



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 609

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 11 79
(21) PV 8220-79

(51) Int. Cl.³ C 08 F 220/18

C 08 F 2/22

(40) Zveřejněno 31 10 80
(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu JURAČKA FRANTIŠEK ing. CSc. PARDUBICE, KOLÁŘ OTAKAR ing. CSc. PARDUBICE,
FORMÁNEK LEOPOLD ing. CSc. BOHDANEČ U PARDUBIC, MACH MIROSLAV ing. PARDUBICE,
KREJCAR EMIL RNDr. CSc. PARDUBICE, KAŠTÁNEK ALOIS ing. PARDUBICE

(54) Způsob přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů

Způsob přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů stejnoměrným dáváním vodné emulze směsi n-butylakrylátu, etylakrylátu a kyseliny akrylové ve hmot. poměrech 1 : 0,05 až 2 : 0,007 až 0,06 do vodného reakčního prostředí, jímž je voda a/nebo tímto způsobem připravená vodná disperze, s obsahem emulgátoru. Současně se přidávají 5 až 25% vodné roztoky peroxodisíranu draselného a/nebo amonného a di-siřičitanu sodného a/nebo draselného, tvořící iniciační systém. Množství přidávaných složek se volí tak, aby konečný hmot. poměr vody obsažené v reakčním prostředí a vody obsažené v přidávaných složkách byl 1 : 1,7 až 8. Uvedený technologický postup lze vést kontinuálně.

Vynález se týká způsobu přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů, vhodných zejména pro výrobu tmelů a lepidel. Tyto akrylové kopolymerizace vykazují vynikající plastoelastické vlastnosti, stejně jako výborné vlastnosti polyakrylátů, např. mimořádnou stálost vůči povětrnostním podmínkám, odolnost proti vyšším a nižším teplotám, náhlým teplotním změnám, jakož i dokonalou chemickou stálost, především vůči alkáliím.

Vodné disperze akrylových kopolymerů, používané pro výrobu tmelů, těsnicích hmot a lepidel, jsou připravovány emulzní kopolymerací různých esterů kyseliny akrylové a metakrylové, těchto kyselin a popřípadě ještě dalších komponent, jako styrenu (jap. pat. č. 51 103955, 52 074624), metylolakrylamidu (belg. pat. č. 788 440) nebo jiných derivátů akrylamidu (pat. NSR č. 2 355 364), vinylsteru kyseliny monochloroctové (hol. pat. č. 73 06531), vinylchloridu (jap. pat. č. 49 115195) aj. V převážné většině vodné disperze těchto akrylových kopolymerů obsahují toxické monomery, tj. akrylonitril, akrylamid a jeho deriváty, které zhoršují pracovní prostředí při přípravě disperzí a při manipulaci s výchozími surovinami a kromě toho způsobují relativně vysokou navlhavost konečných kopolymerů a nasákavost hmot na jejich bázi vodou.

Uvedené nedostatky se nevyskytují u technických produktů připravených podle předloženého vynálezu, jehož předmětem je způsob přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů emulzní kopolymerací monomerů ve vodném prostředí v přítomnosti polymerizačních iniciátorů a povrchově aktivních látek. Podstata vynálezu spočívá v tom, že do vodného reakčního prostředí, jímž je voda a/nebo tímto postupem připravená vodná disperze, se při teplotě 60 až 80 °C a za míchání stejnoměrně dává emulze směsi n-butylakrylátu, etylakrylátu a kyseliny akrylové ve hmot. poměrech 1 : 0,05 až 2 : 0,007 až 0,06, připravená emulgací uvedených monomerů ve vodě s obsahem 1 až 4 %, vztaženo na hmotnost monomerů, nonylfenolpolyetylen glykólersulfátu sodného ve hmot. poměru monomerů a vody 1 : 0,35 až 0,55. Současně s touto emulzí se nepřetržitě nebo nejvýše v 15 minutových intervalech přidávají peroxidisíran draselný a/nebo amonný a disiřičitan sodný a/nebo draselný ve vzájemném hmot. poměru 1 : 0,4 až 0,6, v množství 0,02 až 0,8 %, vztaženo na hmotnost monomerů, a to ve formě samostatných 5 až 25% vodných roztoků. Množství všech přidávaných složek se zvolí tak, aby konečný hmot. poměr vody obsažené na počátku v reakčním prostředí a vody obsažené v přidávaných složkách se pohyboval v rozmezí 1 : 1,7 až 8, nejlépe 1 : 4 až 5. Tento technologický postup lze s výhodou vést kontinuálním způsobem.

Vodné disperze akrylových kopolymerů, připravené podle vynálezu, mají proti disperzím dosud ke stejným účelům používaným řadu předností. V důsledku toho, že k výrobě není používán toxický akrylonitril, dochází ke zlepšení pracovního prostředí ve výrobních závodech. Uvedený výrobní postup navíc zaručuje úspěšnost přípravy disperzí bez nebezpečí zhoršení kvality, např. koagulací. Disperze mají vysokou odolnost vůči mechanickému namáhání (míchání, roztírání apod.) a dokonalou snášlivost s minerálními plnivými a s pigmenty, což umožňuje jejich vyšší plnitelnost a pigmentovatelnost. Tato vlastnost jednak přispívá značnou měrou ke snížení ceny finálních výrobků a jednak

umožňuje zpracovatelnost disperzí na vysoce plněné materiály, např. těsnicí tmely. Filmy z těchto disperzí mají menší navlhavost, čímž se zvyšuje kvalita technických produktů na jejich bázi, jako tmelů, lepidel aj.

Disperze připravené podle vynálezu jsou vhodné zejména pro výrobu tmelů, těsnících hmot a lepidel pro stavebnictví. Mohou však být použity i pro filmovou laminaci nebo jako základ pro tlakové lepení. Pro aplikaci při lepení podlahovin z PVC nebo i koberců je třeba je zneutralizovat na pH 8 vodným roztokem NaOH nebo KOH. Přitom s rostoucím pH vzrůstá jejich viskozita. Pro laminaci nebo tlakové lepení se zpravidla ještě modifikují zahušťujícími pryskyřicemi. Filmy z uvedených disperzí mají vynikající adhezi i k polyetylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu, z čehož vyplývají další jejich možné aplikace.

Zmíněné vlastnosti vykazují způsobem podle vynálezu připravené disperze kopolymerů n-butylnakrylátu (BA), etylnakrylátu (EA) a kyseliny akrylové (AK) v uvedených poměrech jednotlivých monomerů, jejichž teplota skelného přechodu (T_g) se nachází v blízkosti -40°C , a v nichž obsah AK se pohybuje v rozmezí 0,05 až 3 % hmot., vztaženo na hmotnost monomerů. Tato oblast je vyznačena pro teploty $T_g = -36$ až -46°C v ternárním diagramu na obr. 1 výkresů.

Uvažujeme-li, že $BA + EA + AK = 1$

a platí vztah

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{w_n}{T_{gn}}$$

pro výsledný kopolymer, kde w_n = hmotnostní podíl monomerů, n a T_{gn} je hodnota skelného přechodu jeho homopolymeru ($^\circ\text{K}$), pak lze snadno vypočítat podíly jednotlivých komponent v kopolymeru pro zvolenou hodnotu $T_g(^\circ\text{C})$ a zvolený podíl AK

$$EA = \frac{T_{gBA} \cdot \left(\frac{AK}{T_{gAK}} - \frac{1}{T_g} \right) + (1 - AK)}{1 - \frac{T_{gBA}}{T_{gEA}}}$$

(viz nomogram na obr. č. 2).

Hodnoty T_g ($^\circ\text{C}$, $^\circ\text{K}$) homopolymerů kopolymerujících komponent:

	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$
BA	-54,5	218,5
EA	-24,5	248,5
AK	166,0	439,0

Při koncentracích disperzí připravených podle vynálezu, jejichž sušina (obsah pevné hmoty) se pohybuje od 64 do 65 % hmot., je z hlediska rychlosti příkapu významné tepelné zabarvení kopolymerační reakce. Podle množství tepla, které se kopolymerací uvolní a musí být z polymeračního systému odvedeno, se bude řídit rychlost příkapu emulze a roztoků iniciátorů do reaktoru. Z uvolněného polymeračního tepla a tepelné kapacity systému lze vypočítat množství tepla, které bude nutno chlazením odvést, po-

případě zvýšení teploty celého systému, kdyby nebylo teplo odváděno.

Komponenta	g . tep. kapacita	kJ/°C	Polymer . teplo	kJ
Voda	333 . 4,1855	1,3938		
Butylakrylát	426 . 1,9253	0,8202	426/128,2 . 77,3	256,8
Etylakrylát	188 . 1,9672	0,3698	188/100,1 . 77,8	146,0
Kys. akrylová	12,5 . 2,762	0,0345	12,5/72,0 . 77,4	13,4
		2,6183		416,2

$$\Delta T = \frac{416,2}{2,618} = 159 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Tato reakce tedy nemůže být prováděna šaržově, ale postupnou, vícestupňovou kopolymerací. Nejvýhodnější ovšem je nekonečný počet stupňů, tedy proces kontinuální nebo semikontinuální s pravidelným příkapem emulze monomerů a roztoků iniciátorů do reaktoru. Uvolněné reakční teplo se rozloží na celou dobu příkapu, takže např. při době příkapu 120 minut je nutno odvést z reakčního prostředí asi 3,5 kJ tepla za minutu.

Voda v polymeračním systému je jednak voda v semikontinuálním procesu předložená do reaktoru a jednak voda použitá k přípravě emulze a roztoků iniciátorů - peroxidisíranu draselného nebo amonného a disiřičitanu sodného nebo draselného. Tato druhá voda tvoří v případě kontinuálního procesu veškerou vodu v systému.

Množství vody předložené v reaktoru nemá na velikost částic kopolymeru podstatný vliv, ani na množství koagulátu v disperzi, je-li zachován poměr vody předložené v reaktoru a vody použité k přípravě emulze v mezích 1 : 8 až 1 : 1,7. Zvyšuje-li se příliš množství vody předložené v reaktoru na úkor vody použité k přípravě emulze, dosahuje se širší distribuční křivky velikosti částic disperze. Výhodný poměr je poměr 1 : 4 až 5.

Použité emulgátory na bázi nonylfenolpolyetylen glykolétersulfátů sodných splňují řadu pro úspěšnou emulzní kopolymeraci významných požadavků: poskytují stabilní emulze monomerů i stabilní systém během polymerace, zajišťují v množství 1 až 4 % hmotnosti monomerů dostatečnou stabilitu disperze, dostatečnou polymerační rychlost i velikost částic menší než 0,2 μm , nízkou pěnovost disperze a její snášenlivost s různými komponentami při formulaci tmelů nebo lepidla.

Jako iniciační systém se osvědčuje nejčastěji v emulzní kopolymeraci používaný redoxní systém peroxidisíran draselný nebo amonný a disiřičitan sodný nebo draselný v hmotnostním poměru 1 : 0,4 až 0,6 a v množství 0,02 až 0,8 % hmotnosti monomerů.

Reakční teplota kopolymerace, vhodná k získání disperze bez koagulátu a s požadovanou velikostí částic 0,15 μm , je v rozmezí 60 až 80 $^{\circ}\text{C}$.

Míchání disperze během kopolymerace je nutné pro rozdělení monomerů do stabilizo-

vaných kapiček v emulzi, k podpoře difuze monomerů z kapiček do rostoucích částic kopolymeru a povrchově aktivní látky (emulgátoru) z vodné fáze a micel na povrch částic a ovšem také k odvodu reakčního tepla. Vliv střižných sil - z hlediska velikosti částic a konverze - je v širokých mezích malý.

Vodné disperze akrylových kopolymerů připravené podle vynálezu jsou mléčné, bílé kapaliny, dobře tekoucí, bez koagulátů, v tenké vrstvě v procházejícím světle žlutohnědé, průsvitné, pravidelně schnoucí v transparentní bezbarvý film. Viskozita disperzí je 60 až 65 mPa.s, sušina 65 % hmot., velikost částic je menší než 0,2 μm . Disperze poskytují po nanesení vrstvy a vyschnutí průhledný, lesklý a lepidlý film, jehož MFT (minimální filmotvorná teplota) je nižší než 0 °C a Tg hodnota leží v rozmezí -36 až -46 °C, pevnost v tahu 0,2 až 0,3 MPa a tažnost 2 000 až 2 500 % (do přetržení).

Uvedené příklady provedení způsobu podle vynálezu ilustrují zásady vedení kopolymerizačního procesu, ale nijak rozsah vynálezu neomezuje. Uváděné díly představují díly hmotnostní.

Příklad 1

Do reakčního kotle vyhřívaného vodní lázní se vloží 50 dílů vody a za prodouvání mírným proudem dusíku se vyhřeje na teplotu 60 °C. Ve 232 dílech vody se rozpustí 38,6 dílu Etoxonu AF-5 a v roztoku se mícháním zemulguje směs monomerů: 426 dílů n-butylakrylátu, 188 dílů etylakrylátu a 12,5 dílu kyseliny akrylové. Emulze se prodouvá mírným proudem dusíku a pravidelným tokem se připouští k míchané vodě v reaktoru. Současně s příkapem emulze se do reaktoru dávkuje v pravidelných 5 minutových intervalech 1,2 dílu roztoku 3,8 dílu peroxodisíranu amonného v 26 dílech vody a 0,5 dílu roztoku 1,9 dílu disiřičitanu draselného v 10,4 dílech vody. Po ukončení příkapu emulze a roztoků iniciátoru trvajících 120 minut se disperze vyhřeje na 70 až 75 °C a míchá dalších 120 minut. Potom se produkt ochladí na 25 až 30 °C. Dále se upraví pH disperze na hodnotu 4,5 až 5,5 pozvolným příkapem za míchání cca 12 dílů 15% roztoku NaOH. Disperze se vypustí přes síto o velikosti ok 0,4 mm² do připravené nádoby a uzavře.

Získaná disperze má sušinu 64,5 % hmot. a pH 4,7, velikost částic (elektronovou mikroskopii) 0,16 $\pm$ 0,08 μm , měrnou hmotnost 1,03 g/cm³, viskozitu (Brookfield 3/50) při 20 °C průměrně 60 mPa.s, konsistenci (Fordův výtokový pohárek) 4 mm/20 °C 18 s. Disperze poskytuje film hladký, slitý, průhledný, lepidlý (MFT -4 °C), s pevností v tahu při přetržení 0,24 MPa a tažností cca 2 400 %, nasákavostí (po 24 hod.) 4,5 % hmot. a obsahem rozpustných podílů (po 24 hod.) 0,05 % hmot.

Příklad 2

Do reaktoru se vloží 25 dílů vody a 25 dílů disperze stejného složení, jako je složení podle tohoto příkladu vyrobené disperze, a reaktor se vyhřeje za míchání a

prodouvání mírným proudem dusíku na teplotu 80 °C. Ve 230 dílech vody se rozpustí 74 dílů roztoku nonylfenolpolyetylglykolétersulfátu sodného o konc. 32,5 % hmot. a v roztoku se disperguje mícháním směs 550,2 dílu butylakrylátu, 25,8 dílu etylakrylátu a 24 dílů kyseliny akrylové. Emulze se prodouvá mírným proudem dusíku a potom se pravidelným proudem rychlostí 3,75 dílu za minutu, připouští za míchání do reaktoru. Současně se do reaktoru přidává v pravidelných 15 minutových intervalech 1,2 dílu roztoku 4,8 dílu peroxodisíranu amonného v 15 dílech vody a 1,1 dílu roztoku 2,9 dílu disiřičitanu draselného v 15 dílech vody. Po ukončení příkapu emulze a roztoků iniciátorů za 250 minut se disperze míchá při teplotě 80 °C ještě 60 minut a potom se ochladí na teplotu 25 až 28 °C. Za míchání se zvolna k disperzi připustí 10 dílů 15% roztoku NaOH. Disperze se ještě míchá asi 20 minut a potom se přes síto s velikostí ok 0,36 mm² vypustí do nádoby a uzavře.

Získaná disperze je bílá, dobře tekoucí kapalina, bez koagulátu, má sušinu 64,2 % hmot. a pH 5,8. Viskozita disperze při 20 °C je 62 mPa.s. Po nanesení vrstvy o síle 500 µm na sklo vysychá pravidelně ve slitý, lesklý, průhledný a lepidlý film; jeho T_g = -44 °C a MFT 0 °C. Úpravou pH této disperze na hodnotu 7,8 vzrůstá její viskozita nad 240 mPa.s.

Příklad 3

Do reaktoru se předloží 115 dílů vody, která se za míchání vyhřeje na teplotu 70 °C. Ve 198 dílech vody se rozpustí 18,5 dílu 32,5% vodného roztoku nonylfenolpentaetylglykolétersulfátu sodného a v roztoku se zemulguje směs 193,8 dílu butylakrylátu, 403,2 dílu etylakrylátu a 3 díly kyseliny akrylové. Emulze se přidává pravidelným totem 13,6 dílu za minutu během 60 minut do reaktoru za míchání a uvádění mírného proudu dusíku. Současně se do reaktoru dává v 10 minutových intervalech 0,6 dílu roztoku 0,18 dílu peroxodisíranu draselného v 3,5 dílech vody a 0,6 dílu roztoku 0,075 dílu disiřičitanu sodného v 3,5 dílech vody. Po ukončení příkapu se disperze míchá při téže teplotě 120 minut a potom se ochladí na teplotu 20 až 25 °C. Za míchání se upraví pH disperze na hodnotu 5,4 pozvolným příkapem 8 dílů 15% roztoku hydroxidu sodného a přes síto s velikostí ok 0,36 mm² se vypustí do nádoby a dobře uzavře.

Bílá, dobře tekoucí disperze má sušinu 63,8 % hmot., pH 5,4 a viskozitu 68 mPa.s. Po nanesení vrstvy disperze tloušťky 500 µm na sklo vytváří se pravidelným vysycháním původně bílá, v průchozím světle žlutohnědá vrstva přecházející v lesklý, průhledný a lepidlý film, jehož hodnota T_g = -37 °C. Po úpravě pH disperze a hodnotu 8,5 vzroste její viskozita na 95 mPa.s.

Příklad 4

Do míchaného reaktoru, obsahujícího 150 dílů disperze stejného složení jako má podle tohoto příkladu připravovaná disperze, vyhřátého na teplotu 60 °C se za současného

prodouvání mírným proudem dusíku uvádí pravidelným tokem rychlostí asi 7,7 dílu za minutu emulze připravená rozmícháním 396,6 dílu butylakrylátu, 200,4 dílu etylakrylátu a 3 dílů kyseliny akrylové v roztoku 55,5 dílu 32,5% roztoku nonylfenolpolyetylenglykol-étersulfátu sodného v 270 dílech vody. Současně se do reaktoru připouští pravidelným tokem rychlostí 0,2 dílu za minutu roztok 3,6 dílu peroxodisíranu amonného ve 20,4 dílech vody a 0,1 dílu za minutu roztok 1,8 dílu disiřičitanu sodného v 10,2 dílech vody. Po ukončení příkapu se zvýší ohřevem teplota směsi na 80 °C a míchá se dalších 60 minut. Po ochlazení na 20 až 25 °C se za míchání zvolna připustí roztok 1,2 dílu hydroxidu sodného ve 6,8 dílech vody a směs se potom míchá ještě 15 minut, načež se přes síto vypustí do nádoby a uzavře.

Takto získaná bílá, homogenní, dobře tekoucí disperze s obsahem méně než 0,3 % hmot. volných monomerů, bez koagulátu, má sušinu 63,4 % hmot., pH 5,6 a viskozitu 64 mPa.s při 20 °C. Tenká vrstva disperze na skle je v odraženém světle bílá, v procházejícím žlutohnědá a průsvitná. Vysychá na transparentní lepidivý film o $T_g = -45$ °C.

Příklad 5

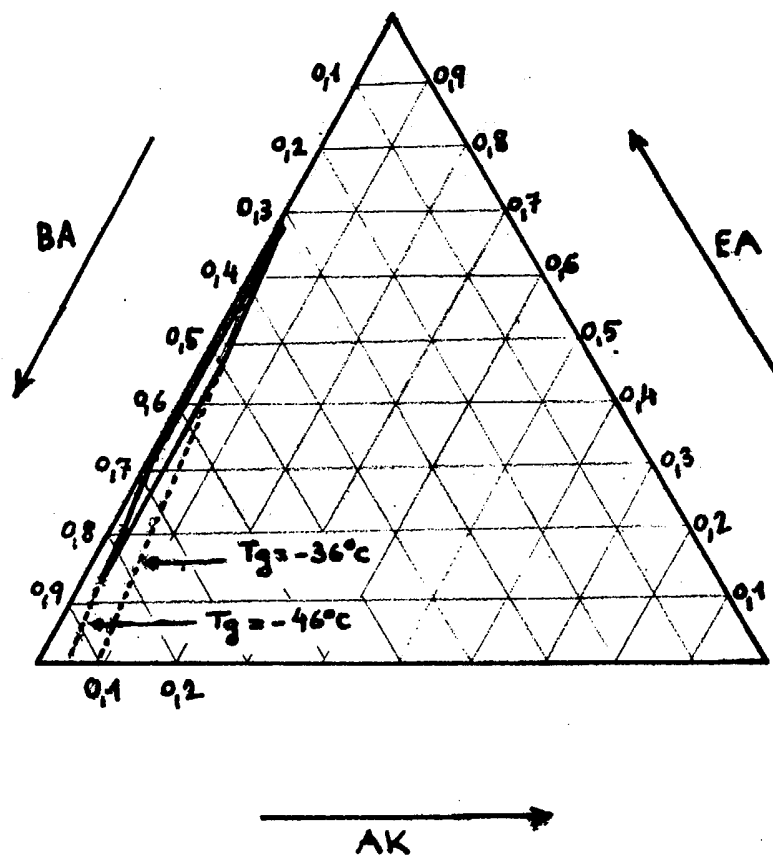
Příprava disperze akrylových kopolymerů emulzní kopolymerací v tomto příkladu je prováděna kontinuálním způsobem.

Vodná emulze monomerů, připravená dokonalým zemulgováním směsi 303,6 dílu butylakrylátu, 278,4 dílu etylakrylátu a 18 dílů kyseliny akrylové v roztoku 37 dílů 33% vodného roztoku nonylfenolpentaetylenglykolétersulfátu sodného ve 270 dílech vody se uvádí pravidelným nepřetržitým tokem rychlostí 6 dílů emulze za minutu do průtočného reaktoru vyhřívaného na teplotu 60 až 75 °C, se zdržením 120 minut, naplněným vodnou disperzí akrylového kopolymeru stejného složení, jaké má výsledná připravovaná disperze. Současně s emulzí monomerů se dávákuje nepřetržitým pravidelným tokem do průtočného reaktoru roztok 3,6 dílu peroxodisíranu amonného ve 20,4 dílech vody rychlostí 0,16 dílu roztoku za minutu a dále roztok 1,8 dílu disiřičitanu draselného ve 20,5 dílech vody rychlostí 0,15 dílu za minutu. Průtočný reaktor umožňuje dobré promíchávání protékající disperze pouhým tokem bez nutnosti mechanického míchání a současně také vyhřívání a odvod reakčního tepla z dílčích sekcí reaktoru tak, aby teplota protékající a polymerující disperze se pohybovala v rozmezí teplot 65 až 75 °C.

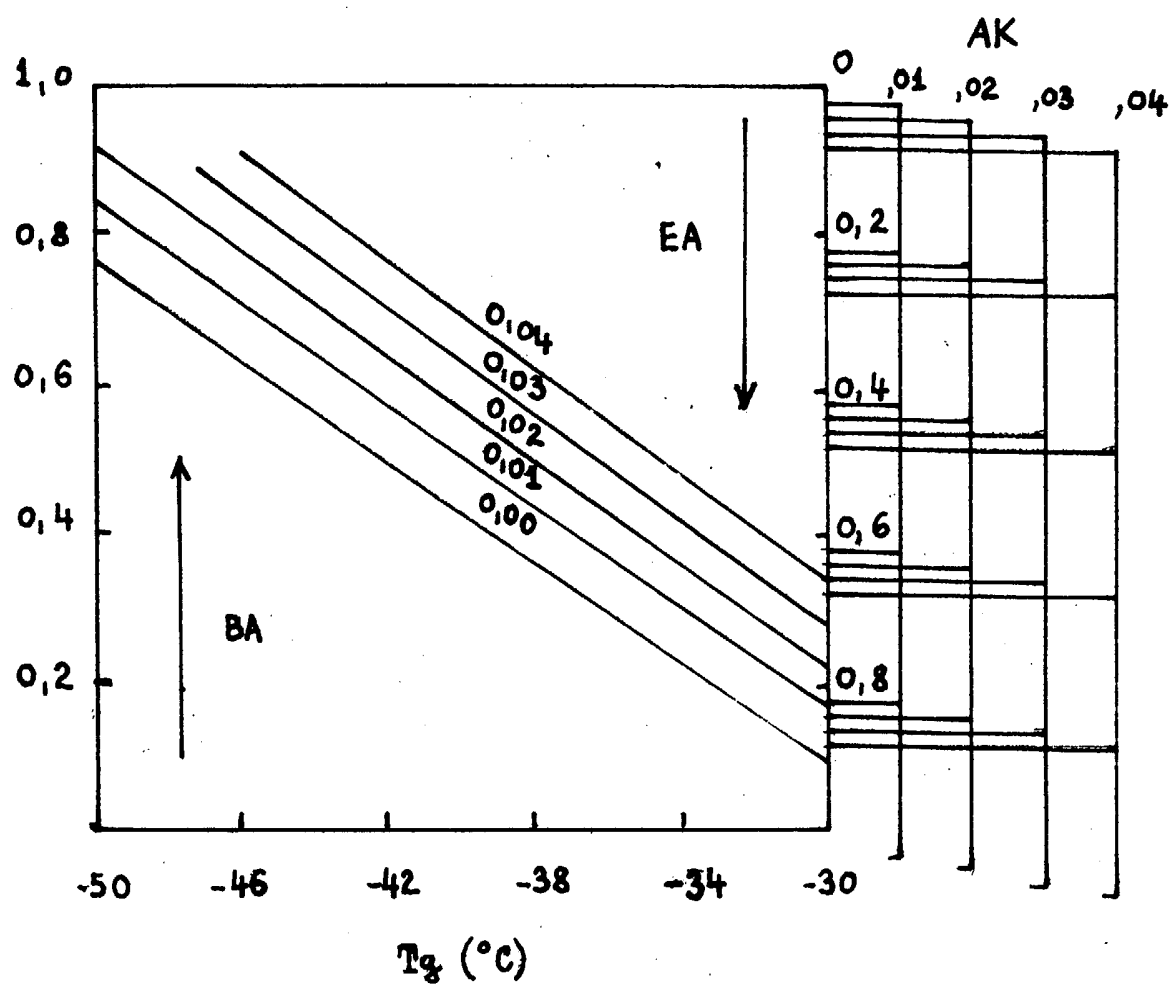
Tímto způsobem se získává disperze jako bílá, homogenní, dobře tekoucí hustá kapalina, bez koagulátu, se sušinou 64,9 % hmot. a pH 1,8 až 2,0, s obsahem volných monomerů menším než 0,5 % hmot. Upravením pH disperze na hodnotu 5,5 má disperze viskozitu okolo 60 mPa.s, při pH asi 8 vzroste viskozita disperze na hodnotu až 300 až 350 mPa.s. T_g hodnota kopolymeru činí -36 °C.

1. Způsob přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů emulzní kopolymerací monomerů ve vodném prostředí v přítomnosti polymeračních iniciátorů a povrchově aktivních látek, vyznačující se tím, že do vodného reakčního prostředí, jímž je voda a/nebo tímto způsobem připravená vodná disperze, se při teplotě 60 až 80 °C a za míchání stejnoměrně dává emulze směsi n-butylakrylátu, etylakrylátu a kyseliny akrylové ve hmot. poměrech 1 : 0,05 až 2 : 0,007 až 0,06, připravená emulgací uvedených monomerů ve vodě s obsahem 1 až 4 %, vztaženo na hmotnost monomerů, nonylfenolpolyetylen-glykolétersulfátu sodného ve hmot. poměru monomerů a vody 1 : 0,35 až 0,55, a současně se nepřetržitě nebo nejvýše v 15 minutových intervalech přidávají peroxodisíran draselný a/nebo amonný a disiřičitan sodný a/nebo draselný ve vzájemném hmot. poměru 1 : 0,4 až 0,6, v množství 0,02 až 0,8 %, vztaženo na hmotnost monomerů, a to ve formě samostatných 5 až 25% vodných roztoků, přičemž množství všech přidávaných složek se zvolí tak, aby konečný hmot. poměr vody obsažené na počátku v reakčním prostředí a vody obsažené v přidávaných složkách se pohyboval v rozmezí 1 : 1,7 až 8, s výhodou 1 : 4 až 5.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se vede s výhodou kontinuálně.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2