



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57805

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16.VII.1964 (P 105 202)

Pierwszeństwo: 14.VIII.1963 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 25.VIII.1969

Kl. 39

MKP C 08 f

UKD

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania wodnych emulsji hydrofilowych kopolimerów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wodnych emulsji kopolimerów o dużej zawartości grup wodorotlenowych.

Stwierdzono, że takie wodne emulsje można wytwarzać przez kopolimeryzację alifatycznych sprzężonych dienów o 4—6 atomach węgla, w ilości co najwyżej 50% wagowych w przeliczeniu na ogólną ilość monomerów, z estrami hydroksyalkilowymi kwasu akrylowego i/albo metakrylowego o 2—4 atomach węgla w łańcuchu hydroksyalkilowym, w ilości co najmniej 20%, a korzystnie 25—40% w przeliczeniu na ogólną ilość monomerów oraz ewentualnie z dodatkiem jednego lub kilku związków winylowych zdolnych do kopolimeryzacji, korzystnie w ilości 30—50% ogólnej ilości monomerów. Ponadto można stosować dodatek monomerów działających sieciująco jak dwuwinylobenzenu lub dwumetakrylanu glikolu etylenowego; korzystnie w ilości 0,1—5% wagowych ogólnej ilości monomerów.

Jako alifatyczne sprzężone dieny stosuje się np. butadien-1,3; 2-metylobutadien-1,3; 2,3-dwumetylobutadien-1,3; 2-chlorobutadien-1,3; 2,3-dwuchlorobutadien-1,3; 2-cyanobutadien-1,3; korzystnie butadien-1,3 i 2-metylobutadien-1,3.

Jako estry hydroksyalkilowe kwasów akrylowych stosuje się monoestry kwasów akrylowego i metakrylowego i alkoholi wielowodorotlenowych.

Korzystne jest stosowanie monoestrów kwasów akrylowego i metakrylowego z alkoholami dwu-

2

wodorotlenowymi o 2—4 atomach węgla w łańcuchu, jak glikol etylenowy, propanodiol-1,2; butanodiol-1,2. Ponadto mogą być stosowane również monoestry wyższych alkoholi dwuwodorotlenowych, jak pentanodiol-1,2 i tp., jak również monoestry wielowodorotlenowych alkoholi jak gliceryna lub pentaerytryt itp., oraz zawierające grupy hydroksylowe produkty reakcji kwasów: akrylowego, metakrylowego, α -chloroakrylowego, α -cyanoakrylowego.

Jako zdolne do kopolimeryzacji związki winylowe mogą być stosowane: akrylonitryl, α -chloroakrylonitryl, kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas α -chloroakrylowy, estry alkilowe kwasu akrylowego i kwasu α -alkiloakrylowego, amid kwasu akrylowego, amid kwasu metakrylowego, amid N-alkilowy kwasu akrylowego i amid-N, N-dwualkilowy kwasu akrylowego lub metakrylowego, mono- lub wieloester alifatycznych nienasyconych kwasów wielokarboksylowych jak kwas maleinowy, fumarowy lub itakonowy, estry winylowe kwasów karboksylowych, jak octan, propionian i stearynian winylu, nienasycone chlorowcowęglowodory jak chlorek winylidenu, olefiny jak etylen, propylen, albo izobutylen oraz ich mieszaniny, monowinyłowe aromatyczne związki jak styren, α -metylostyren, winylotoluen, 2,4-dwumetylostyren, 3,5-dwumetylostyren, p-chlorostyren i inne.

Wytwarzanie emulsji kopolimerów według wy-

nalazku przebiega analogicznie jak polimeryzacja w emulsji wodnej. Można polimeryzację monomerów przeprowadzić jako kopolimeryzację albo jako kopolimeryzację szczepioną. Można przy tym stosować znane emulgatory o charakterze anionowym, kationowym lub niejonowe lub ich zestawy.

Jako emulgatory czynne anionowo stosuje się sole metali alkalicznych albo sole amonowe długolącuchowych kwasów mono i wielokarboksylowych, jak kwasy tłuszczowe lub żywiczne, korzystnie o 10—20 atomach węgla, półestry nasyconych lub nienasyconych kwasów karboksylowych z alkoholami o długim łańcuchu, sole półestrów kwasu alkilosiarkowego, sole metali alkalicznych długolącuchowego kwasu alkilosulfonowego, jak również kwasu alkiloarylosulfonowego, sole sulfonowanych olejów albo sole produktów kondensacji kwasów tłuszczowych z kwasem hydroksykarboksylowym albo kwasem aminoalkilokarboksylowym, względnie kwasem sulfonowym, sole sulfonowanych związków addycyjnych tlenku etylenu itp.

Jako emulgatory czynne kationowo stosuje się sole alkilo-, arylo-, aryloalkilo- lub amin żywicznych z nieorganicznymi kwasami lub organicznymi kwasami o podanym wzorze, w którym R oznacza resztę alkilową o długim łańcuchu, a R' i R'' korzystnie resztę alkilową o krótkim łańcuchu, oraz sole czwartorzędowych związków amoniowych o reszcie alkilowej o długim łańcuchu, zwłaszcza o 10—20 atomach węgla.

Jako emulgatory niejonowe można stosować produkty reakcji tlenku etylenu (5—50 moli) z fenolem (1 mol) oraz produkty reakcji tlenków alkilenowych z alkoholami tłuszczowymi.

Obok wymienionych emulgatorów w dowolnym momencie reakcji mogą być również dodawane znane koloidy ochronne, jak alkohol poliwinylowy i poliwinylpirolidon, poliakryloamidy lub rozpuszczalne w wodzie kopolimery z przeważającą ilością akrylamidu, sole kwasu poliakrylowego, produkty kondensacji formaldehydu z kwasami naftalenosulfonowymi, kazeina, tragan, kwasy alginowe, metoksywyceluloza lub karboksyceluloza albo nieorganiczne związki, jak wodorotlenek magnezu, subtelnie rozdrobniony siarczan barowy lub wysoko zdyspergowana krzemionka i inne o podobnym działaniu. Wymienione emulgatory stosuje się na ogół w ilości 1—20%.

Przy wytwarzaniu emulsji kopolimerów, według wynalazku, korzystne jest stosowanie soli metali alkalicznych lub sole amonowych kwasów jednokarboksylowych o długich łańcuchach, zawierających 10—25 atomów węgla, zwłaszcza etylenowo nienasyconych kwasów jednokarboksylowych, które stosuje się zwłaszcza w ilości 7—20%. W ten sposób uzyskuje się doskonale rozdrobnioną i stabilną emulsję kopolimerów.

Jako katalizatory kopolimeryzacji według wynalazku stosuje się znane substancje wytwarzające rodniki. Szczególnie korzystne jest stosowanie układu redoks, który zawiera jako składniki utleniające nadsiarczany metali alkalicznych lub amonu, nadtlenek wodoru, nadchlorany, nadborany, nadwęglany i nadfosforany metali alkalicznych lub

amonu, a jako składniki redukujące działające w kwaśnym środowisku związki siarki, jak np. pirosiarczyny lub kwaśne siarczyny metali alkalicznych lub amonu albo tiosiarczyny metali alkalicznych. Jako czynniki redukujące stosowane są też formaldehydosulfoksylany metali alkalicznych, kwas formamidinosulfonowy, kwas p-toluenosulfonowy, oraz środki redukujące tylko w środowisku alkalicznym jak trójetanoloamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczeroamina. Te katalizatory dodaje się w stosowanych zwykle ilościach od 0,1 do 10% w przeliczeniu na użyte monomery, przy czym składniki redukujące stanowią co najmniej 10% wagowych części składników utleniających.

Przy wytwarzaniu kopolimerów, według wynalazku, korzystnie stosuje się nadsiarczany metali alkalicznych lub amonu z kwaśnym siarczynem albo pirosiarczynem metali alkalicznych w ilości od 0,1 do 2,0%.

W celu regulacji wielkości ciężaru cząsteczkowego mogą być stosowane znane regulatory jak długolącuchowe merkaptany zawierające 8—18 atomów węgla, np. III-rzęd, merkaptan dodecylowy, dwusiarczek dwuizopropylksantogenowy i inne. Wymienione wyżej regulatory są dodawane w ilości 0,02 do 5% w przeliczeniu na ogólną ilość monomerów.

Kopolimeryzację emulsyjną można przeprowadzić przy pH 1 do 12, najkorzystniej przy pH ≥ 7 .

Na ogół reakcję prowadzi się po prawie 100% przemiany. Przedwczesne przerwanie polimeryzacji często powoduje, że błona wytworzona po wyschnięciu emulsji jest klejąca się.

Emulsje kopolimerów według wynalazku stabilizuje się środkami stosowanymi zwykle do stabilizacji polimerów butadienowych, pn. produktami kondensacji krezoli z kamfenem, 2,6-dwu-III-rzęd.-butylo-p-krezołem, produktami aryloalkilowania dwufenyloamin, 2,2-metyleno-bis-(4-metylo-6-cykloheksylofenolem) itp. Ilość środka stabilizującego winna wynosić około 0,3 do 5% w odniesieniu do zawartości polimeru w emulsji. Do emulsji kopolimeru mogą być dodawane i inne pomocnicze środki lateksowe zarówno mało jak i wielkocząsteczkowe wpływające np. na lepkość, stabilność, czas wysychania, penetrację jak również i na inne właściwości wytwarzanych powłok. Do emulsji kopolimerów można dodawać również w znany sposób wypełniacze i barwniki, najkorzystniej barwniki dyspersyjne.

Do emulsji kopolimerów, według wynalazku, można też dodawać bezpośrednio środki wulkanizujące, lub zwilżające, jak siarka, siarczek czterometyliouramidu, tlenek cynku i przyspieszacze oraz nadtlutki organiczne, najkorzystniej zdyspergowane w wodzie.

Powłoki usieciowane otrzymuje się przez ogrzewanie albo przez dodatek formaldehydu, substancji mało lub wielkocząsteczkowych wydzielających formaldehyd lub inne aldehydy, np. gliksalu, jak również dwumetylolomocznika, heksametylolomelaminy lub prekondensatu fenolu, mocznika, dwucyjanodwuamidu albo melaminy z formaldehydem i/albo mało lub wielkocząsteczkowymi poliepoksydami. Kopolimery wytwarzane według wynalazku,

zawierające grupy hydroksylowe sieciuje się za pomocą dwu- lub poliizocyjanianów jak 2,4-dwuiizocyjanianu toluilenu, 2,6-dwuiizocyjanianu toluilenu, dwuiizocyjanianu 4,4-dwufenylometanu, dwuiizocyjanianu 1,5-naftyleny jak również polimerów izocyjanianów, które otrzymuje się przez reakcję wielowodorotlenowych alkoholi z nadmiarem molowym poliizocyjanianów i dodatkiem produktów reakcji izocyjanianów z fenolami, octanem etylu, malonianem etylu i tp., z których ugrupowanie izocyjanianowe przez odpowiednią końcową obróbkę zostaje wydzielone w stanie wolnym.

Emulsję kopolimerów wytworzonych według wynalazku nanosi się przez malowanie, natrysk, rozpylanie, zanurzanie, odlewanie, za pomocą szczotki itp. Pokrycia warstwowe lub powłoki zależnie od praktycznych wymagań suszy się albo w temperaturze pokojowej albo w temperaturze podwyższonej, przy czym uzyskuje się nie klejącą się, suchą błonę. W specjalnych przypadkach, w zależności od użytego podłoża i wymagań stawianych powłoce, można stosować dodatkowe ogrzewanie warstwowej powłoki, ewentualnie pod ciśnieniem, co ma szczególne znaczenie przy dodatku środków usieciowujących. W tych przypadkach ogrzewanie prowadzi się w temperaturze 50—150°C.

Emulsje kopolimerów mogą być stosowane do wytwarzania powłok na najróżnorodniejszych podłożach jak papier, drewno, tekstylia, włókna, runo, skóra, sztuczna skóra i inne naturalne lub syntetyczne materiały, metale, mury i tp.

Szczególnie korzystne jest stosowanie takich powłok, gdy konieczne jest ich silne powinowactwo do hydrofilowych rozpuszczalników lub wody. Kopolimery według wynalazku wykazują dużą zdolność przylączania wody, bardzo wysoką przepuszczalność pary wodnej i dużą przyczepność do wymienionych podłoży, przy czym przede wszystkim, po poddaniu procesowi sieciowania, nie tracą kształtu przy spęcznieniu i nie ulegają uszkodzeniu przy obciążeniu mechanicznym. Tego rodzaju powłoki wykazują poza tym wyjątkową odporność na hydrolizę. Mogą one dowolnie na zmianę wchłaniać w dużych ilościach wodę i hydrofilowe rozpuszczalniki i oddawać je z powrotem podczas suszenia, powracając do pierwotnego stanu, co ma szczególnie duże znaczenie przy powlekaniu materiałów włókienniczych. Tkaniny, dzianiny albo runo z tych materiałów są przewiewne i pochłaniają duże ilości wilgoci.

Szczególnie korzystne jest stosowanie opisanej emulsji kopolimerów jako warstwy pośredniej w powłokach wielowarstwowych na ruchomym porowatym podłożu, np. do gruntowania skóry lub sztucznej skóry, która ma być wyprawiona wyrobami lakierowymi reagującymi z wielofunkcyjnych izocyjanianów i związków zawierających zdolne do reakcji atomy wodoru, np. z poliestrów, polieterów lub poliacetali o wolnych grupach hydroksylowych. Otrzymuje się dzięki temu w przeciwieństwie do stosowanych zwykle warstw pośrednich celulozowych farb nawierzchniowych, zawierających zmiękczacze odwarów oleju lnianego albo miękkiej żywicy zawierającej wielofunkcyjne grupy OH, wytworzonych z nadmiarem izocyjanianu, gruntowa-

nie kruche, elastyczne, doskonale wypełniające podkład o dużej przyczepności do kolejnej warstwy na skutek reakcji chemicznej. Gruntowania te są odporne na rozpuszczalniki i wodę, są miękkie w dotyku, mają dobre lico.

Przykład I. 48 litrów wody wolnej od tlenu, 2,7 kg kwasu oleinowego i 400 g stałego NaOH miesza się intensywnie w autoklawie w atmosferze azotu. Następnie dodaje się 13,5 kg butadienu, 5,4 kg hydroksypropylometakrylanu, 8,1 kg akrylonitrylu i 81 g III-rzęd. merkaptanu dodecylowego, ogrzewa się do 35°C i dodaje kolejno roztwór 54 g pirosiarczyny sodowej w 1,5 litra wody i 270 g nadsiarczynu potasowego w 1,8 litra wody. Gdy zawartość substancji stałej powstającej emulsji wyniesie 15%, podwyższa się temperaturę do 50°C i miesza dalej tak długo, aż zawartość substancji stałej wyniesie 33%. Czas trwania reakcji na ogół wynosi 15—25 godzin. W celu uniknięcia śladów butadienu przez emulsję, przy jednoczesnym jej mieszaniu, w ciągu kilku godzin przepuszcza się azot. Otrzymana emulsja ma pH 8,5—9.

Przykład II. Do 3000 ml destylowanej wolnej od tlenu wody dodaje się w autoklawie w atmosferze azotu w temperaturze 5°C 50 g alkilosulfonianu, 0,1 g siarczynu żelazawego i 1,0 g soli sodowej kwasu etylenodwuaminoceterooctowego i za pomocą 1 n KOH doprowadza się do wartości pH = 9. Następnie dodaje się roztworu 4,0 g III-rzęd. merkaptanu dodecylowego, 5 g wodoronadtlenku pmentanu i 5 g sulfoksyłanu formaldehydowego w 175 ml wody i porcjami mieszaninę 500 g butadienu, 200 g hydroksypropylometakrylanu i 300 g dwuchloroetyleny. Po upływie około 20 godzin otrzymuje się trwałą emulsję o zawartości substancji stałych 25%, która przy wysychaniu na płytce szklanej daje przezroczystą, nie pękającą błonę.

Przykład III. 3000 ml destylowanej wolnej od tlenu wody, 40 g alkilosulfonianu o długim łańcuchu, 1 g III-rzęd. merkaptanu dodecylowego, 200 g kwasu metakrylowego, 450 g butadienu i 350 g hydroksypropylometakrylanu ogrzewa się w autoklawie w atmosferze azotu do 35°C. Następnie dodaje się w 3—4 porcjach kolejno roztwór 5 g pirosiarczyny sodowej w 100 ml wody i 10 g nadsiarczynu sodowego w 100 ml wody. Po upływie około 15 godzin otrzymuje się trwałą emulsję o zawartości substancji stałej 25%.

Przykład IV. Sposób według przykładu I, przy czym zamiast akrylonitrylu dodaje się taką samą ilość styrenu. Otrzymuje się trwałą emulsję o zawartości 33% substancji stałej.

Przykład V. 3000 ml destylowanej wolnej od tlenu wody 40 g alkilosulfonianu, 100 g amidu kwasu metakrylowego, 450 g butadienu, 450 g hydroksypropylometakrylanu i 2 g III-rzęd. merkaptanu dodecylowego miesza się w autoklawie w atmosferze azotu w temperaturze 45°C i dodaje kolejno roztwór 5 g pirosiarczyny sodowej w 50 ml wody i 10 g nadsiarczynu potasowego w 100 ml wody i miesza tak długo, aż powstająca emulsja wykaże 25% zawartości substancji stałej.

Przykład VI. 12 litrów wody wolnej od tlenu, 675 g kwasu oleinowego i 100 g NaOH miesza się w atmosferze azotu i następnie dodaje 3,375 kg

butadienu, 1,35 kg hydroksyetylometakrylanu, 2,025 kg akrylonitrylu i 20 g merkaptanu dodecylo-
wego. Następnie ogrzewa się do 35°C i dodaje ko-
lejno roztwór 13,5 g pirosiarczynu w 375 ml wody
i 67,5 g nadsiarczanu potasowego w 450 ml wody.
Temperatura mieszaniny podwyższa się o 2—5°C.
Gdy zawartość substancji stałej w powstającej
emulsji osiąga 15% podwyższa się temperaturę do
50°C i miesza tak długo, zwykle 10—20 godzin, aż
zawartość substancji stałej wyniesie 33%. Wtedy,
w celu usunięcia śladów butadienu z trwałej emul-
sji, przepuszcza się azot przy mieszaniu w ciągu
kilku godzin. Emulsja posiada pH 8,5—9 i daje po
wyschnięciu na szklanej płytce przezroczystą, nie
pękającą błonę.

Przykład VII. Postępuje się tak jak w przy-
kładzie VI, stosując zamiast hydroksyetylometakry-
lanu taką samą ilość hydroksybutylometakrylanu
i otrzymuje się w ten sposób trwałą 33%-ową emul-
sję.

Przykład VIII. 3000 ml wody wolnej od tle-
nu, 40 g alkilosulfonianu, 1 g III-rzęd. merkaptanu
dodecyłowego, 450 g butadienu, 350 g hydroksypro-
pyloakrylanu i 200 g nitrylu kwasu akrylowego
ogrzewa się do 35°C w autoklawie w atmosferze
azotu i dodaje się kolejno roztwór 5 g pirosiarczy-

nu sodowego w 100 ml wody i 10 g nadsiarczanu
potasowego w 100 ml wody. Po zapoczątkowaniu
reakcji następuje nieznaczny wzrost temperatury,
a po około 15 godzinach otrzymuje się trwałą emul-
sję o zawartości 25% substancji stałej, którą przez
kilkugodzinne przepuszczanie azotu lub powietrza
uwalnia się od śladów butadienu.

Przykład IX. Postępuje się tak, jak w przy-
kładzie VIII, stosując zamiast hydroksypropylo-
akrylanu hydroksyetyloakrylan i otrzymuje się
wtedy również trwałą 25% emulsję.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wodnych emulsji hydrofilo-
wych kopolimerów, **znamienny tym**, że kopolime-
ryzuje się w wodnej emulsji alifatyczny sprzężo-
ny dien o 4—6 atomach węgla, w ilości co najwy-
żej 50% w przeliczeniu na ogólną ilość monomerów,
z monoestrem hydroksyalkilowym kwasu akrylo-
wego i/albo metakrylowego o 2—4 atomach węgla
w łańcuchu hydroksyalkilowym w ilości co naj-
mniej 20%, a korzystnie 25—40% w przeliczeniu na
ogólną ilość monomerów, ewentualnie w obecności
związku winylowego kopolimeryzującego z powyż-
szymi monomerami.

