

262/p1

KÖZZÉTÉVE

A₂

10077

Butadién polimer latex

KIVONAT

A találmány tárgya vizes butadién polimer latex, amely az össz monomerek tömegére számított legalább 60 tömeg% diklórbutadién emulziós polimerizációjával van előállítva, stabilizátorként sztirol-szulfonsav, sztirol-szulfonát, poli(sztirol-szulfonsav) vagy poli(sztirol-szulfonát) jelenlétében.

A találmány vonatkozik továbbá a fentiek szerinti vizes butadién polimer latexet tartalmazó készítményekre, különösen ragasztó és alapozó készítményekre, valamint a butadién polimer latex előállítási eljárására is.

dr. Assekely Éva

2

24 old.

jellemezés 262/p1

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Budapest

Butadién polimer latex

A találmány vizes butadién latexra vonatkozik, különösen amely vizes butadién latex vizes fenolgyantával kompatibilis. A butadién latex különösen alkalmas vizes ragasztó vagy alapozó készítményekben történő felhasználásra.

Különböző eljárások ismertek butadién polimerek emulziós polimerizációval való előállítására vizes latexekhez. Így például a DE-A-33 21 902 számú szabadalmi leírás angol fordítása egy vizes emulziós polimerizációs eljárásra vonatkozik, kloroprén gumi előállítására, amelynél kloroprént polimerizálnak adott esetben max. 50 tömeg% mennyiségű kopolimerizálható monomerrel 0,5-5 tömeg% gyantasav-származék és 0,1-10 tömeg% polisztirol-szulfonsav-származék jelenlétében, a megadott mennyiségek a monomerek össz mennyiségére vonatkoznak. A példákban 95 tömeg% kloroprén/5 tömeg% 2,3-diklór-butadién kopolimert ismertetnek. A polisztirol-szulfonsav adagolásával csökken a kloroprén gumi tapadása a fém formához.

Az US 4 054 547 számú szabadalmi leírás kloroprén kopolimerizációjára vonatkozik, amelynél 0,5-10 tömeg% (a monomerek össz mennyiségére számolva) legalább egy sztirol-szulfonsavat vagy annak vízzoldható származékát alkalmazzák vizes közegben a latex részecskék előállítására. A leírásban



etilén-telítetlenségű komonomer adagolását említik. Lehetséges komonomerként a 2,3-butadiént említik.

Az US 4 400 229 számú szabadalmi leírás vizes diszperziókra vonatkozik, amely fenol-rezol gyantát és egy termoplasztikus polimer anyagot vagy gumit tartalmaz és amelyet úgy állítanak elő, hogy a szilárd termoplasztikus anyagot a folyékony fenolban oldják; nemionos vagy anionos felületaktív anyagot és/vagy védő kolloidot adagolnak; beállítják a keverék pH-ját 7 feletti értékre; vizes formaldehid oldatot vagy formaldehid donort adagolnak és a kapott keveréket melegítik, így nyerik a fenol-rezolt.

Az US 4 500 692 számú szabadalmi leírás vinil aromás monomerek szuszpenziós polimerizációjára vonatkozik egy szervetlen foszfát szuszpenzió rendszer és nátrium-polisztírol-szulfonát jelenlétében. A vinil aromás monomer és egy komonomer esetleges komonomerizációját csak röviden említik. A butadiént felsorolják a lehetséges komonomerek között.

Az US 5 051 461 számú szabadalmi leírás egy emulzióra vonatkozik, amely egy konjugált dién fémmel semlegesített szulfonát kopolimerjét és egy sztírol-szulfonát etoxilezett alkilamin sóját tartalmazza egy ragadóssá tevő gyantával együtt. Az US 4 539 987 számú szabadalmi leírás szerinti polimer legalább 80 tömeg% konjugált diént és kis mennyiségben fémmel vagy aminnal semlegesített sztírol-szulfonát monomert tartalmaz.

Az US 5 162 156 számú szabadalmi leírás (a) egy alapozó készítményre vonatkozik, amely egy novolak gyantát és (b) egy halogénezett poliolefint tartalmaz. Az esetleges halogénezett



poliolefinek között említik a dikórbutadién polimereket. A 08/889 294 alapszámú 1997. július 8-án benyújtott US szabadalmi bejelentésben vizes ragasztó készítményt ismertetnek, amely egy halogén-butadién homopolimer latexet, egy vizes, oldható vagy diszpergálható fenolgyantát és egy maleinimid-alapú vegyületet tartalmaz. Előnyös halogén-butadién monomerként a 2,3-diklór-1,3-butadiént említik. Az US 5 200 459, 5 300 555 és 5 496 884 számú szabadalmi leírásokban diklórbutadién monomerek emulziós polimerizációját ismertetik polivinil-alkohol és egy társoldószer, így például egy szerves alkohol vagy glikol jelenlétében. A polivinil-alkohol-stabilizált diklórbutadién latex a kereskedelmi forgalomban elterjedt, de néhány hátránnyal rendelkezik.

Különösen az illékony szerves társoldószer alkalmazása miatt szükséges annak eltávolítása az emulziós latexből. Ha a társoldószer nem teljes mennyiségét távolítják el, a kapott latex nem elfogadható módon nagy mennyiségű illékony szerves vegyületet (VOC) tartalmaz. Továbbá, az emulziós polimerizációnál nagy koncentrációban alkalmazzák a felületaktív anyagokat. A felületaktív anyagok ilyen nagy koncentrációja egy ragasztó készítményben a jól ismert "felületaktív anyag hátrány" problémát okozza. A latex esetén továbbá kompatibilitási problémák is vannak, ha egy vízben oldható fenolgyantával vagy egy fenolgyanta vizes diszperziójával vagy emulziójával keverik el. Olyan butadién latexek szükségesek tehát, amelyekkel ezek a problémák kiküszöbölhetők.

A találmányunk stabil, vizes butadién polimer latexre vonatkozik, amelynél kis mennyiségű felületaktív anyag kerül



felhasználásra viszonyítva a polivinil-alkohol-stabilizált butadién latexhez és amely latex kiválóan kompatibilis más vizes komponensekkel, úgy mint latexekkel, diszperziókkal vagy oldatokkal. A találmány szerinti butadién polimer latex igen fontos előnye a kompatibilitása a fenolgyantákkal. A butadién polimert emulzióban polimerizáljuk egy sztirol-szulfonsav, sztirol-szulfonát, polisztirol-szulfonsav vagy polisztirol-szulfonát stabilizáló jelenlétében a latex kialakítására. Előnyös stabilizáló a polisztriol-szulfonát. Ez a stabilizáló rendszer különösen hatásos olyan butadién polimer esetén, amely legalább 60 tömeg% diklór-butadién monomer felhasználásával van előállítva, a polibutadién polimerben alkalmazott össz monomerek tömegére számolva.

Az egyik kiviteli forma vizes butadién polimer latexre vonatkozik, amelyet emulziós polimerizációval állítunk elő legalább 60 tömeg% diklórbutadién monomerből (az össz monomerre számolva) egy sztirol-szulfonsav, sztriol-szulfonát, polisztirol-szulfonsav vagy polisztriol-szulfonát stabilizáló jelenlétében. Egy másik kiviteli forma vizes készítményre vonatkozik, amely (A) egy emulziós polimerizációval, stabilizátorként sztirol-szulfonsav, sztirol-szulfonát, polisztirol-szulfonsav vagy polisztirol-szulfonát jelenlétében előállított butadién polimer latexet és (B) egy fenolgyantát tartalmaz.

A találmány szerinti butadién polimer latex különösen alkalmas folyékony ragasztókban vagy alapozókban való alkalmazásra, különösen ragasztóknál vagy alapozóknál, amelynél polimer felületet kötünk fémfelülethez.

A találmány leírása során a butadién polimer csak butadién monomerekből vagy butadién monomerek és más kopolimerizálható monomerek kombinációjából nyert polimerekre vonatkozik. A butadién polimer kifejezés ily módon vonatkozik butadién homopolimerekre, butadién kopolimerekre, butadién terpolimerekre és magasabb polimerekre.

A fenolos vegyület jelentése olyan vegyület, amely legalább egy hidroxifunkciós csoportot tartalmaz az aromás gyűrű valamely szénatomjához kapcsolva. Példaképpen említjük a következő fenolos vegyületeket: szubsztituálatlan fenol, mint olyan, szubsztituált fenolok, így alkilezett fenolok és több hidroxilcsoportot tartalmazó fenolok, valamint hidroxiszubsztituált többgyűrűs aromás vegyületek. Az alkilezett fenolok közé tartoznak például a következők: metilfenol (ismert mint krezol is), dimetilfenol (ismert mint xilol), 2-etilfenol, pentilfenol vagy terc-butyl-fenol. A több hidroxicsoprotot tartalmazó fenolos vegyület lehet olyan, amely több mint egy hidroxicsoprotot tartalmaz valamely aromás gyűrűjén. Ilyen több hidroxicsoprotos fenol például az 1,3-benzoldiol (ismert mint rezorcin), 1,2-benzoldiol (ismert mint pirokatechol), 1,4-benzoldiol, ismert mint hidrokinon, 1,2,3-benzoltriol (ismert mint pirogallol), 1,3,5-benzoltriol és 4-terc-butyl-1,2-benzoldiol (ismert mint terc-butyl-katechol). A hidroxiszubsztituált többgyűrűs aromás vegyület lehet például

Az aldehid vegyület olyan vegyületet jelent, amelyet az RCHO általános képlettel írunk le. Ilyen vegyület például a formaldehid, acetaldehid, propionaldehid, n-butiraldehid, n-valerilaldehid, kaproaldehid, heptaldehid vagy más egyenes láncú aldehid, amely max. 8 szénatomos, valamint vegyületek, amelyek formaldehiddé bomlanak, így például paraformaldehid, trioxalán, furfurál, hexametiléntriamin, acetálok, amelyekből melegítésre formaldehid képződik, továbbá benzaldehid.

A találmány szerinti butadién polimer latexek előállításához alkalmas butadién monomer lényegében lehet bármilyen monomer, ami konjugált telítetlenséget tartalmaz. Példaképpen említjük a következőket: 2,3-diklór-1,3-butadién, 1,3-butadién, 2,3-dibróm-1,3-butadién, izoprén, 2,3-dimetilbutadién, kloroprén, bromoprén, 2,3-dibróm-1,3-butadién, 1,1,2-triklórbutadién, cianoprén, hexaklórbutadién és ezek kombinációi. Különösen előnyös a 2,3-diklór-1,3-butadién, mivel az ilyen egységeket tartalmazó polimer különösen alkalmas ragasztóknál való alkalmazására kiváló kötési tulajdonságuk alapján, valamint a 2,3-diklór-1,3-butadién alapú polimerek gátló tulajdonságai alapján. Mint már a fentiekben említettük, egy különösen előnyös találmány szerinti kiviteli formánál a butadién polimer legalább 60 tömeg%-ban, előnyösen legalább



70 tömeg%-ban tartalmaz ,2,3-diklór-1,3-butadién monomer egységeket.

A butadién monomert más monomerekkel együtt is kopolimerizálhatjuk. Ilyen kopolimerizálható monomerek például az α -halogén-akrilnitrilek, így α -bróm-akrilnitril és α -klór-akrilnitril; α,β -telítetlen karbonsavak, így akrilsav, metakrilsav, 2-etilakrilsav, 2-propilakrilsav, 2-butilakrilsav és itakonsav; alkil-2-halogénakrilátok, így etil-2-klórakrilát és etil-2-brómakrilát; α -brómvinilketon; vinilidén-klorid; vinil-toluének; vinilnaftalinok; vinil-éterek, -észterek és -ketonok, így metil-vinil-éter, vinil-acetát és metil-vinil-keton; akrilsav és metakrilsav észter-amidjai és nitriljei, etil-akrilát, metil-akrilát, glicidil-akrilát, metakrilamid és akrilnitril, valamint ezen monomerek kombinációi.

A kopolimerizálható monomer, amennyiben felhasználásra kerül, előnyösen α -halogénakrilnitril és/vagy α,β -telítetlen karbonsav. A kopolimerizálható monomerek mennyisége 0,1-30 tömeg% az össz monomerek mennyiségére számolva.

A butadién polimer latexet ismert emulziós polimerizációs eljárással állíthatjuk elő, amelynél a butadién monomert (és adott esetben a kopolimerizálható monomert) víz és stabilizátorként valamely sztirol-szulfonsav, sztirol-szulfonát, poli(sztirol-szulfonsav) vagy poli(sztirol-szulfonát) jelenlétében polimerizáljuk. Poli(sztirol-szulfonsavként) például a kereskedelmi forgalomban beszerezhető terméket alkalmazunk, például ilyen terméket gyárt a Monomer-Polymer és a Dajac Laboratories, Inc. A szulfonát lehet bármilyen kationos csoporttal, így nátriummal, káliummal vagy kvaterner ammóni-



ummal alkotott só. Előnyös sztirol-szulfonát vegyület a nátrium-sztirol-szulfonát. A poli(sztirol-szulfonát) polimerek közé tartoznak a poli(sztirol-szulfonát) homopolimerek és poli(sztriol-szulfonát) kopolimerek, például maleinsavanhidriddel alkotott kopolimerek. Különösen a poli(sztirol-szulfonát) nátriumsó, ilyen például a Versa TL márkanevű National Starch cég által gyártott termék. A poli(sztirol-szulfonát) átlagos molekulatömege 5×10^4 és $1,5 \times 10^6$ közötti érték, előnyösen $1,5 \times 10^5$ és $2,5 \times 10^5$ közötti érték. A poli(sztriol-szulfonát) vagy poli(sztirol-szulfonsav) esetében fontos megjegyezni, hogy az emulziós polimerizáció előformázott polimer jelenlétében megy végbe. Ez azt jelenti, hogy a butadién monomert előformázott poli(sztirol-szulfonáttal) vagy poli(sztirol-szulfonsavval) érintkeztetjük. A stabilizátor mennyisége előnyösen 0,1-10 tömegrész, még előnyösebben 1-5 tömegrész 100 tömegrész össz monomerre számolva.

A latexek előállításánál az emulziós polimerizációnál adott esetben más alkotókat is alkalmazhatunk. Így például ismert anionos és/vagy nemionos felületaktív anyagokat adagolhatunk a latex képződés elősegítésére. Anionos felületaktív anyagként például a következőket alkalmazhatjuk: karboxilátok, így például zsírsav szappanok, lauril-, sztearil- vagy olajsavból; szarkozin-acil-származékok, így például metilglicin; szulfátok, így például nátrium-lauril-szulfát; szulfátozott természetes olajok és észterek, így például Turkey Red Oil; alkil-aril-poliéter-szulfátok; alkáli-alkil-szulfátok; etoxilezett aril-szulfonsav sók; alkil-aril-poliéter-szulfonátok; izopropil-



-naftalin-szulfonátok; szulfoszukcinátok; foszfát-észterek, így például rövid láncú zsíralkoholokkal és komplex foszfátokkal képzett észterek, továbbá polietoxilezett zsíralkohok ortofoszfát-észterei. Nemionos felületaktív anyagként például a következők alkalmazhatók: etoxilezett etilén-oxid-származékok, így etoxilezett alkil-aril-származékok; egy- és többértékű alkoholok; etilén-oxid/propilén-oxid blokk kopolimerek; észterek, így gliceril-monosztearát; szorbit dehidratált termékei, így például szorbit-monosztearát és polietilén-oxid-szorbitán-monolaurát; aminok; laurilsav; és izopropenil-halogenid. A felületaktív anyag mennyisége, ha alkalmazásra kerül, általában 0,01-5 tömegrész, előnyösen 0,1-2 tömegrész 100 tömegrész össz monomerre számolva.

A diklórbutadién homopolimerek esetén különösen előnyösek az anionos felületaktív anyagok. Ilyenek például az alkil-szulfonátok és alkil-aril-szulfonátok (kereskedelmi forgalomban beszerezhető Polystep márkaneven, ez Stepan termék), valamint a szulfonsavak vagy alkilezett difenil-oxid sói (például didodecil-difenilénoxid-diszulfonát vagy dihexil-difeniloxid-diszulfonát, ilyen például a Dowfax márkanevű Dow Chemical Co. gyártmány).

Az emulziós polimerizáció során láncátvivő szereket is alkalmazhatunk a butadién polimer molekula tömegének szabályozására, valamint a kapott polimer fizikai tulajdonságainak szabályozására. Erre a célra bármilyen ismert szerves kéntartalmú láncátvivő szer alkalmazható, így például alkil-merkaptánok vagy dialkil-xantogén-diszulfidok.



A latex kialakítását az emulziós polimerizáció alatt a sztírol-szulfonát stabilizátor és adott esetben más alkotók jelenlétében végezzük. Közelebbről, a vízből és a sztírol-szulfonátból vizes emulgeáló keveréket készítünk és ezt adagoljuk a megfelelő monomerekhez. Az emulziós keverék előnyösen 40-80, még előnyösebben 50-70 tömeg% vizet tartalmaz.

Az emulziós polimerizációt általában szabad gyökös iniciátorral indítjuk. Szabad gyökös iniciátorként alkalmazhatjuk a szokásos redox rendszereket, peroxid rendszereket, azo-származékokat és hidrogén-peroxid rendszereket. Előnyösen redox rendszert alkalmazunk, ilyenek például az ammónium perszulfát/nátrium-metabiszulfít, ferri-szulfát/aszkorbinsav/hidrogén-peroxid és tributilborán/hidroxid, különösen előnyös a perszulfát/nátrium-biszulfít rendszer.

Az emulziós polimerizációt általában 10-90°C-on, előnyösen 40-60°C-on végezzük. A monomer konverzió általában 70-100%-os, előnyösen 80-100%-os. A latexek szilárdanyag tartalma előnyösen 10-70%, még előnyösebben 30-60%. A viszkozitás értéke 50-10 000 centipoáz 25°C-on, a részecske-méret 60-300 nm.

A találmány szerinti latexek különösen jó mechanikai és elektrolitikus stabilitással rendelkeznek. A mechanikai stabilitás azt jelenti, hogy a latexben nem következik be irreverzibilis fázisszétválás vagy irreverzibilisen nem képződik csapadék vagy koagulátum egy hosszabb idő után sem. Azt várjuk, hogy a találmány szerinti latexek mechanikailag stabilak (más szóval a tárolhatók) legalább 12 hónapon át. Az elektrolitikus sta-



bilitás azt jelenti, hogy a latexek igen ellenállóak az ionerősség változásával szemben. Ez a jellemző különösen fontos, ha a latexeket más ionos komponensekkel, különösen sókkal alakítjuk ki, amikor több komponensű készítményt állítunk elő, például egy ragasztót.

Mint azt a fentiekben említettük, a találmány egyik kiviteli formájánál a készítmény egy sztírol-szulfonát-stabilizált butadién latexet és egy fenolgyantát tartalmaz és ez különösen alkalmas elasztomer felületek fém felületekhez való kötésére. A fenolgyanta lehet víz bázisú, amely kompatibilis a sztírol-szulfonát-stabilizált butadién latex-szel. A fenolgyanta lehet valamely vízzoldható fenolgyanta vagy egy vizes fenolgyanta diszperzió. A fenolgyanták jól ismert anyagok és lehetnek novolak, rezol, vagy ezek keveréke.

A fenol-rezol egy vizes, diszpergálható vagy oldható hőnek ellenálló kondenzációs termék, amelyet egy aldehid vegyületből és egy fenol vegyületből nyerünk. A rezolok jól ismertek és általában úgy állítjuk elő őket, hogy egy fenol vegyületet egy feleslegben alkalmazott aldehiddel reagáltatunk egy bázikus katalizátor jelenlétében. A víz bázisú fenolgyanták közé tartoznak például: a poli(vinil-alkohol)-stabilizált vizes rezol diszperzió; egy hőre reakcióképes hidrofil fenolgyanta, egy hidrofób éterezett biszfenol-A gyanta és egy protektív kolloid vizes diszperziója (US 5 548 015); vízzoldható szulfonát fenolgyanták; vizes novolak gyanták (US 4 167 500); alacsonyabb mértékben kondenzált fenolgyanták vizes oldatai; fenolgyanták vizes oldatai, amelyek koncentrált maró savat tartalmaznak; fenolgyanták vizes emulziói, amelyek



poliakrilamidot tartalmaznak (US 4 131 582); valamint vizes novolak diszperziók (US 4 788 236).

Egy alkalmas fenol-rezol a poli(vinil-alkohol) stabilizált vizes rezol diszperzió. Ezt a diszperziót úgy állítjuk elő, hogy egy előalakított, szilárd, lényegében vízzoldható fenol-rezol gyantát, vizet és kapcsoló oldószert és poli(vinil-alkoholt) elkeverünk olyan hőmérsékleten és annyi ideig, ami elegendő a fenol-rezol gyanta vízben való diszpergálásához. Ilyen polivinil-alkohol-stabilizált vizes rezol diszperziót ismertetnek részletesebben az US 4 124 554 számú szabadalmi leírásban, ilyenek a kereskedelmi forgalomban beszerezhető UCAR[®] BKUA-2370 és ICAR[®] BKUA-2392 márkanevű (Georgia Pacific Corporation) gyártmányok. Az US 4 124 554 számú szabadalmi leírásban vízben oldhatatlan rezolt ismertetnek, amelyet úgy állítanak elő, hogy formaldehidet biszfenol-A-val reagáltatnak 2-3,57 mól formaldehid/1 mól biszfenol-A arányban katalitikus mennyiségű alkálifém vagy bárium-oxid vagy -hidroxid mint kondenzációs katalizátor jelenlétében és a reakciót emelt hőmérsékleten végzik. A kondenzációs terméket ezután pH=3-8 értékig semlegesítik. Kapcsoló oldószerként alkoholok, glikoléterek, éterek, észterek és ketonok alkalmazhatók. Közelebbről, a kapcsoló oldószer lehet etanol, n-propanol, izopropil-alkohol, etilén-glikol-monobutil-éter, etilén-glikol-monoizobutil-éter, etilén-glikol-monometil-éter-acetát, dietilén-glikol-monobutil-éter, dietilén-glikol-monoetil-éter-acetát, propilén-glikol-monopropil-éter, metoxi-aceton, stb. A poli(vinil-alkoholt) általában poli(vinil-acetát) hidrolízisével lehet előállítani. A legalkalmasabb poli(vinil-alkohol) polime-



reket 85-91%-os mértékben hidrolizálják és a molekulatömege olyan, hogy a poli(vinil-alkohol) 4%-os töménységű vizes oldatának viszkozitása 25°C-on 4-24 centipoáz.

A fenolgyanta mennyisége széles tartományban változhat, függően az adott kompozíciótól. Általában a fenolgyanta mennyisége 5-90, előnyösen 50-75 tömeg% a butadién latex és a fenolgyanta össz mennyiségére számolva.

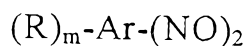
Ha a találmány szerinti butadién polimer latexet egy polimer felület fémfelülethez való kötésére alkalmazzuk, kívánatos lehet más adhéziót elősegítő adalék alkalmazása is. Ilyen adalék például egy aromás nitrozo vegyület. Az aromás nitrozo vegyület lehet bármilyen aromás szénhidrogén, így például benzol, naftol, antracén, biszfenil, stb., amelynél legalább két nitrozocsoport kapcsolódik közvetlenül nem szomszédos szénatomokhoz. Ilyen aromás nitrozo vegyületeket ismertetnek például az US 3 258 388, 4 119 587 és 5 496 884 számú szabadalmi leírásokban.

Közelebbről, az ilyen nitrozo vegyületek olyan aromás vegyületek, amelyek 1-3 aromás magot tartalmaznak, beleértve a kondenzált aromás gyűrűket is és amelyek 2-6 nitrozocsoportot tartalmaznak közvetlenül, nem szomszédos gyűrű szénatomhoz kapcsolódva. Az előnyös nitrozo vegyületek dinitrozo aromás vegyületek, különösen dinitrobenzolok és dinitronaftalinok, így például meta- vagy para-nitrobenzolok és meta- vagy para-dinitronaftalinok. Az aromás gyűrűn a hidrogénatomok helyettesítve lehetnek alkil-, alkoxi-, cikloalkil-, aril-, aralkil-, alkaril-, arilamin-, arilnitrozo-, amino-, halogén- és más hasonló csoportokkal. A leírás értelmében az aromás nitrozo ve-



gyület magába foglalja mind a szubsztituált, mind a szubsztituálatlan nitrozo vegyületeket.

Különösen előnyös nitrozo vegyületek a következő általános képlettel leírható vegyületek:



amely képletben

Ar jelentése fenilén- vagy naftilénecsoprt,

R jelentése egyértékű szerves csoport, amely lehet alkil-, cikloalkil-, aril-, aralkil-, alkaril-, arilamin- vagy alkoxicsoprt, amelyek 1-20 szénatomosak, továbbá aminocsoport vagy halogénatom, és az alkilcsoport előnyösen 1-8 szénatomos;

m értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4, előnyösen 0.

Példaképpen említjük a következő nitro vegyületeket:

m-dinitrobenzol, p-dinitrobenzol, m-dinitronaftalin, p-dinitronaftalin, 2,5-dinitro-p-cimén, 2-metil-1,4-dinitrobenzol, 1 2-metil-5-klór-1,4-dinitrobenzol, 2-fluor-1,4-dinitrobenzol, 2-metoxi-1,1-dinitrobenzol, 5-klór-1,3-dinitrobenzol, 2-benzil-1,4-dinitrobenzol, 2-ciklohexil-1,4-dinitrobenzol vagy ezek kombinációi. Különösen előnyösen az m-dinitrobenzol és p-dinitrobenzol.

Az aromás nitro vegyület prekursor lehet lényegében bármilyen vegyület, amely képes átalakulni, általában oxidációval, nitro vegyületté emelt hőmérsékleten, különösen 140-200°C közötti értéken. A legismertebb aromás nitro vegyület prekursorok a kinon vegyületek származékai. Ilyen kinon vegyület származékok például a kinon-dioxim, dibenzokinon-dioxim, 1,2,4,5-tetraklórbenzokinon, 2-metil-1,4-benzokinon-

-dioxim, 1,4-naftokinon-dioxim, 1,2-naftokinon-dioxim és 2,6-naftokinon-dioxim.

A vizes ragasztó készítmények adott esetben tartalmazhatnak más ismert adalékokat is, így például a következőket fém-oxidok (például cink-oxid, ólom-oxid vagy cirkónium-oxid), ólom-tartalmú vegyületek (például foszforsav, vagy telített és nem-telített szerves dikarbonsavak és anhidridek többértékű ólom sói), plasztifikáló anyagok, töltőanyagok, pigmentek, felületaktív anyagok, diszpergáló szerek, nedvesítő szerek, erősítő szerek, stb., ezeket a szakember számára ismert mennyiségben alkalmazzuk. Az adott esetben jelenlévő alkotók közé tartoznak még a szénfekete, szilícium-dioxid, így például ömlesztett szilícium-dioxid, nátrium-aluminoszilikát és titán-dioxid.

A butadién latex és a fenolgyanta, valamint az adott esetben jelenlévő komponensek mellett vizet, előnyösen ionmentesített vizet alkalmazunk a ragasztó vagy alapozó kompozíciók előállításához a kívánt végső szilárdanyag tartalom beállításához.

A ragasztó vagy alapozó kompozíciókat bármilyen ismert módon előállíthatjuk, de előnyösen úgy járunk el, hogy az alkotókat elkeverjük, őröljük vagy rázzuk a víz jelenlétében egy golyós malomban, görgős malomban, kerámiagyöngy malomban, acélgyöngy malomban, nagy sebességű légörvényes malomban, stb. A butadién polimert a készítménybe általában latex formában visszük be, míg a fenolgyantát diszperzió formájában. A többi komponenst a készítményhez bármilyen al-



kalmas formában, így például diszperzió, oldat, szilárd anyag formájában adagolhatjuk.

A ragasztó vagy alapozó készítményt a felületre vagy hordozóra felvihetjük permetezéssel, merítéssel, kefével, kenéssel, hengerekkel (beleértve a fordított hengeres felvitelt) vagy más egyéb módszerrel, majd hagyjuk a ragasztó készítményt megszáradni. A készítményt általában olyan mennyiségben visszük fel, amely elegendő egy száraz film kialakításához.

A ragasztó vagy alapozó készítmény alkalmazható bármilyen típusú szubsztrátumok vagy felületek egymáshoz való kötéséhez, különösen alkalmas fémfelületek vagy szubsztrátumok polimer szubsztrátumokhoz vagy felületekhez való kötésére. A polimer anyag lehet bármilyen elasztomer anyag, így például természetes gumi vagy olefines szintetikus gumi, így polikloroprén, polibutadién, neoprén, sztírol-butadién kopolimer gumi, akrilnitril-butadién kopolimer gumi, etilén-propilén kopolimer gumi (EPM), etilén-propilén-dién terpolimer gumi (EPDM), butil-gumi, brómozott butil-gumi, alkilezett klórszulfonált polietilén, stb. Az anyag lehet továbbá valamely termoplasztikus elasztomer, így például a Santoprene vagy Alcryn márkanévű Monsanto és DuPont termékek. A fém szubsztrátum lehet bármilyen szokásos fém, így például vas, acél (beleértve a rozsdamentes acélt és elektrogalvanizált acélt), ólom, alumínium, réz, bronz, sárgarézt, Monel fémötvözet, nikkel, cink, stb. Kötés előtt a fémfelületet általában megtisztítjuk valamely ismert módszerrel, így például zsírtalanítjuk, homokfújjuk vagy cink-foszfátáljuk.

A ragasztó vagy alapozó készítményt általában a fémre és/vagy a polimer felületre visszük fel és a felületeket ezután hő és nyomás alkalmazásával érintkeztetjük a kötési művelet véghezvitelére. A pontos körülményeket az adott polimertől függően választjuk meg és attól, hogy szükséges-e utókezelés vagy nem. Egyes esetekben szükséges lehet a fémfelületet a ragasztó készítmény felvitele előtt előmelegíteni, hogy a ragasztó készítmény száradását elősegítsük. A bevont fém és polimer felületeket általában nyomással érintkeztetjük, a nyomás például 20-175 mPa, előnyösen 20-50 mPa. Ha a polimert nem kell keményíteni, a kapott polimer-fém együtteset egyidejűleg melegítjük 140-200°C-ra, előnyösen 150-170°C-ra. Az együtteset nyomás és hőmérséklet hatása alatt tartjuk 3-60 percig, függően a kezelés mértékétől és a polimer szubsztrátum vastagságától. Ha a polimert már kikezeltük, a kötési hőmérséklet 90-180°C lehet 15-120 percig.

A kötési műveletet úgy is végezhetjük, hogy a polimer szubsztrátumot mint félig olvadt anyagot visszük a fémfelületre, így például egy fröccsöntési művelettel. Az eljárást végezhetjük sajtolásos formázással is, fröccs-sajtolással vagy autoklávus kezelési eljárással. Miután az eljárást befejeztük, a kötést teljesen vulkanizáljuk, így lesz alkalmas a végső felhasználásra.

A találmányt részletesebben a következő nem korlátozó példákkal illusztráljuk.

A mechanikai stabilitást a példákban bemutatott latexek esetében úgy végeztük, hogy 50 g latex mintát egy kitarázott 125 ml-es Erlenmeyer lombikba vittük egy 325 mesh lyukbőse-

gű szitán át. A bemért mennyiséget mint induló súlyt jelöljük. A szűrletet ezután egy Waring Blender edénybe visszük és 60 másodpercen át nagy sebességgel keverjük. A keverőedény tartalmát ezután egy 325 mesh lyukbőségű szitán egy másik kitarázott 125 ml-es Erlenmeyer lombikba visszük át. E szűrlet tömegét "végső tömegként" jelöljük. A mechanikai stabilitást a következő összefüggés alapján számoljuk: mechanikai stabilitás (%) = (végső tömeg (g) x 100) / (kiindulási tömeg (g)).

Az elektrolitikus stabilitást úgy mérjük, hogy először készítünk egy 0,025 M koncentrációjú kalcium-klorid oldatot. 5 g latex mintát bemérünk egy 50 ml-es Erlenmeyer lombikba, felhígítjuk 50 ml vízzel, egy mágneses keverőt adagolunk a lombikba, majd a mintához cseppenként az előzőek szerinti kalcium-klorid oldatot adagoljuk, amíg a minta koagulál. A szükséges kalcium-klorid mennyiségét mmól-ban a következő összefüggéssel számoljuk: elektrolitikus stabilitás (mmól CaCl_2) = (titráló anyag térfogata (ml)) x a titráló anyag koncentrációja (M)). A titrálást általában háromszor ismételjük és átlagot számolunk. Azok a minták, amelyekhez több mint 25 ml titráló anyag szükséges, teljesen stabilak, ezeknél a stabilitás >1,25 mmól CaCl_2 .

1. példa

Egy reaktor edényt felszerelünk mechanikus keverővel, hőelemmel, nitrogén bevezetővel, monomer adagoló csővel és egy kondenzorral és bemérünk 0,220 g (0,10 pphm) Dowfax 2A1 anyagot, 13,42 g (4,00 pphm) poli(sztírol-szulfonátot) (Versa TL-130), 0,2002 g nátrium-acetátot és 135,66 g vizet. A reaktor belsejét 45°C-ra fűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk



a reakció teljes ideje alatt. A reaktorba bemérünk 5,01 g butadién monomert és a hőmérsékletet hagyjuk stabilizálódni. Ezután beadagoljuk az iniciátor oldatot, ez 0,1007 g (0,100 pphm) nátrium-perszulfát 5,05 g vízben oldva, majd megindítjuk a monomer betáplálást, ez 95,03 g diklórbutadién. Az adagolást 3 órán át végezzük, majd a melegítést még további 1 órán át folytatjuk. A kapott termék egy latex, amelynek szilárdanyag tartalma 39,21%, mechanikai stabilitása 90,24% és elektrolitikus stabilitása $> 1,25$ mmól CaCl_2 .

2. példa

Az 1. példa szerinti eljárást ismételjük meg, kivéve, hogy a Versa TL-130 helyett Versa TL-4 anyagot alkalmazunk és nem adagolunk Dowfax 2A1 anyagot. A kapott termék egy latex, amelynek szilárdanyag tartalma 35,3%, mechanikai stabilitása 91,7%, elektrolitikus stabilitása 0,504.

3. példa

Az 1. példa szerinti eljárást ismételjük meg, kivéve, hogy a Versa TL-130 helyett Versa TL-501 anyagot alkalmazunk és nem alkalmazunk Dowfax 2A1-et. A kapott termék egy latex, amelynek szilárdanyag tartalma 35,3%, mechanikai stabilitása 78,1%, elektrolitikus stabilitása $> 1,25$.

4. példa

Egy mechanikai keverővel, hőelemmel, nitrogén bevezetővel, monomer adagoló csővel és iniciátor adagoló csővel, valamint kondenzorral felszerelt reaktorba bemérünk 26,67 g poli(sztriol-szulfonátot) (Versa TL-130), 3,556 g Dowfax 2A1-et és 491,27 g vizet. Ezután hozzáadunk 2 csepp ferriklorid oldatot és 0,08 g 2-etilhexil-tioglikolátot, majd az anya-



got 45°C-ra melegítjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk a művelet alatt. Ezután bemérünk a reaktorba 14,0 g diklórbutadién monomert és hagyjuk a hőmérsékletet stabilizálódni, majd hozzáadunk 10 g vízben 0,878 g nátrium-meta-biszulfitot és 10 g-ot 50 g vízben oldott 0,958 g ammónium-perszulfátból és megindítjuk mind a monomer, mind az iniciátor adagolását. A monomer adag 386,0 g diklórbutadién, az iniciátor pedig a fenti ammónium-perszulfát oldatból megmaradt 40 g. Az adagolást 135 percig végezzük, majd a melegítést további 30 percig folytatjuk. A kapott termék egy fehér latex, amelynek szilárdanyag tartalma 34,5%.

5. példa

Az 1. példa szerinti eljárást ismételjük azzal az eltéréssel, hogy a Dowfax 2A1 helyett Polystep A18 anyagot alkalmazunk. A kapott termék egy fehér latex, szilárdanyag tartalma 40,3%, mechanikai stabilitása 84,6%.

6. példa

Az 1. példa szerinti eljárást ismételjük azzal az eltéréssel, hogy a Dowfax 2A1 helyett Polystep A4 anyagot alkalmazunk. A kapott termék egy fehér latex, szilárdanyag tartalma 38,4%, mechanikai stabilitása 92,6%.



Szabadalmi igénypontok

1. Vizes butadién polimer latex amely az össz monomerek tömegére számított legalább 60 tömeg% diklórbutadién emulziós polimerizációjával van előállítva stabilizátorként sztirol-szulfonsav, sztirol-szulfonát, poli(sztirol-szulfonsav) vagy poli(sztirol-szulfonát) jelenlétében.

2. Az 1. igénypont szerinti latex, amelynél a diklórbutadién 2,3-diklór-1,3-butadién.

3. Az 1. igénypont szerinti latex, amelynél a stabilizátor poli(sztirol-szulfonát).

4. Az 1. igénypont szerinti latex, amelynél a butadién polimer diklórbutadién és legalább egy kopolimerizálható monomer kopolimerizálásával van előállítva.

5. A 4. igénypont szerinti latex, amelynél a kopolimerizálható monomer α -halogénakrilnitril, α,β -telítetlen karbonsav, alkil-2-halogénakrilát, α -brómvinilketon, vinilidén-klorid, vinil-toluol, vinil-naftalin, vinil-éter, vinil-észter, vinil-keton, észter-amid vagy egy merakrilsav-nitril.

6. Az 5. igénypont szerinti latex, amelynél a kopolimerizálható monomer egy α -halogénakrilnitril.

7. Az 1. igénypont szerinti latex, amelynél az emulziós polimerizáció egy anionos felületaktív anyag jelenlétében van kivitelezve.

8. Vizes ragasztó készítmény, amely legalább egy butadién monomer emulziós polimerizációjával stabilizátorként sztirol-szulfonsav, sztirol-szulfonát, poli(sztirol-szulfonsav) vagy poli(sztirol-szulfonát) jelenlétében előállított vizes butadién polimer latexet tartalmaz.



9. A 8. igénypont szerinti ragasztó készítmény, amelyben a butadién monomer 2,3-diklór-1,3-butadién, 1,3-butadién, 2,3-dibrom-1,3-butadién, izoprén, 2,3-dimetilbutadién, kloroprén, bromoprén, 2,3-dibrom-1,3-butadién, 1,1,2-triklórbutadién, cianoprén vagy hexaklórbutadién.

10. A 9. igénypont szerinti ragasztó készítmény, amelynél a butadién monomer 2,3-diklór-1,3-butadién.

11. A 8. igénypont szerinti ragasztó készítmény, amelynél a stabilizátor poli(sztirol-szulfonát).

12. A 8. igénypont szerinti ragasztó készítmény, amelynél a butadién polimer diklórbutadién és legalább egy kopolimerizálható monomer kopolimerizálásával van előállítva.

13. A 12. igénypont szerinti ragasztó készítmény, amelynél a kopolimerizálható monomer egy α -halogénakrilnitril.

14. A 8. igénypont szerinti ragasztó készítmény, amelynél az emulziós polimerizáció anionos felületaktív anyag jelenlétében van kivitelezve.

15. A 10. igénypont szerinti ragasztó készítmény, amelynél a stabilizátor poli(sztriol-szulfonát) és az emulziós polimerizáció anionos felületaktív anyag jelenlétében van kivitelezve.

16. A 8. igénypont szerinti ragasztó készítmény, amelynél a butadién polimer latex legalább 60 tömeg% diklórbutadién monomer emulziós polimerizációjával van előállítva.

17. Vizes készítmény, amely a következőket tartalmazza:

- (a) egy vizes butadién polimer latex, amely legalább egy butadién monomer stabilizátorként sztirol-szulfonsav, sztirol-szulfonát, poli(sztirol-szulfonsav) vagy poli(sztirol-szulfonát) jelenlétében végzett emulziós polimerizációjával van előállítva, és
- (b) egy fenolgyanta.

18. A 17. igénypont szerinti készítmény, amelynél a butadién monomer 2,3-diklór-1,3-butadién, 1,3-butadién, 2,3-dibróm-1,3-butadién, izoprén, 2,3-dimetilbutadién, kloroprén, bromoprén, 2,3-dibróm-1,3-butadién, 1,1,2-triklórbutadién, cianoprén vagy hexaklórbutadién.

19. A 18. igénypont szerinti készítmény, amelynél a butadién monomer 2,3-diklór-1,3-butadién.

20. A 17. igénypont szerinti készítmény, amelynél a stabilizátor poli(sztirol-szulfonát).

21. A 17. igénypont szerinti készítmény, amelynél a butadién polimer diklórbutadién és legalább egy kopolimerizálható monomer kopolimerizálásával van előállítva.

22. A 21. igénypont szerinti készítmény, amelynél a kopolimerizálható monomer egy α -halogénakrilnitril.

23. A 17. igénypont szerinti készítmény, amelynél az emulziós polimerizáció anionos felületaktív anyag jelenlétében van kivitelezve.

24. A 19. igénypont szerinti készítmény, amelynél a stabilizátor poli(sztriol-szulfonát) és az emulziós polimerizáció anionos felületaktív anyag jelenlétében van kivitelezve.

25. A 17. igénypont szerinti készítmény, amelynél a butadién polimer latex legalább 60 tömeg% diklórbutadién monomer emulziós polimerizációjával van előállítva.

26. Eljárás vizes butadién polimer latex előállítására, **azzal jellemezve**, hogy emulziós polimerizációval az össz monomerek tömegére számított legalább 60 tömeg% diklórbutadiént stabilizátorként sztirol-szulfonsav, sztirol-szulfonát, poli(sztirol-szulfonsav) vagy poli(sztirol-szulfonát) jelenlétében polimerizálunk.



27. A 26. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy a diklórbutadién 2,3-diklór-1,3-butadién.

28. A 26. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy a stabilizátor poli(sztirol-szulfonát).

29. A 26. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy diklórbutadiént legalább egy kopolimerizálható monomerrel kopolimerizálunk.

30. A 29. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy kopolimerizálható monomerként valamely következő monomert alkalmazunk: α -halogénakrilnitril, α,β -telítetlen karonsav, alkil-2-halogénakrilát, α -brómvinilketon, vinilidén-klorid, vinil-toluol, vinil-naftalin, vinil-éter, vinil-észter, vinil-keton, észter-amid vagy egy meraktilsav-nitril.

31. A 30. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy a kopolimerizálható monomer α -halogénakrilnitril.

32. A 26. igénypont szerint eljárás **azzal jellemezve**, hogy az emulziós polimerizációt egy anionos felületaktív anyag jelenlétében végezzük.

33. A 32. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy az anionos felületaktív anyag egy alkil-szulfonát vagy egy alkil-aril-szulfonát.

34. A 33. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy az anionos felületaktív anyag egy szulfonsav vagy egy alkilezett difenil-oxid sója.

neji uellni
dr. Székely Éva

A meghatalmazott:
DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
Olchváry Géza
Olchváry Gézáné
szabadalmi ügyvivő