



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208887

(11)

B1

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 05 80
(21) PV 6398-79

(51) Int. Cl.³ C 08 F 2/16
C 08 L 33/08

(40) Zveřejněno 30 01 81
(45) Vydáno 16 11 83

(75)

Autor vynálezu ŠŇUPÁREK JAROMÍR mladší, ing. CSc., PARDUBICE
FRÝBERTOVÁ DANIELA ing., SOKOLOV
PIVOŇKOVÁ ALENA ing., SOKOLOV
ŠÍMA MILAN ing., PARDUBICE

(54) Vodné disperze elastomerních kopolymerů

Vodné disperze elastomerních kopolymerů.
Účelem vynálezu je zvýšení stability disperzí a zvýšení elastičnosti a odolnosti kopolymeru proti stárnutí a tepelné destrukci. Uvedeného účelu se dosahuje specifickým postupem přípravy disperzí při zachování poměrně úzkého rozmezí polymerních podmínek.

Vynález se týká vodných disperzí akrylových elastomerů, které se připravují emulzní kopolymerací monomerů speciálním výrobním postupem. Získané produkty mají dobrou skladovatelnost a poskytují filmy vykazující vlastnosti elastomeru. Jejich fyzikálně mechanické vlastnosti jsou prakticky neměnné v rozmezí teplot -20 až $+100$ °C. Proto jsou vhodné jako pojiva různých textilních materiálů, pro rubové úpravy tkaných i netkaných textilií, jako pojivo pro vysokotepeelné izolační materiály na bázi křemičitých vláken nebo pro syntetické usně a jako laminační pojivo pro výrobu koženky. Mohou se používat pro pojení impregnačí i postřikem, k laminaci i k impregnaci ve formě pěny, a to případně i ve směsi s jinými pojivy.

Při výrobě nebo úpravě textilních materiálů, a to zejména netkaných, se používají polymerní disperze různých typů. Pro tyto aplikace musí být disperzní pojiva zpravidla termoreaktivní, aby v důsledku vytvoření trojrozměrné struktury odolávala organickým rozpouštědlům (J. Šnupárek ml.: Textil, 30 (1975), 95) a navíc musí vykazovat elastické vlastnosti. Takovéto požadavky představují z hlediska syntézy disperzních kopolymerů s vyhovujícími vlastnostmi značné komplikace. Dostatečnou elasticitu mají butadienstyrenové a butadienakrylonitrilové kopolymery, které však mají omezenou životnost a rychle stárnou. Vysokou odolnost proti stárnutí mají naopak polyakryláty a styrenakrylové kopolymery, které je možno připravovat jako typy termoreaktivní s vysokou odolností proti organickým rozpouštědlům. Tyto produkty jsou ale značně tuhé, málo elastické, čímž potlačují textilní charakter pojených materiálů. Vlastnosti polymerních disperzí jsou podstatně ovlivněny mj. i způsobem jejich přípravy, tj. polymeračním postupem, na němž závisí způsob kopolymerace jednotlivých monomerů a který ovlivňuje i stabilitu produktů, ať již mechanickou nebo skladovací (F. Hölischer: Dispersionen Synthetischer Hochpolymerer, Springer 1969; J. Šnupárek ml., F. Krška: J. Appl. Polymer Sci. 20 (1976), 1975; 21 (1977), 2253).

Výsledky široké experimentální práce bylo prokázáno, že při zachování určitého technologického postupu emulzní polymerace a při vhodné volbě druhu a vzájemného poměru výchozích monomerů je možno připravit vodné akrylové kopolymerní disperze, které mají vysokou odolnost proti stárnutí a jejichž kopolymer je vysoce odolný proti organickým rozpouštědlům, je sítovatelný při zvýšené teplotě bez přidavku dalších síťujících složek a vykazuje elastické vlastnosti velmi blízké kopolymerům butadienstyrenovým nebo butadienakrylonitrilovým. Tyto vodné disperze elastomerních kopolymerů jsou předmětem předloženého vynálezu, jehož podstatou je speciální výrobní postup zaručující takové vlastnosti konečného produktu, jakých nebylo možno u emulzních kopolymerů na stejné bázi doposud známými způsoby jejich přípravy dosáhnout. Příprava vodných disperzí elastomerních kopolymerů spočívá v emulzní radikálové kopolymeraci butylakrylátu, akrylonitrilu, etylenglykoldimetakrylátu, N-metylolakrylamidu a případně kyseliny akrylové a/nebo metakrylové v inertní atmosféře při teplotě 40 až 90 °C v přítomnosti tenzidů a redukčně-oxidačního systému, prováděné tím způsobem, že do polymeračního prostředí tvořeného 100 až 300 hmot. díly vody a případně až 20 hmot. díly anionaktivního tenzidu a vyhřátého na polymerační teplotu se po případném předchozím přidavku až 40 hmot. % celkového množství iniciačního systému, sestávajícího z samostatných roztoků 6 až 24 hmot. dílů peroxodisíranu amonného a/nebo draselného

ho ve 30 až 60 hmot. dílech vody a 3 až 12 hmot. dílů disulfiditanu sodného ve 30 až 60 hmot. dílech vody, po dobu 1,5 až 6 hodin postupně dávákuje uvedený iniciační systém či jeho zbytek a současně s ním emulze, připravená smísením 400 až 800 hmot. dílů vody, 4 až 40 hmot. dílů anionaktivního tenzidu, 30 až 80 hmot. dílů alifatického alkoholu obsahujícího 1 až 3 atomy uhlíku a 700 až 850 hmot. dílů směsi s obsahem 70 až 88 hmot. % butylakrylátu, 3 až 11 hmot. % akrylonitrilu, 5 až 15 hmot. % etylenglykoldimetakrylátu a případně až 5 hmot. % kyseliny akrylové a/nebo metakrylové. Po spotřebování 3 až 25 hmot. % této emulze se do zbývajících množství přidá 4 až 48 hmot. dílů N-metylolakrylamidu rozpuštěných ve 3 až 200 hmot. dílech vody a po dodávkování všech uvedených složek se reakční směs udržuje při polymerační teplotě ještě alespoň 30 minut, přičemž během této doby se k ní přidá roztok 2 až 16 hmot. dílů peroxodisíranu amonného a/nebo draselného ve 2 až 80 hmot. dílech vody. Nakonec se produkt ochladí a popřípadě se během nebo po ochlazení smísí nejvýše s 6 hmot. % aditiv, s výhodou odpěňujících látek, regulátorů pH, zpěňovadel nebo fungicidních látek.

Principem dosažení elastických vlastností emulzních kopolymerů na uvedené bázi je dvojitý typ zesíťování. Dvojfunkční etylendimetakrylát působí zesíťování již v průběhu přípravy kopolymerní disperze (vznikají disperzní částice již zesíťované, tj. mikrogely), přičemž kopolymerovaný N-metylolakrylamid dodává produktu schopnost dalšího síťování po aplikaci na textilní materiál při jeho tepelném zpracování (např. sušení). Produkty podle vynálezu jsou připravitelné pouze v poměrně úzkém rozmezí polymeračních podmínek a při zachování popsaného polymeračního postupu. Při jejich přípravě se zásadně postupuje tak, že se do polymeračního reaktoru předloží část vodné fáze a z druhé části vodné fáze a směsi monomerů se připraví emulze, která se současně s dávkováním redoxního iniciačního systému pozvolna přidává k násadě v reaktoru vyhřáté na polymerační teplotu, s výhodou v rozmezí 60 až 80 °C. Tato ná sada v reaktoru může obsahovat i část předem přidaného tenzidu a event. i část z celkem použitého množství iniciačního systému. Obsah reaktoru se během polymerace míchá a pracuje se v inertní atmosféře a z důvodů dosažení dostatečné stability reakční směsi také v přítomnosti nižších alifatických alkoholů, nejlépe metanolu. Z tohoto důvodu se rovněž přidává N-metylolakrylamid k emulzi ostatních monomerů až po zahájení polymerace. Po ukončení dávkování emulze monomerů se reakční směs ještě dále vyhřívá v přítomnosti dalšího podílu peroxodisíranu amonného nebo draselného, s výhodou 1 hodinu při teplotě 80 °C. Po ochlazení produktu je možno přidat některá potřebná aditiva, jako např. odpěňovače, fungicidní látky, zpěňovadla, kyselý katalyzátor síťování, amoniak pro úpravu pH apod.

Získané vodné disperze elastomerních kopolymerů jsou při skladování stabilní v rozmezí teplot od -5 do 60 °C. Kopolymer je odolný proti stárnutí, k jeho destrukci dochází až při teplotách nad 300 °C. Má elastické vlastnosti a jeho modul pružnosti je přibližně konstantní v rozmezí teplot od -20 do 100 °C.

Způsob přípravy vodných disperzí akrylátových elastomerních kopolymerů podle vynálezu přibližují následující příklady, které však nevyčerpávají všechny možnosti dané rozsahem předmětu vynálezu. V nich uváděné díly a % představují jednotky hmotnostní.

Příklad 1

Do polymeračního reaktoru se předloží 200 dílů vody a 1 díl 30%ního vodného roztoku sodné soli sulfatovaného nonylfenolpolyetylglykoléteru. Tato násada se vyhřeje pod atmosférou dusíku na 60 °C. Odděleně se připraví emulze sestávající ze 400 dílů vody, 51 dílů výše uvedeného roztoku tenzidu, 648 dílů butylakrylátu, 40 dílů akrylonitrilu, 80 dílů etylenglykoldimetakrylátu a 60 dílů metanolu. Po vyhřátí násady v reaktoru se k ní přidá 20 % roztoku připraveného ze 48 dílů vody a 6 dílů disiřičitanu sodného a dále 20 % roztoku připraveného ze 42 dílů vody a 12 dílů peroxidisíranu amonného. Poté se započne do míchaného reaktoru přidávat emulze monomerů takovou rychlostí, aby celková doba dávkování byla 3 hodiny. Po 15 minutách příkapu se do zbývajících emulze vmíchá 54 dílů 60%ního vodného roztoku N-metylolakrylamidu. Během dávkování emulze se souběžně do reaktoru přidávají zbývajících částí roztoků disiřičitanu a peroxidisíranu. Teplota během polymerace se nechá samovolně zvýšit vlivem uvolněného reakčního tepla na 80 °C a při této teplotě, která se dosáhne během první hodiny příkapu, se reakční směs udržuje i po skončení dávkování složek, a to ještě po dobu jedné hodiny. Během této doby se pozvolna k reakční směsi přidá ještě 5 dílů peroxidisíranu, rozpuštěného v 10 dílech vody. Po jedné hodině vyhřívání se produkt ochladí, přidá se oděšovač a obsah reaktoru se vypustí přes síto. Obsah koagulátu je zanedbatelný. Produkt má viskozitu nižší než 100 mPa.s, pH = 2,5. Je odolný ke sníženým teplotám -10 °C, lze jej skladovat při teplotách do 60 °C, je termoreaktivní. Vytváří filmy, které jsou odolné proti organickým rozpouštědlům a která mají elastické chování při teplotách nad -15 °C.

Příklad 2

Do polymeračního reaktoru se předloží 150 dílů vody a 10 dílů anionaktivního tenzidu (sodné soli sulfatovaného isooktylphenolpolyetylglykoléteru) a tato násada se v atmosféře dusíku vyhřeje na teplotu 80 °C. Po vyhřátí se přidá 15 % roztoku připraveného ze 48 dílů disiřičitanu sodného a 10 % roztoku připraveného z 18 dílů peroxidisíranu a 50 dílů vody. Poté se po dobu 4 hodin přidává do reaktoru emulze sestávající z 450 dílů vody, 40 dílů uvedeného tenzidu, 40 dílů etylenglykoldimetakrylátu, 20 dílů akrylonitrilu a 40 dílů etanolu a k této emulzi se po 20 minutách dávkování ještě vmíchá 30 dílů 60%ního vodného roztoku N-metylolakrylamidu. Roztoky iniciátorů se přidávají tak, aby při skončení příkapu emulze byl veškerý roztok disiřičitanu vydávkován a zbývalo ještě 10 % roztoku peroxidisíranu, který se dále rovnoměrně přidá do reakční směsi během jejího vyhřívání na 80 °C po dobu 1,5 hodiny. Pak se reakční směs ochladí. Produkt je stabilní, bez koagulátu, lze jej skladovat v rozmezí -5 až +60 °C. Polymer je elastický při teplotách vyšších než -25 °C, bod skelnutí je přibližně -30 °C.

Příklad 3

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se připraví kopolymer, obsahující 15 % akrylonitrilu, 9 % etylenglykoldimetyakrylátu, 6 % N-metylolakrylamidu a 70 % butylakrylátu. Získá se disperze kopolymeru, který má poměrně vysoký modul pružnosti a který je elastický při teplo-

tách vyšších než -5°C . Vlastnosti disperze jsou podobné jako v příkladech 1 a 2.

Příklad 4

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se připraví disperze kopolymeru obsahujícího 81 % butylakrylátu, 8 % etylenglykoldimetakrylátu, 5 % akrylonitrilu, 4 % N-metylolakrylamidu a 2 % kyseliny akrylové. Kopolymer má obdobné vlastnosti jako v příkladu 1, avšak disperze vykazuje zvýšenou mechanickou stabilitu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vodné disperze elastomerních kopolymerů připravitelné emulzní radikálovou kopolymerací butylakrylátu, akrylonitrilu, etylenglykoldimetakrylátu, N-metylolakrylamidu a případně kyseliny akrylové a/nebo metakrylové v inertní atmosféře při teplotě 40 až 90°C v přítomnosti tenzidů a redukčně-oxidačního systému prováděnou tak, že do polymeračního prostředí t řaného 100 až 300 hmot. díly vody a případně až 20 hmot. díly anionaktivního tenzidu a vyřátého na polymerační teplotu se po případném předchozím přidavku až 40 hmot. % celkového množství iniciačního systému, sestávajícího ze samostatných roztoků 6 až 24 hmot. dílů peroxodisíranu amonného a/nebo draselného ve 30 až 60 hmot. dílech vody a 3 až 12 hmot. dílů disulfiditanu sodného ve 30 až 60 hmot. dílech vody, po dobu 1,5 až 6 hodin postupně dávákuje uvedený iniciační systém či jeho zbytek a současně s ním emulze, připravená smísením 400 až 800 hmot. dílů vody, 4 až 40 hmot. dílů anionaktivního tenzidu, 30 až 80 hmot. dílů alifatického alkoholu obsahujícího 1 až 3 atomy uhlíku a 700 až 850 hmot. dílů směsi s obsahem 70 až 88 hmot. % butylakrylátu, 3 až 11 hmot. % akrylonitrilu, 5 až 15 hmot. % etylenglykoldimetakrylátu a případně až 5 hmot. % kyseliny akrylové a/nebo metakrylové, přičemž po spotřebování 3 až 25 hmot. % této emulze se do zbývajících množství přidá 4 až 48 hmot. dílů N-metylolakrylamidu rozpuštěných ve 3 až 200 hmot. dílech vody, načež po dodávkování všech uvedených složek se reakční směď udržuje při polymerační teplotě ještě alespoň 30 minut, přitom se k ní přidá roztok 2 až 16 hmot. dílů peroxodisíranu amonného a/nebo draselného ve 2 až 80 hmot. dílech vody a nakonec se produkt ochladí a popřípadě se během nebo po ochlazení smísí s nejvýše 6 hmot. % aditiv, s výhodou odpěňujících látek, regulátorů pH, zpěňovadel nebo fungicidních látek.