zo 75 % hmot. vinylacetátu a 25 % hmot. n-butylakrylátu.

Vlastnosti pripravenej disperzie sú nasledovné: viskozita je 75 mPa.s, obsah neprchavého podielu je 53,1 % hmot., obsah voľného vinylacetátu je 0,55 % hmot., hodnota pH je 6,1, veľkosť častíc je 125 nm, mechanická stabilita je 11 min., odolnosť voči zvýšenej teplote je 5 cyklov pri plus 60°C a oteruvzdornosť filmu za mokra je 15 minút.

Dosiahnuté kvalitatívne ukazovatele pripravených kopolymérnych polyvinylacetátových disperzií zodpovedajú súčasným najvyšším požiadavkám kladeným na použitie predmetných disperzií v papierenskom priemysle, najmä ako spojivo pri príprave pigmentových náterových zmesí s vysokým obsahom sušiny cca 60 %, ktoré sa spracovávajú na rýchlobežných natieracích zariadeniach pri výrobe kvalitného grafického papiera, tapiet a lepenky.

Pripravené disperzie sú vhodné tiež ako textilné pomocné prípravky a suroviny pre prípravu disperzných lepidiel pre rôzne použitie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

231 383

Spôsob prípravy nízkoviskózneho kopolymérneho polyvinylacetátovej disperzie kopolymerizáciou monomérneho zmesi vinylacetát/n-bútylakrylát v prostredí vodnej fázy obsahujúcej zmes alkylpolyglykolétera a alkalických solí esterov kyseliny fosforečnej s alkylpolyglykolétermi vo funkcii emulgátorov, v prítomnosti alkalických solí kyseliny fosforečnej a/alebo uhličitej, účinkom peroxodvojsíranového iniciačného systému vyznačujúci sa tým, že do polymerizačného systému pred pridaním a/alebo počas pridávania a/alebo po ukončení dávkovania monomérov, ktoré trvá 200 až 280 minút sa za stáleho miešania pridá celkovo 0,1 až 1,2 % hmotnostných kopolyméru propylénoxid-etylénoxid, vzťahované na predmetnú disperziu, pričom zmes monomérov, ktorých vzájomné zastúpenie je určené pomerovým číslom 3 až 7 v prospech vinylacetátu, sa začne pridávať do vodnej fázy pri teplotách nad 63°C a teplota reagujúcej zmesi nepresiahne v celom priebehu prípravy 82°C.