



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 607

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 11 79
(21) PV 8118-79

(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

(54) Způsob přípravy vodných disperzí akrylových polymerů s vysokým obsahem polymerní složky

Z aplikačního hlediska je preferována vyšší koncentrace disperzí, neboť při vysychání dochází k menší objemové koncentraci a dosahuje se lepších pracovních podmínek při formulaci tmelů nebo lepidel. Toho se dosáhne přidáním dalšího podílu monomerů k vodné disperzi s obsahem nejvýše 65 % hmot. polymerní složky připravené známým způsobem. Tento podíl monomerů se přidává bezprostředně po přípravě vodné disperze při zachování předcházejících reakčních podmínek a odpovídá zvýšení obsahu polymerní složky až do 72 % hmot., a to bez dalšího přidavku iniciátoru.

Vynález se týká způsobu přípravy vodných disperzí akrylových polymerů s vysokým obsahem polymerní složky emulzní semikontinuální polymerací monomerů ve vodném prostředí v přítomnosti polymeračních iniciátorů a povrchově aktivních látek.

Vodné polyakrylátové disperze, sloužící jako pojiva pro přípravu tmelů a těsnících hmot ve stavebnictví nebo jako základ pro přípravu lepidel pro lepení PVC podlahovin, případně filmovou laminaci či tlakové lepení apod., mají koncentrace 60 až 65% hmot. maximálně. Z hlediska aplikačního je ovšem preferována vyšší koncentrace, neboť při vysychání dochází k menší objemové kontrakci a dosahuje se lepších pracovních podmínek při formulaci tmelů nebo lepidel.

Komerční disperze, používané pro formulaci pružných tmelů nebo lepidel mají hodnoty sušiny v rozmezí 50 až 65,5 hmot. %.

Koncentrace disperzí okolo 65 hmot. % sušiny je zřejmě maximální hranice. Při pokusech o přípravu disperzí s vyšší koncentrací se získávají disperze trvale zpěněné, špatně tekoucí, které bublinky plynu opouštějí jen velmi zvolna. Lze soudit, že nad koncentrací 65 hmot. % sušiny se disperze nacházejí za kritickou hodnotou, kterou nelze už běžným postupem semikontinuální emulzní polymerace překonat.

Jaká je kritická objemová koncentrace kopolymeru (KOKK) v disperzi a kolik % volného prostoru v systému těsně uložených kuliček kopolymeru, připadajícího na vodu a umožňujícího volný pohyb částíček kopolymeru, vyplývá z této úvahy.

Je známo, že kuličky o stejném průměru (monodisperzní) se mohou v daném prostoru uspořádat několika způsoby. Na způsobu uložení pak závisí velikost volného prostoru mezi nimi a tedy také jejich pohyblivost.

Kubické uspořádání: kuličky v krychlích ($s=d$) - suspenze může téci, kulička má 6 dotyků:

$$\text{volný prostor} = \frac{s^3 - 4/3 (s/2)^3 \cdot 100}{s^3} = 47,7 \%$$

Kosočtverečné uspořádání: nahodilé uspořádání, vrstvy kuliček jsou posunuty, kulička má 8 dotyků. Každá kulička blokuje při tomto uspořádání včetně dutin prostor $V = 3/4 \cdot d^3$. Vyjádří-li se objem 1 kuličky ($V = d^3/6$) v % prostoru, který kulička zaujímá, získá se pak z rozdílu do 100 % hodnota, kolik činí % volného prostoru:

$$\text{KOKK} = \frac{d^3 \cdot 100}{6 \cdot 3/4 \cdot d^3} = 60,5 \%$$

a volný prostor je tedy 39,5 %.

V rhomboedrickém uspořádání mají kuličky 12 dotyků. Objem, který blokuje 1 kulička je dán čtyřbokým jehlanem:

$$\text{KOKK} = 74,0 \% \text{ a volný prostor} = 26,0 \%$$

Ve zdánlivém objemu monodisperzních kuliček při nahodilém uspořádání leží těsnost

uložení kuliček v blízkosti kosočtverečného uspořádání, tj. s volným prostorem ca 40 % obj. Protože vodné disperze jsou obvykle polydisperzní, bude volný prostor - uložením malých kuliček mezi kuličky o větším průměru - menší, tedy v blízkosti 35 % obj., to znamená, že se disperze se sušinou 65 % hmot. (spec. hmotnost velmi blízká 1,0 u polymerů) opravdu nacházejí už v oblasti kritické objemové koncentrace kopolymeru.

Snížení tekutosti zpěněné disperze při vyšší koncentraci než 65 % hmot. sušiny je způsobeno tím, že bublinky plynu, velikosti asi 0,2 mm v průměru, na sebe poutají část vody. Tím poklesne obsah vody pod kritické množství, t. j. pod objem volného prostoru mezi kuličkami kopolymeru a pro těsné uložení částíček kopolymeru se sníží tekutost disperze a silně omezí unikání bublinek plynu z disperze.

Blokuje-li 1 kulička kopolymeru v kosočtverečném uspořádání objem

$$V = \frac{3}{4} \cdot d^3$$

pak je dán počet kuliček kopolymeru o průměru 0,15 μm v 1 ml disperze hodnotu $3,42 \cdot 10^{14}$. Literatura uvádí, že 1 ml disperzního media v emulzní polymeraci má ca $10^{10} - 10^{11}$ monomerních kapiček o průměru 1 až 3 μm a ca 10^{18} micel o průměru 0,0004 až 0,001 μm . Je tedy výpočet počtu kuliček v těsném kosočtverečném uspořádání v dobré shodě s těmito údaji, uvážíme-li, že zdaleka ne všechny micely jsou využity k iniciaci polymerace a že kapičky monomeru přejdou v polymeraci narůstající micely. Leží tedy hodnota počtu částic kopolymeru někde uprostřed těchto průměrů micel a kapiček.

Z předcházejícího je zřejmé, že lze bezpečně (relativně) připravit disperze o koncentraci do 65 % hmot. sušiny, ale nelze připravit běžnou technikou semikontinuální emulzní polymerace s přidavkem emulze monomerů disperze o koncentraci vyšší bez nebezpečí trvalého zpěnění disperze.

Tyto nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož podstata spočívá v tom, že k vodné disperzi s obsahem nejvýše 65 % hmot. polymerní složky připravené známým postupem se bezprostředně po její přípravě postupně přidává při zachování předcházejících reakčních podmínek ještě další podíl monomerů, odpovídající zvýšení obsahu polymerní složky v disperzi až do 72 hmot. %, a to bez dalšího přidavku roztoku iniciátoru.

Je-li připravena v první fázi polymerace standardním postupem disperze se sušinou do 65 % hmot. a v druhé fázi polymerace do míchané disperze bez přidavku dalšího roztoku iniciátoru se přikapává pouze směs monomerů, už ne ve formě emulze, tedy i bez emulgátoru, netvoří se už další nové částice kopolymeru, jejich počet zůstává stejný. Přikapávané monomery jsou absorbovány částicemi kopolymeru, které obsahují aktivní konce makromolekul kopolymeru, na nichž pak dále pokračuje kopolymerace. Zvýší se tedy celková hmotnost kopolymeru v disperzi při zachování jejich původních tokových vlastností, kdy obsahovala sušinu do 65 % hmot. Přitom objem kulových částíček disperze kopolymeru se zvýší velmi málo, např. při zvýšení sušiny disperze z 65 % hmot. na 70 % hmot. sušiny, tedy o 26,2 % hmot. kopolymeru zvýší se průměr částice z 0,2 μm na 0,214 μm . Průměr částic polymeru je považován včetně Sternovy vrstvy (el. dvojvrstvy)

nebo je ve výpočtech zanedbávána.

Disperze tímto způsobem připravené jsou kapaliny dobře tekoucí a mísitelné, bez koagulátu a bublinek, vysychají v průhledný lesklý a lepidlý film. Jejich konzistence se v podstatě neliší od konzistence disperzí před zvýšením obsahu polymerní složky příkapi monomerů. Obsah volných monomerů v disperzi po ukončení polymerace je na stejné úrovni jako v běžných vodných disperzích, nepřesahuje 0,3 % hmotnosti disperze.

Příklad 1

Do míchaného reaktoru na vodní lázni se předloží 50 dílů vody a za mírného prodouvaní obsahu reaktoru dusíkem se lázeň vyhřeje na 60 °C. Ve 222 dílech vody se rozpustí 37 dílů Etoxonu AF-5 (nonylfenolpentaetylenglykolétersulfát sodný) a v roztoku se zemulguje mícháním 600 dílů směsi monomerů: 605,7 dílů n-butylakrylátu, 136,3 dílů etylakrylátu a 15,1 dílů kyseliny akrylové. Emulze se prodouvá mírným proudem dusíku a za míchání v reaktoru se pravidelným proudem přikapává do předložené vody během 120 minut. Současně s emulzí monomerů se do reaktoru dává v pravidelných 5 minutových intervalech 1 díl roztoku 3,6 dílu peroxodisíranu amonného v 25 dílech vody a 0,4 dílu roztoku 1,8 dílu disiřičitanu draselného v 10 dílech vody. Po ukončení příkapu emulze monomerů a roztoků iniciátorů se disperze míchá 10 minut a pak během 40 minut se pravidelným proudem přikapává do reaktoru zbylých 157,1 dílů směsi monomerů. Po ukončení příkapu monomerů disperze vyhřátá na 75 °C se ještě dalších 120 minut míchá a pak se ochladí na 25 až 30 °C. pH disperze se upraví příkapi 10 dílů 15% roztoku NaOH za míchání a disperze se pak ještě homogenizuje mícháním po dobu 20 minut.

Získaná disperze je mléčná, bílá kapalina, dobře tekoucí a míchatelná, bez koagulátu a bublinek, v tenké vrstvě v procházejícím světle žlutohnědá, vysychající v průhledný, slitý, lesklý a lepidlý film. Sušina je 69,8 hmot. %, konzistence (Fordův výtokový pohárek) 4 mm/20 °C 11,5 s. Velikost částic stanovena elektronovou mikroskopií při 6 800X zvětšení $\bar{d}_1 = 0,15 \pm 0,10 \mu\text{m}$.

Obsah volných monomerů stanoven plynovou chromatografií činí 0,3 hmot. %.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob přípravy vodných disperzí akrylových polymerů s vysokým obsahem polymerní složky emulzní semikontinuální polymerací monomerů ve vodném prostředí v přítomnosti polymeračních iniciátorů a povrchově aktivních látek, vyznačující se tím, že k vodné disperzi s obsahem nejvýše 65 hmot. % polymerní složky připravené známým postupem se bezprostředně po její přípravě postupně přidává při zachování předcházejících reakčních podmínek ještě další podíl monomerů, odpovídající zvýšení obsahu polymerní složky v disperzi až do 72 hmot. %, a to bez dalšího přidavku iniciátoru.