



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207918

(11)

B1

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 02 79
(21) PV 840-79

(51) Int. Cl.¹ C 08 F 2/24

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 02 08 83

(75)

Autor vynálezu KONEČNÝ DUŠAN ing., KONEČNÁ VĚRA ing., VYORAL LEOPOLD ing. CSc.
KRALUPY NAD VLTAVOU (ČSSR),
STEFFERS FRANS dipl. chem., HÄUSSLER GERHARD dipl. chem.,
HALLE NAUSTADT (NDR)

(54) Způsob přípravy syntetických latexů s velkými částicemi

Způsob přípravy syntetických latexů s velkými částicemi, tj. s průměrnou velikostí polymerních částic nad 100 nm, emulzní polymerací vinylových nebo diacetylových monomerů za přítomnosti radikálotvorných iniciátorů. Od počátku polymerace až do dosažení 5 až 80 % konverze monomerů na polymer se udržuje rychlost míchání, vyjádřená počtem otáček míchadla za minutu, na hodnotě o 50 až 500 % vyšší než v následujícím stádiu polymerace, které zahrnuje 15 % až 90 % konverze monomeru na polymer. Zvýší se tak stabilita latexu během polymerace a sníží výsledná viskozita latexu.

Vynález se týká způsobu přípravy syntetických latexů s velkými částicemi, to jest s průměrnou velikostí polymerních částic nad 100 nm emulzní polymerací.

Syntetické latexy nacházejí široké uplatnění v průmyslu jako meziprodukt při výrobě homopolymeru a kopolymeru, jako pojivo různých materiálů, například pigmentů nebo vláken a jako složka modifikující fyzikální vlastnosti základního materiálu, například v polymerbetonech. Řada základních vlastností latexů je závislá na velikosti jejich polymerních částic. K dosažení optimálních vlastností latexu pro danou aplikaci je obvykle nutno zvolit určitou velikost a distribuci velikostí částic. Například pro impregnaci kordu jsou vhodné latexy s průměrem velikosti částic $D = 30$ až 80 nm, pro pěnovou pryž jsou vhodné latexy s průměrem částic nad 250 nm.

Při přípravě latexu lze obecně z hlediska velikosti částic použít jednostupňového procesu, při kterém se dosahuje finální velikosti částic během polymerace, nebo popstupu dvoustupňového, při kterém je velikost částic zvětšována navazující aglomerací. Vynález s týká postupů jednostupňových.

Je známo, že přímou polymerací s použitím 3 až 5 % emulgátoru v přepočtu na monomery v zásadě jsou obvykle získávány latexy s velikostí částic do 100 nm a s obsahem sušiny do 40 %. Příprava latexu s většími částicemi a vyšším obsahem sušiny vyžaduje podle dosavadních znalostí (encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2, str. 707 John Wiley 1965) inkrementální dávkování emulgátoru, použití dimerních kyselin jako emulgátoru nebo použití techniky násadového latexu. Podle čs. patentu 133 440 lze použít k přípravě latexu se zvýšenou velikostí částic postup, podle něhož se do násady dává 2,6 až 3,2 hmotnostních dílů anionaktivního emulgátoru, 0,5 až 2 hmotnostních dílů persulfátu a takové množství elektrolytu nebo pufru, aby koncentrace jednomocných kationtů ve vodní fázi byla v rozmezí 0,124 až 0,395 gE/l. Podle AO č. 166 957 lze k přípravě latexu s velikostí částic nad 100 nm a úzkou distribucí částic použít anionaktivních emulgátorů s kritickou micelární koncentrací 0,05 až 0,2 mol/l. Podle AO č. 168 221 se získává latex s velikostí částic 200 až 800 nm tak, že se běžným způsobem připravovaný latex podrobí při dosažení 40 až 95 % konverze monomerů aglomeraci a pak se pokračuje v polymeraci až k dosažení takového stupně konverze, aby získaný polymer měl požadovaný obsah gelu.

Uvedené známé způsoby mají své specifické nedostatky, které omezují rozsah jejich praktické aplikovatelnosti. Inkrementální dávkování emulgátoru předpokládá jeho nízkou počáteční koncentraci a poměrně náročný regulační systém. Použití speciálních emulgátorů je obvykle spojeno s vyššími výrobními náklady a jejich obtížnou dostupností. Při postupu podle čs. patentu 133 440 nebo AO 168 221 se obtížně reguluje šířka výsledné distribuce velikostí částic. Postup podle AO č. 166 957 se týká latexu s úzkou distribucí velikostí částic. Postupy založené na použití násadového latexu jsou spojeny se zmenšením využitelného objemu reaktoru o násadový objem polymeru. Nedostatky známých způsobů odstraňuje nebo značně omezuje postup podle vynálezu.

Podle vynálezu se syntetický latex s velkými částicemi, to jest s průměrnou velikostí částic nad 100 nm připravuje emulzní polymerací vinylových nebo dienových monomerů za přítomnosti radikálových iniciátorů tak, že se od počátku polymerace do dosažení 5 až 80 %, s výhodou 10 až 20 % konverze monomerů na polymer udržuje rychlost míchání, vyjádřená počtem otáček za minutu, na hodnotě o 50 až 500 %, s výhodou o 100 až 200 % vyšší než v následujícím stádiu polymerace, které zahrnuje alespoň 15 %, s výhodou 80 až 90 % konverze monomerů na polymer.

Výhodou postupu podle vynálezu je zejména zvýšení stability latexu během polymerace, snížení zánosu polymeračních reaktorů a snížení výsledné viskozity latexu, což je u koncentrovaných latexů obvykle žádoucí. V některých případech je výhodou též možnost snížení obsahu elektrolytu ve finálním latexu.

Jako monomery jsou použitelné zejména styren, butadien, akrylonitril, kyselina akrylová, metakrylová a monomery se srovnatelnou polymerační aktivitou při radikálové polymeraci, vyjádřenou hodnotou Q v rozmezí 0,015 až 7,5 (HAM: Copolymerization, str. 845, John Wiley

and Sons, Inc., 1964 New York, London, Sydney). Jako emulgátor mohou být použita anionaktivní, kationaktivní i neionogenní činidla, například soli karbonových kyselin, alkylsulfáty, alkylsulfonáty, alkylarylsulfáty nebo sulfonáty s alespoň 8 C-atomy v molekule, sulfátové nebo fosfátové neionogenní emulgátory, etoxilované alkylfenoly, kvartérní amoniové báze s alespoň 8 atomy uhlíku v molekule, alkylpyridiniové soli, obvykle v množství 0,1 až 10, nejčastěji 1 až 5 % na hmotnost monomeru. Ostatní běžné polymerační přísady, jako elektrolyt, složky iniciálního systému, dispergátory, pufrы, regulátory molekulových vah, násadový latex, komplexotvorné nebo síťující činidla se dávají v obvyklých množstvích.

Intenzitu míchání během emulzní polymerace je obecně nutno volit s přihlédnutím k nutnosti zajištění dostatečného odvodu tepla a dostatečné emulgace monomerů ve vodní fázi a k zanášení reaktoru. Obecně existují pro každý emulzní polymerační systém 3 oblasti intenzit míchání: první oblast nejnižší rychlosti míchání je charakterizována nedostatečnou emulgací monomerní fáze; v druhé oblasti (běžně používané) je zajištěna dobrá emulgace a tvorba zánosů v reaktoru je na přijatelné úrovni; ve třetí oblasti nejvyšších intenzit míchání dochází ke vzniku latexu s většími částicemi, ale současně se nadměrně zvyšuje tvorba zánosů v polymeračním reaktoru. Konkrétní hodnoty rozmezí v počtu otáček pro každou uvedenou oblast závisí v daném systému na rozměrech a tvaru míchadla i reaktoru a na viskozitě míchané emulze, respektive latexu. Postup podle vynálezu je založen na experimentálním zjištění, že tvorba zánosu ve třetí oblasti intenzit míchání je silně závislá na konverzi a v počátečním stádiu polymerace je silně potlačena. Zvětšení velikosti částic bez zvýšení zánosu reaktoru se tedy dosahuje tak, že se intenzita míchání udržuje ve třetí oblasti pouze po dobu, nezbytně nutnou k získání dostatečně velkých částic, načež se intenzita sníží na úroveň, odpovídající druhé oblasti. Snížení intenzity míchání je nutno provést dříve, než nastane zvýšená tvorba zánosu, s výhodou před vymizením volných monomerních kapek ze systému; obvykle postačuje ponechat míchání ve třetím intervalu do dosažení 10 až 20 % konverze monomerů a zbývající část procesu, obvykle do 60 až 100 % konverze, dokončit s intenzitou odpovídající druhému intervalu.

Příklad 1

V nerezovém polymeračním kotlíku o objemu 15 l s kotvovým míchadlem o průměru 20 cm byly připraveny latexy podle následujících receptur (ve hmotnostních dílech, 1 hmotnostní díl = 40 g)

Receptura	1	2	3	4
Dibutylnaftalensulfonát sodný	-	-	3,5	3,5
kaprinát draselný	1,2	1,2	-	-
tetraetylglykollaurilsulfát sodný	-	-	0,5	0,5
K ₂ S ₂ O ₈	0,4	0,4	0,4	0,4
K ₂ SO ₄	-	-	0,1	0,1
K ₂ CO ₃	0,25	0,25	0,2	0,2
Azo-bis-iso-butyronitrol	-	-	0,1	0,1
vodní fáze celkem	150	150	100	100
styren	100	100	61	61
butadien	-	-	38	38
kyselina metakrylová	-	-	1	1
polymerační teplota (°K)	338	338	338	338

Intenzita míchání v průběhu 1. intervalu míchacího režimu (ot/min)	420	420	100	320
Intenzita míchání v průběhu 2. intervalu (ot/min)	420	100	100	100
Stádium, ve kterém byla snížena intenzita míchání (přechod z 1. na 2. interval, % konverze)	-	20	-	11
Dodatečný přírůstek emulgátoru při 30 % konverze (hmotnostní díly)	0,5	0,5	-	-
Velikost latex. částic D_t (nm), stanovená turbidimetricky	360	360	149	169
Povrchové napětí latexu (mN/m) po polymeraci	56	58	51	42
% koagulátu z výtěžku polymeru	nad 10	0,2 pod	0,1 pod	0,1

Po 24 hodinách polymerace byla ve všech případech stanovena konverze, převyšující 99 %. Další stanovené analytické hodnoty finálních latexů, uvedené u jednotlivých receptur, dokládají úspěch postupu podle vynálezu jednak na tvorbu koagulátu (1,2), jednak na velikost částic (3,4) - latexy 1 a 3, které nejsou připraveny podle vynálezu vykazují větší tvorbu koagulátu (1) nebo menší velikost latexových částic (3).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby syntetických latexů s velkými částicemi, to je s průměrnou velikostí latexových částic nad 100 nm, emulzní polymerací vinylových nebo dienových monomerů za přítomnosti radikálotvorných iniciátorů, vyznačený tím, že se od začátku polymerace do dosažení 5 až 80 % konverze monomerů na polymer, s výhodou 10 až 20 %, udržuje intenzita míchání, vyjádřená počtem otáček za minutu, na hodnotě o 50 až 500 % s výhodou 100 až 200 % vyšší, než v následujícím stádiu polymerace, které zahrnuje alespoň 15, s výhodou 80 až 95 % konverze monomerů na polymer.