



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

195937
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 2/24

(22) Prihlášené 24 02 77
(21) (PV 1229-77)

(40) Zverejnené 29 06 79

(45) Vydané 15 06 82

(75)
Autor vynálezu

KUKA IGOR ing., MOLDA EMIL ing., ONDRUŠ ŠTEFAN ing.,
BUDAY MIKULÁŠ ing., FRAŇO EUDOVÍT ing., ŠALA,
MORAVOVÁ JARMILA ing., PRAHA a HANČIL JAROSLAV ing.,
SVOBODA nad Úpou

[54] Polymérna disperzia na impregnáciu sulfátového papiera

1

Vynález sa týka polymérnej disperzie vinylacetát — butylakrylát — glykolmaleát, určenej na impregnáciu sulfátového papiera, používaného ďalej ako surovina pri výrobe brúsneho papiera. Brúsne papiera, impregnované uvedenou disperziou, majú výborné mechanicko-fyzikálne vlastnosti, najmä pri použití za mokra. Táto vlastnosť má rozhodujúci význam, ovplyvňujúci životnosť papiera, v hlavnej oblasti použitia — pri brúsení automobilových karosérií.

Na impregnáciu a zušlechtenie papierov je patentovaných viacero systémov založených na báze syntetických emulzných polymérov. Veľmi časté je použitie melamínofomaldehydových živíc, ktoré zvyšujú fyzikálno-chemické vlastnosti papiera, hlavne pevnosť za mokra (ZSSR pat. 370 319), mechanickú pevnosť a vodovzdornosť (Fr. pat. 2 219 200, NSR pat. 2 241 129). Používajú sa samotné, prípadne modifikované sírnymi a dvojsírnymi (Fr. pat. 2 213 373).

Je popísané použitie akrylonitrilu na zvýšenie pevnosti papiera (ZSSR pat. 2 948 99), alebo dvojzložkového systému na báze močovinoformaldehydovej živice a tvrdidla (ZSSR pat. 490 894). Polymér pripravený zo zmesi polymérov styrénu, alebo akrylonitrilu a esteru akrylátu, respektíve metakrylátu s alkoholom obsahujúcim 2—6 atómov

2

uhlíka, popisuje NSR pat. 1 546 236. Podobnú disperziu na povrchovú úpravu i úpravu papiera do hmoty doporučuje NSR pat. 2 254 781. Táto disperzia pri teplotách nad 100 °C má samosieťovaciu schopnosť.

Anglický patent 1 342 315 doporučuje na impregnáciu papiera do hmoty reakčný produkt polyamidovej živice a epi-, respektíve dichlórhydridu (rovnako ako US patent 3 772 076). Na povrchovú úpravu papiera kopolymér styrénu a maleinanhydridu. Na zvýšenie hydrofóbnosti, elasticnosti a pevnosti papiera na báze sulfátovej nebielenej celulózy doporučuje ZSSR pat. 318 656 divinylstyrenový, divinylnitrolový, respektíve chloroprénový latex.

Použitie terpolyméru, vinylacetát-butylakrylát-glykolmaleát, na impregnáciu papiera, za účelom vylepšenia jeho mechanicko-fyzikálnych vlastností nie je v literatúre popísané. Doteraz používané impregnačné systémy sú založené na inej polymernej báze. V zahraničí vyrábané emulzné terpolyméry, ako napríklad vinylacetát-butylakrylát-vinyl-laurát a vinylacetát-butylakrylát-vinylchlorid sa používajú v stavebníctve.

Podstata terpolymérnej disperzie podľa vynálezu spočíva v tom, že na impregnáciu sa použije emulzný polymér, pripravený emulznou polymerizáciou vinylacetátu s butylak-

rylátom a monoetylenglykolmaleátom v pomere 60—70 ku 2—5 % hmot., za atmosférického tlaku vo vodnom prostredí, charakterizovaný sušinou 50—53 % hmot., viskozitou 20—100 mPa.s, pH 3,5—6, zbytkovým monomérom max. 1 % hmot., veľkosťou častíc 100—200 nm a 100%nou koloidnou stabilitou pri zriedení.

Základné vlastnosti výsledného emulzného polyméru sú v prvom rade závislé od druhu použitého monoméru, respektíve monomérov. Zmenami v zložení emulzného systému a v konečnej fáze zmenami v technologickom postupe prípravy, ako napríklad spôsob pridávania zložiek, rýchlosť dávkovania, teplota polymerizácie, pridávanie iniciátora, postup doreagovania a s ďalšími je možné modifikovať vlastnosti výsledného emulzného produktu.

Pri danom zložení polymerizačného predpisu a spôsobe prípravy dostavame disperziu o určitých kvalitatívnych parametroch. Od zvoleného emulzného systému, t. j. použitia kombinácie emulgátorov, respektíve ochranného koloidu, závisia také základné vlastnosti disperzie, ako viskozita, veľkosť častíc a rozdelenie veľkosti častíc. Súhrn týchto vlastností predurčuje disperziu na určitú aplikáciu.

Ako emulgátory pre prípravu disperzií na impregnáciu sulfátového papiera sa používajú aniónaktívne a neionogénne povrchovo-aktívne látky. Z aniónaktívnych emulgátorov sa najčastejšie používajú sulfonáty, alkylsulfáty, etoxilované sulfáty a etoxilované alkylfosfáty. Z neionogénnych typov sú to etoxilované alkoholy a alkylfenoly a blokované kopolyméry etylénoxid-propylénoxid.

Predložený vynález sa týka emulzného polyméru vinylacetát-butylakrylát-etylenglykolmaleát pripraveného za použitia emulzného systému pozostávajúceho z alkylpolyglykoléterfosfátu a blokového kopolyméru etylénoxid-propylénoxid.

Tretí komonomér (monoetylenglykolmaleát) je hlavnou zložkou, ktorá určuje kvalitu výsledného polyméru a hlavne jeho impregnačné schopnosti. Vnáša do polymerizačného reťazca reaktívnu OH-skupinu, schopnú vytvárať za tepla s inými látkami zosietené štruktúry. Disperzia pripravená bez jeho použitia, nie je vhodná na impregnáciu papiera.

Disperzia pripravená podľa uvedeného vynálezu sú nízkoviskózna o viskozite 20—100 mPas, jemnodisperzná s priemernou veľkosťou častíc 100—200 nm, výbornou mechanickou a koloidnou stabilitou (100% po 14 dňoch) a odolnosťou voči elektrolytom. Rozpustnosť filmu vo vode za 24 hodín je 5 % hmot., pevnosť $294,2 \cdot 10^4$ Pa, ťažnosť 1100 percent.

Pred vlastnou polymerizáciou je potrebné osobitne pripraviť tretí komonomér (monoetylenglykolmaleát) z východiskových zložiek maleinanhidridu a etylenglykolu v molárnom pomere 1:1. Ekvimolárna zmes sa

zahrieva za neustáleho miešania pri teplote 65 °C počas 2 hodín. Výsledný produkt je vysokoviskózna kvapalina charakterizovaná číslom kyslosti asi 350 mg KOH/g. Skladovaním pri atmosférických podmienkach prichádza k chemickým zmenám, pričom vzrastá obsah vody v produkte. Monoetylenglykolmaleát s obsahom vody nad 3—3,5 % hmot. nie je vhodný na prípravu disperzie. Výhodnejšie z hľadiska skladovateľnosti a zloženia produktu je používať molárny pomer východiskových zložiek 2:1. V tomto prípade je produkt charakterizovaný číslom kyslosti 250 mg/KOG/g a viskozitou 240 mPas. Kvalitatívne parametre disperzie a jej impregnačné schopnosti sú rovnaké ako v prípade použitia glykolmaleátu pripraveného z pomeru zložiek 1:1.

Ako vhodný emulgátor na danú aplikáciu sa ukázal alkylpolyglykolpolyéterfosfát sodný. Doporučuje sa použiť v množstve 0,8—2,4 % hmot. za zmes monomérov, s výhodou v koncentrácii 1,03 % hmot. v kombinácii s alkylpolyglykoléterfosfátom sodným sa doporučuje použiť adičný produkt kyseliny akrylovej s blokovým kopolymérom etylénoxid-propylénoxid.

Táto príprava pozostáva z dvoch fáz:

- a) bielenie kopolyméru etylénoxid-propylénoxid
- b) vlastná príprava

Bielenie kopolyméru sa prevádza pomocou peroxidu vodíka, pri teplote 80 °C, počas 40 minút. Potom sa začne s kontinuálnym dávkovaním kyseliny akrylovej, ktoré trvá 2 hodiny. Na začiatku dávkovania kyseliny akrylovej sa pridá roztok peroxidovosíranu draselného. Po zdávkovaní roztoku kyseliny akrylovej sa prevedie doreagovanie produktu pri teplote 90 °C. Pripravený produkt je žltozelená, číra, viskózna kvapalina s obsahom účinnej zložky 60%. Produkt sa používa v predpise 3 až 5 % hmot. na zmes monomérov obvykle v množstve 3,7 % hmot.

V kombinácii s alkylpolyglykoléterfosfátom je možné použiť aj samotný kopolymér etylénoxid-propylénoxid. V tomto prípade je potrebné použiť vyššie koncentrácie v ná sade a to v množstve 5,1 až 6,2 % hmot. na zmes monomérov.

Ako pufoz zabezpečujúci reguláciu pH počas polymerizácie sa doporučuje použiť kyslý uhličitan sodný v množstve 0,41 % hmot. Výsledné pH disperzie sa pohybuje v rozmedzí 4 až 4,1.

Pr í k l a d 1

V polymerizačnej baňke pripravíme vodnú fázu zmiešaním vody, alkylpolyglykoléterfosfátu sodného, adičného produktu kyseliny akrylovej s kopolymérom etylénoxid-propylénoxid a kyslého uhličitanu sodného. Z vodnej fázy se odoberie 20% roztoku, do ktorého sa pridá 5% roztok peroxidovosíra-

nu draselného a monoetylénglykolmaleát. Takto pripravená zmes tretieho komonoméru je pripravená na dávkovanie do polymerizačnej aparatury. Zbytok vodnej fázy vytemperujeme na 68°C, pridáme roztok iniciátora. Po pridaní iniciátora sa začne s kontinuálnym dávkovaním zmesi monomérov vinylacetát-butylakrylát. Po zdávkovaní asi 25 % zmesi sa začne kontinuálne dávkovať tretí komonomer. Jeho dávkovanie končí 10 minút pred skončením dávkovania zmesi monomérov, ktoré trvá 140 minút.

Disperzia doreaguje pri teplote 85°C počas 40 minút. Pripravená disperzia má visko-

zitu 20–60 mPa.s, obsah zbytkových monomérov 0,6–0,8 % hmot., pH 3,8–3,9, veľkosť častíc 110 nm, koloidnú stabilitu 100 % obj. po 14 dňoch.

Príklad 2

Postup prípravy je rovnaký, ako v príklade 1, s tým rozdielom, že miesto adičného produktu kyseliny akrylovej a kopolyméru etylénoxid-propylénoxid sa použije samotný blokovaný kopolymér v koncentrácii 3,7 % hmot. na zmes monomérov. Kvalita disperzie je rovnaká, ako v príklade 1.

PREDMET VYNÁLEZU

Polymérna disperzia na impregnáciu sulfátového papiera na bázi polyvinylacetátu s obsahom 50 až 53 % hmot. sušiny o viskozite 20 až 100 mPa.s, o pH 3,5 až 6 so zbytkovým monomérom max. 1 % hmot. o veľkosti častíc 100 až 200 nm a 100 % koloidnou stabilitou pri zriedení, pripraviteľná emulznou polymerizáciou vinylacetátu, butylakrylátu a monoetylénglykolmaleátu v pomere 65 až 70 ku 25 až 30 ku 2 až 5 % hmot. za atmosférického tlaku vo vodnom prostredí pri tep-

lote $75 \pm 2^\circ\text{C}$, pričom emulzný systém pozostáva z alkylpolyglykoléterfosfátu sodného v množstve 0,8 až 2,4 % hmot. na zmes monomérov a adičného produktu kyseliny akrylovej s kopolymérom etylénoxid-propylénoxid, alebo kopolyméru etylénoxid-propylénoxid samotného v množstve 3 až 5 % hmot. na zmes monomérov a pufru, ktorým je kyselý uhličitan sodný v množstve 0,2 až 0,6 % hmot. na zmes monomérov.