

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

101192

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.05.75 (P. 180842)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1979



Int. Cl.² C08F 2/22
C08F 220/00

Twórcy wynalazku: Jan Biały, Irena Penczek, Nikuca Kopytowska, Adela Krysztosiak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych o własnościach samosieciujących

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych o własnościach samosieciujących do powlekania materiałów o strukturze porowatej.

Znane są wodne dyspersje kopolimerów akrylowych stosowane do otrzymywania powłok ochronnych i/lub dekoracyjnych na skórze naturalnej, sztucznej, materiałach tekstylnych, a także tynku, betonu, papieru i drewna. Dyspersje te otrzymywane są przez kopolimeryzację przeważnie kilku monomerów winylowych, przy czym proces prowadzi się w środowisku wodnym przy zastosowaniu układów redoks jako inicjatorów oraz emulgatorów i stabilizatorów dyspersji.

Znane sposoby wytwarzania tych dyspersji przewidują jednorazowe dozowanie fazy wodnej i węglowodorowej lub też jednorazowe dozowanie fazy wodnej przy ciągłym dozowaniu emulsji wodnej węglowodorowej i/lub samych węglowodorów. Znany jest również sposób wytwarzania dyspersji kopolimerów akrylowych metodą dwustopniową opisany w patencie PRL nr 72255.

Chociaż dotychczasowe rozwiązania tego procesu prowadzą do otrzymania wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych jednak ich jakość jest na obecnym etapie wymagań odbiorców niewystarczająca.

Znane dyspersje nie spełniają jednocześnie takich wymagań jak — dobra przyczepność błony do powlekanego podłoża, odpowiednia elastyczność

2

i odporność na ścieranie w szerokim zakresie wilgotności i temperatury, odpowiednia przepuszczalność pary wodnej, nietoksyczność dla organizmu ludzkiego, dobrą tolerancję z pigmentami, odporność na rozpuszczalniki organiczne, a ponadto sama dyspersja musi charakteryzować się wysoką stabilnością w warunkach długotrwałego magazynowania.

Nieoczekiwanie okazało się, że stabilne w czasie wielomiesięcznego magazynowania wodne dyspersje kopolimerów akrylowych o własnościach samosieciujących dające powłoki odznaczające się dobrą przyczepnością do skóry, papieru, tynku, betonu i drewna; wysoką elastycznością i odpornością na ścieranie, dobrym znoszeniem się z pigmentami przy jednoczesnej odporności na rozpuszczalniki organiczne i o ściśle określonej porowatości, uzyskuje się przez kopolimeryzację dwustopniową mieszaniny odpowiednio dobranych monomerów takich jak: akrylonitrylu, estrów kwasu akrylowego i/lub metakrylowego, alkoholi alifatycznych, zawierających w cząsteczce 2—6 atomów węgla, kwasu akrylowego lub metakrylowego oraz akryloamidu i/lub metakrylamidu przy prowadzeniu tego procesu w temperaturze 30—65°C w środowisku wodnym z zastosowaniem emulgatorów jonowych i/lub niejonowych wobec układu redoks, a także związku buforowego.

Opracowany według niniejszego wynalazku sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów

akrylowych o własnościach samosieciujących realizuje się w dwóch stopniach.

W pierwszym stopniu polimeryzacji wprowadza się do całkowitej fazy wodnej, zawierającej emulgator, którym może być, na przykład, sól sodowa siarczanowego adduktu tlenku etylenu i alkoholu alifatycznego, zawierającego w cząsteczce od 6—8 atomów węgla, bufora, stabilizującego w procesie pH w granicach 5,6—5,1, inicjatora, na przykład, nadsiarczanu amonu i reduktora, na przykład pirosiarczyny sodu.

Część monomerów i część inicjatora waha się od 15—30% od ogólnej ilości przewidzianej recepturą. Pierwszy stopień kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze 30—60°C przez 1—2 godziny. W drugim stopniu dozuje się w sposób ciągły przez co najmniej 2—5 godz. pozostałą część monomerów z jednoczesnym uzupełnianiem co najmniej w 3—6 porcjach w równych odstępach czasu inicjatora przy czym temperatura może wahać się od 30—65°C. Taki sposób prowadzenia procesu pozwala na skuteczne odprowadzenie ciepła powstającego w wyniku kopolimeryzacji, zapobiega inwersji faz i sprzyja powstawaniu kopolimeru o wymaganej budowie i całkowitemu przereagowaniu wprowadzonych do reaktora monomerów.

Zastosowanie w procesie kilku monomerów warunkuje pożądane własności powłoki otrzymanej z dyspersji.

Akrylonitryl nadaje powłokom odpowiednią twardość i wytrzymałość na rozerwanie, a jego ilość w kopolimerze może wahać się od 5—30%. Estry kwasu akrylowego i/lub metakrylowego alkoholi alifatycznych zawierających w cząsteczce od 2 do 6 atomów węgla, a więc akrylany etylu, butylu, propylu, amylu, heksylu powodują, że błona odznacza się elastycznością i mogą być one stosowane indywidualnie lub w mieszaninie, przy czym ich ogólna ilość w składzie kopolimeru waha się od 30—85%, a najkorzystniej od 40—75%.

Wprowadzenie kwasów alkenokarboksylowych, a w szczególności akrylowego i/lub metakrylowego w ilościach od 1,5—20% ułatwiają proces formowania błony.

Dodatek monomerów sieciujących, a w szczególności metakrylamidu i/lub akrylamidu w ilości od 0,5—8% warunkuje m.in. otrzymanie błony odpornej na działanie rozpuszczalników.

Poprzez zastosowanie wynalazku otrzymuje się dyspersje o żądanej wielkości cząsteczek w granicach 0,15—0,3 mm pokrytymi cząsteczkami emulgatora w stopniu zabezpieczającym mechaniczną i fizyko-chemiczną stabilność dyspersji w procesie sporządzania farb o wysokiej zawartości suchej masy w granicach od 35—45% i o wymaganej dla dalszego przetwórstwa lepkości.

W końcowym stadium procesu otrzymane dyspersje poddaje się odgazowaniu lotnych substancji węglowodorowych, na przykład zanieczyszczeń monomerów, produktów ich ewentualnego utlenienia, a następnie zadaje amoniakiem do pH w granicach 5—6.

Poniższe przykłady ilustrują sposób otrzymywania dyspersji według wynalazku.

Przykład 1: W 48 l wody destylowanej lub demineralizowanej o twardości 0,2°N i utlenialności 0,4 mg O₂/l rozpuszcza się 1,62 kg octanu sodu i 0,25 kg kwasu octowego lodowatego oraz 3 kg soli sodowej siarczanowego adduktu tlenku etylenu i alkoholu laurylowego. W 26 l wody destylowanej rozpuszcza się 0,2 kg nadsiarczanu amonowego i 0,2 kg pirosiarczyny sodu.

Fazę wodną oraz 7 l mieszaniny inicjatora i reduktora wlewa się do emaliowanego reaktora termostatowanego z mieszadłem.

Oddzielnie przygotowuje się mieszaninę monomerów składającą się z 40 kg akrylanu butylu, 10 kg metakrylanu etylu, 15 kg akrylonitrylu oraz 7,5 kg kwasu metakrylowego. Ponadto w 50 l wody destylowanej rozpuszcza się 2,0 kg metakrylamidu i 0,5 kg akrylamidu.

Do fazy wodnej dodaje się 18 kg mieszaniny monomerów oraz 11 l roztworu metakrylamidu i akrylamidu, podgrzewa do temp. 60±2°C i prowadzi proces polimeryzacji w czasie 1 godz., po czym rozpoczyna się dozowanie pozostałej ilości monomerów dodając jednocześnie 5 l mieszaniny inicjatora i reduktora, po czym polimeryzację prowadzi się jeszcze przez 2 godziny w temp. 60±5°C.

Zawartość reaktora odgazowuje się pod próżnią 160—200 mm Hg przez 10 minut a następnie schładza do temperatury 20—25°C.

Dyspersja zawiera 36% suchej substancji, pH 5,1 oraz lepkość 12 sek według kubka Forda Ø4 mm.

Dla ustalenia pH=5,5 do dyspersji dodaje się 1,5 l wodnego roztworu amoniaku.

Przykład 2. W 48 l wody destylowanej lub demineralizowanej o twardości 0,2°N i utlenialności 0,4 mg O₂/l rozpuszcza się 1,62 kg octanu sodu i 0,25 kg kwasu octowego lodowatego oraz 2 kg 100% sól sodowa tlenku etylenu i sulfonowanego alkoholu kwasu tłuszczowego. W 26 l wody destylowanej rozpuszcza się 0,2 kg nadsiarczanu amonowego i 0,2 kg dwutlenku sodu.

Fazę wodną oraz 7 l mieszaniny inicjatora i reduktora wlewa się do emaliowanego reaktora termostatowanego z mieszadłem.

Oddzielnie przygotowaną mieszaninę monomerów składającą się z 42,0 kg akrylanu butylu, 15 kg metakrylanu metylu, 10 kg akrylonitrylu oraz 8,0 kg metakrylowego.

Ponadto w 42 l wody destylowanej rozpuszcza się 2,0 kg metakrylamidu.

Do fazy wodnej dodaje się 20 kg mieszaniny monomerów oraz 12 l roztworu metakrylamidu i podgrzewa do 60±2°C, a następnie prowadzi proces polimeryzacji przez 1 godzinę, po czym rozpoczyna się dozowanie pozostałej ilości monomerów i mieszaniny inicjatora z reduktorem, przy ciągłym mieszaniu.

Monomery dozuje się przez 3 godziny, dodając w godzinę 5 l mieszaniny inicjatora i reduktora, po czym polimeryzację kontynuuje się przez 2 godz.

Zawartość reaktora odgazowuje się pod próżnią 160—200 mm Hg w ciągu 10 minut i schładza się do temperatury 25°C.

5

Dyspersja zawiera 41% suchej substancji, pH 5,1 oraz lepkość 12,5 sek według kubka Forda Φ 4 mm.

Dla ustalenia pH=5,5, do dyspersji dodaje się 1,8 l roztworu wodnego amoniaku.

Błona otrzymywana z dyspersji przez odparowanie wody posiada następującą charakterystykę:

- wytrzymałość na rozciąganie 38 kg/cm²
- wydłużenie maksymalne 400%
- wydłużenie nietrwałe 6%
- nie rozpuszcza się w toluenie, benzenie, terpen-
tynie
- przepuszczalność pary wodnej 350 mg/10 cm²/
/24 godz.
- przepuszczalność powietrza 0,26 m³/m²/godz.
- sorpcja/desorpcja % 1,9/1,8

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych o własnościach samosieciujących do powlekania materiałów o strukturze poro-

6

watej, **znamienny tym**, że proces kopolimeryzacji prowadzi się dwustopniowo w układzie redoks, przy czym proces prowadzi się w pierwszym stopniu w temperaturze $60 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 1—1,5 godz.

- 5 wykorzystując od 15—30% inicjatora i reduktora oraz 15—30% mieszaniny monomerów, składającej się z akrylonitrylu 5—30%, estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego, alkoholi alifatycznych, zawierających w cząsteczce 2—6 atomów węgla —
- 10 a w szczególności akrylanu butylu w ilości 30—80% kwasów alkenokarboksylowych, a w szczególności kwasu akrylowego i/lub metakrylowego w ilości 1,5—20%, a także monomerów sieciujących, a w szczególności metakrylamidu i/lub akrylamidu
- 15 w ilości 0,5—8%, tworzących w całkowitej ilości fazy wodnej, zawierającej emulgatory jonowe i/lub niejonowe stabilną dyspersję kopolimeru, a w drugim stopniu w temperaturze $60 \pm 5^\circ\text{C}$ przez 2—5 godzin w obecności bufora stabilizującego pH dys-
- 20 persji, dozując w sposób ciągły, pozostałą ilość inicjatora i reduktora, co najmniej w 3—6 równych porcjach.

ERRATA

łam 4, wiersz 49.

jest: 8,0 kg metakrylowego.

powinno być: 8,0 kg kwasu metakrylowego.