



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245199

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 28 03 85
/21/ PV 2244-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 2/22
C 08 F 2/24

(40) Zveřejněno 16 12 85

(45) Vydáno 15 10 87

(75)

Autor vynálezu

JURAČKA FRANTIŠEK ing. CSc.; KLUGAR JINDŘICH ing.;
ŠÍMA MILAN ing., PARDUBICE; PIVOŇKOVÁ ALENA ing., SOKOLOV;
MATĚJÍČEK ALOIS ing. CSc.; RÁDLOVÁ HANA, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů

Řeší se problém zvýšení lepivosti a mrazuvzdornosti akrylových vodných disperzí používaných jako lepidla a zvýšení adheze lepeného spoje k podkladu.

Disperze se připravují emulzní kopolymerací n-butylakrylátu, ethylakrylátu a kyseliny akrylové specifikovaným postupem v přítomnosti iniciátorů polymerace a emulgátorů. Podstata řešení spočívá v tom, že ke kopolymeraci se použije emulze připravená emulgací směsi monomerů ve vodě ve hmot. poměru 1:0,55 až 0,60 za použití směsi disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové a alkylarylpolvethylenglykoetheru ve hmot. poměru 1:0,5 až 2 jako emulgátoru.

Vynález se týká způsobu přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů emulzní kopolymerací ve vodném prostředí v přítomnosti polymeračních iniciátorů a povrchově aktivních látek. Tyto disperze jsou vhodné pro výrobu lepidel a tmelů.

Akrylové kopolymery vykazují vynikající plastoelastické vlastnosti, stálost vůči povětrnostním podmínkám, odolnost proti vyšším a nižším teplotám, náhlým teplotním změnám a chemickou stálost, především vůči alkáliím. Vodné disperze akrylových kopolymerů jsou připravovány emulzní kopolymerací různých esterů kyseliny akrylové a methakrylové, těchto kyselin a případně ještě dalších komponent, jako styrenu /jap. pat. č. 51 103955, 52 074624/, methyloakrylamidu /belg. pat. č. 788 440/ nebo jiných derivátů akrylamidu /pat. NSR č. 2 355 364/, vinylesteru kyseliny monochloroctové /hol. pat. č. 7 306 531/, vinylchloridu /jap. pat. č. 49 115195/ aj. Tyto vodné disperze akrylových kopolymerů v převážné většině obsahují některé monomery, hlavně akrylonitril a akrylamid a jeho deriváty, které zhoršují pracovní prostředí při přípravě disperzí a při manipulaci s výchozími surovinami a kromě toho způsobují relativně vysokou navlhlost konečných kopolymerů a nasákavost hmot na jejich bázi vodou.

Zlepšené vlastnosti vykazují vodné disperze akrylových kopolymerů získané emulzní kopolymerací n-butylakrylátu, ethylakrylátu a kyseliny akrylové v přítomnosti polymeračních iniciátorů a povrchově aktivních látek /čs. AO č. 219 809/. Tyto disperze a z nich vyrobená lepidla sice vykazují adhezní vlastnosti na přijatelné úrovni, avšak vzhledem k požadavku rozšíření využitelnosti disperzí a lepidel i do dalších aplikací lepením již tyto systémy dostatečně nevyhovují.

Uvedené nevýhody řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů emulzní kopolymerací n-butylakrylátu, ethylakrylátu a kyseliny akrylové ve hmot. poměru 1:0,05 až 2:0,007 až 0,06 při teplotě 50 až 80 °C. Postupuje se přitom tak, že do vodného reakčního prostředí, případně obsahujícího dvojmocné ionty železa, se za míchání stejnoměrně dávákuje vodná emulze směsi monomerů obsahující 2 až 5 % hmot., vztaženo na hmotnost monomerů, emulgátorů.

Současně se přidávají jednak peroxodisíran draselný a/nebo amonný a disiřičitan sodný a/nebo draselný ve vzájemném hmot. poměru 1:0,4 až 0,6 v množství 0,02 až 0,8 % hmot., vztaženo na hmotnost monomerů, ve formě samostatných 5 až 25% vodných roztoků a jednak dvojmocné ionty železa v množství 0,2 až 0,4 % hmot., vztaženo na hmotnost peroxodisíranů, a to buď samostatně nebo v dávkovaných kapalinách. Množství všech přidávaných složek se volí tak, aby konečný hmot. poměr vody obsažené na počátku v reakčním prostředí a vody obsažené v přidávaných složkách byl v rozmezí 1:1,7 až 8. Do takto připravené disperze se nakonec případně přidá až 8 % hmot., vztaženo na hmotnost disperze, alkylenglykolů a polyalkylenglykolů s počtem uhlíkových atomů 2 až 15. Podstata vynálezu spočívá v tom, že ke kopolymeraci se použije emulze připravená emulgací směsi monomerů ve vodě ve hmot. poměru 1:0,55 až 0,60 za přítomnosti směsi disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové a alkylarylpolyethylenglykoletheru ve hmot. poměru 1:0,5 až 2 jako emulgátoru.

Předností disperzí vyrobených podle předloženého vynálezu je především podstatně vyšší lepivost a adheze při zachování kohezních vlastností. Zmíněná přednost potom umožňuje podstatně vyšší plnění inertními plnivy při zachování stejných adhezních vlastností.

Další předností je vyšší odolnost proti zmrazování, což má význam především při skladování. Vzhledem k vyšší mrazuvzdornosti disperze se přidává pouze nižší množství látek potlačujících zmrznutí a tím se omezuje jejich negativní vliv na vlastnosti. Další neméně významnou předností je nižší nasákavost kopolymeru vodou a nižší viskozita disperze. Nižší nasákavost zaručuje zlepšené adhezní mechanické vlastnosti v prostředcích s vysokou relativní vlhkostí, případně v mokrých provozech.

Disperze připravené popsáním postupem jsou vhodné zejména pro výrobu lepidel pro stavebnictví, avšak mohou se také používat i pro filmovou laminaci nebo jako základ pro tlakové lepení. Pro aplikaci při lepení podlahovin z PVC nebo koberců je třeba upravit pH disperze vodným roztokem čpavku nebo louhu sodného nebo draselného, případně vodným roztokem aminu, např. triethylolaminu, diethylolaminu, morfolinu, apod. Přitom se vzrůstajícím pH vzrůstá také viskozita disperze. Pro laminaci nebo tlakové lepení se zpravidla ještě disperze a lepidla modifikují zahušťovacími pryskyřicemi. Filmy z uvedených disperzí mají vynikající adhezi k polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu, z čehož vyplývají další jejich možné aplikace.

Dvojmocné železo, jehož nejvhodnější forma je $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, může být přidáváno buď do předložené kapaliny v reaktoru, nebo může být postupně přidáváno v roztoku iniciátoru polymerace.

Voda v polymeračním systému je jednak voda v semikontinuálním procesu předložená v reaktoru a jednak voda použitá k přípravě emulze a roztoků iniciátorů. Množství vody předložené v reaktoru nemá na velikost částic kopolymeru podstatný vliv, ani na množství mikrokoagulátu v disperzi, je-li zachován poměr vody předložené v reaktoru a vody použité k přípravě emulze v mezích 1:1,7 až 1:8.

Jako povrchově aktivní látky, emulgátory, se s výhodou použijí 30 až 33% vodné roztoky disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové a alkylaryl-polyethylenglykolether, který zabezpečuje stabilitu výchozí emulze monomerů a přispívá k stabilitě konečné disperze kopolymeru akrylových monomerů. V množství 1 až 5 % hmot., vztaheno na hmotnost monomerů, a poměru 1:0,5 až 2 zajišťují dostatečnou polymerační rychlost i velikost částic, nízkou pěnivost disperze a zvyšují její snášlivost s různými komponentami při formulaci lepidel nebo tmelů.

Jako iniciační systém se osvědčuje nejčastěji používaný redoxní systém peroxodisíran draselný nebo amonný a disířičitan sodný nebo draselný v hmotnostním poměru 1:0,4 až 0,6 a v množství 0,02 až 0,8 % hmotnosti směsi monomerů.

Reakční teplota kopolymerace vhodná k získání disperze bez koagulátu a s požadovanou velikostí částic cca 0,15 μm je v rozmezí 55 až 85 $^{\circ}\text{C}$. Míchání disperze během kopolymerace a příkapu emulze monomerů a roztoků iniciátorů je nutné pro rozdělení monomerů do stabilizovaných kapiček v emulzi, k podpoře difuze monomerů z kapiček do rostoucích částic kopolymeru a povrchově aktivní látky z vodné fáze a micel na povrch částic a také k odvodu reakčního tepla.

Vodné disperze akrylových kopolymerů připravené uvedeným postupem jsou mléčné kapaliny, lehce tekoucí, nezpěněné, s viskozitou 50 až 70 mPa.s, v tenké vrstvě v procházejícím světle průsvitné, žlutohnědě zbarvené, pravidelně schnoucí v transparentní bezbarvý lepidivý film. Velikost částic disperze je menší než 0,2 μm , obsah sušiny okolo 55 % hmot.

Uvedené příklady provedení způsobu podle vynálezu ilustrují zásady vedení kopolymerizačního procesu.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru se napustí 2,1 hmot. dílu vody, v níž bylo rozpuštěno 0,0008 hmot. dílu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a obsah se za míchání vyhřeje na 65 $^{\circ}\text{C}$. Z 5,8 hmot. dílu vody pro emulzi se oddělí 1 hmot. díl, v něm se za tepla rozpustí 0,032 hmot. dílu polyvinylalkoholu a roztok se smísí se zbytkem vody pro emulzi, v němž bylo rozpuštěno 0,51 hmot. dílu disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové /obch. ozn. Disponil SUS-87/. V tomto roztoku se zemulguje směs monomerů připravená smísením 5,76 hmot. dílu butylakrylátu, 4,54 hmot. dílu ethylakrylátu a 0,21 hmot. dílu kyseliny akrylové,

K vytvoření emulze se za míchání zvolna přidá 0,168 hmot. dílu alkylarylpolyethylenglykoletheru /obch. ozn. Disponil AAP-43/ a emulze se krátce prodouvá mírným proudem dusíku. Potom se proud dusíku uvádí nad hladinu emulze a do reaktoru nad hladinu kapaliny, kam se pomocí dávkovacích čerpadel zahájí dávkování iniciátorů, t. j. roztoku 0,034 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,3 hmot. dílu vody a roztoku 0,02 hmot. dílu disiřičitanu draselného v 0,3 hmot. dílu vody, a současně i emulze monomerů, a to takovou rychlostí, aby roztoky a emulze byly do reaktoru nadávkovány během 90 minut. Téměř ihned se projeví exotermie reakce, teplota v reaktoru je asi o 10 °C vyšší než v plášti reaktorů a během probíhající polymerace se udržuje v rozmezí 75 až 80 °C.

Po ukončení dávkování se vzniklá disperze kopolymeru míchá při teplotě 80 °C ještě 2 hodiny, přičemž během první hodiny se k ní přidá ještě asi 5 % použitého objemu roztoků iniciátorů stejné koncentrace. Pak se disperze ochladí na 40 °C, během 15 minut se přikape za míchání roztok 0,061 hmot. dílu morfolinu v 0,16 hmot. dílu vody, směs se míchá ještě 30 minut a potom se disperze dochladí na 25 °C. Nakonec se k ní za míchání přidá 8 % hmot., vztaženo na hmotnost disperze, ethylenglykolu.

Získá se disperze bez mikrokoagulátu o sušíně 55,5 % hmot., s hodnotou pH 6,3 a viskozitou 60 mPa.s.

P ř í k l a d 2

Do vyhříváního míchaného reaktoru se vloží 2,0 hmot. díly vody obsahující 0,0008 hmot. dílu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a při teplotě 60 °C se stejným způsobem jako v příkladu 1 dávkuje emulze připravená ze stejných množství monomerů a stejného objemu vody, která obsahuje 0,583 hmot. dílu disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové /zn. Disponil SUS-87/, 0,032 hmot. dílu polyvinylalkoholu /Moviol 4-88/ a 0,35 hmot. dílu alkylarylpolyethylenglykoletheru /Disponil AAP-43/, za současného přidávání stejných množství iniciátorů jako v příkladu 1. Po ukončení dávkování se disperze míchá při teplotě 70 °C ještě 1 hodinu a pak se přidá ve třech dávkách stejné množství samostatných roztoků iniciátorů jako v příkladu 1. Směs se při uvedené teplotě míchá znovu ještě 1 hodinu a potom se ochladí. Nakonec se při teplotě 30 °C zvolna přidá 0,28 hmot. dílu 10% vodného roztoku čpavku.

Získá se mléčná, bílá disperze, dobře tekutá, nezpěňená, bez mikrokoagulátu, o sušíně 54,8 % hmot., s hodnotou pH 5,9 a viskozitou 62 mPa.s.

P ř í k l a d 3

Postup přípravy stejný jako v příkladu 1 pouze s tím, rozdílem, že disperze kopolymeru se připraví z vodné emulze směsi monomerů při polymerační teplotě 60 °C a za použití 0,23 hmot. dílu disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové a 0,14 hmot. dílu alkylarylpolyethylenglykoletheru jako emulgátorů.

Získá se disperze o stejných vlastnostech, jaké má disperze připravená podle příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy vodných disperzí akrylových kopolymerů emulzní kopolymerací n-butylakrylátu, ethylakrylátu a kyseliny akrylové ve hmot. poměru 1:0,05 až 2:0,007 až 0,06 při teplotě 50 až 80 °C prováděnou tak, že do vodného reakčního prostředí, případně obsahujícího dvojmocné ionty železa, se za míchání stejnoměrně dávkuje vodná emulze směsi monomerů obsahující 2 až 5 % hmot. emulgátorů, vztaženo na hmotnost monomerů, a současně se přidávají jednak peroxodisíran draselný a/nebo amonný a disiřičitan sodný a/nebo draselný ve vzájemném hmot. poměru 1:0,4 až 0,6 v množství 0,02 až 0,8 % hmot., vztaženo na hmotnost monomerů, ve formě samostatných 5 až 25% vodných roztoků, a jednak

dvojmocné ionty železa v množství 0,2 až 0,4 % hmot., vztaženo na hmotnost peroxodisíranů, a to buď samostatně nebo v dávkovaných kapalinách, přičemž množství všech přidávaných složek se volí tak, aby konečný hmot. poměr vody obsažené na počátku v reakčním prostředí a vody obsažené v přidávaných složkách byl v rozmezí 1:1,7 až 8, za případného přídavku do 8 % hmot., vztaženo na hmotnost disperze, alkylenglykolů a polyalkylenglykolů s počtem uhlíkových atomů 2 až 15 do takto připravené disperze, vyznačující se tím, že ke kopolymeraci se použije emulze připravená emulgací uvedené směsi monomerů ve vodě ve hmot. poměru 1:0,55 až 0,60 za přítomnosti směsi disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové a alkylarylpolyethylenglykoletu ve hmot. poměru 1:0,5 až 2 jako emulgátoru.