

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 012

(21) PV 10012-87.W
(22) Přihlášeno 29 12 87

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 12 02 91

(11)

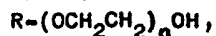
(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 33/06

(75) Autor vynálezu MOTLÍK KAREL ing.; SOKOLOV,
PAŘÍZEK RUDOLF ing.; PARDUBICE,
VAŠKO PAVEL ing.; SOKOLOV

(54) Vodné disperze na bázi homopolymerů
kyseliny akrylové a/nebo methakrylové
a jejich kopolymerů

(57) Vodné disperze na bázi homopolymerů
esterů kyseliny akrylové a/nebo metha-
krylové a jejich kopolymerů stabilizova-
né proti koagulaci zamrznutím, které vzta-
ženo na hmotnost sušiny obsahují 0,5 až
5 % hmot. polyglykolátů obecného vzorce



kde R je alkylfenyl nebo alkyl o počtu
uhlíků 7 až 30 nebo zbytek esteru vyšší
mastné kyseliny o počtu uhlíků 7 až 30
a vícefunkčního alkoholu a n nabývá hod-
not 2 až 60 a 0,2 až 5 % hmot. kyseliny
polyakrylové o střední molekulové hmot-
nosti 1 000 až 20 000; s výhodou 5 000
až 10 000 nebo jejich ve vodě rozpustných
solí.

Vynález se týká stabilizace vodných disperzí akrylátových kopolymerů proti zamrznutí, které způsobuje u nestabilizované disperze koagulaci polymerních částic, a tím její znehodnocení. Běžně se vyrábějí disperze, které se zamrznutím znehodnotí nebo které snášejí jen mírný pokles teploty pod bod mrazu. Doprava a manipulace s disperzemi se provádějí tak, aby teplota disperze neklesla pod bezpečnou mez. Při dopravě vodných disperzí polymerů do oblastí s dlouhotrvajícími a silnými mrazy je ale stabilizace disperzí proti účinkům mrazu naprosto nutná.

Dosud používané stabilizátory - technicky vyráběné neionogenní emulgátory typu alkylarylglykoléterů, polyglykoléterů vyšších mastných alkoholů nebo polyglykoléterů vyšších mastných kyselin esterifikovaných vícefunkčními alkoholy, jsou sice dostatečně účinné, ale mají tu nevýhodu, že po přidání do disperze v množství potřebném ke stabilizaci proti zamrznutí, způsobují změnu vlastností filmu kopolymeru, vznikajícího po zasmrznutí disperze. Filmy takto stabilizovaných disperzí jsou podstatně měkčí, lepivější a mají vyšší průtažnost než filmy původních, nestabilizovaných disperzí.

U disperzí síťujících kopolymerů je vliv stabilizátoru na vlastnosti filmu ještě výraznější. Stabilizátory brzdí průběh síťování kopolymeru, film disperze nemůže zesíťovat dokonale a nemá potom ani požadované vlastnosti, jako například odolnost vůči organickým rozpouštědlům; odolnost proti působení vody; stálost tvaru za vyšších teplot a podobně.

Předmětem vynálezu, který odstraňuje uváděné nevýhody, jsou akrylové a/nebo methakrylové a jejich kopolymerů stabilizované proti koagulaci zamrznutím, vyznačující se tím, že vztaženo na hmotnost sušiny obsahují 0,5 až 5 % hmot. polyglykoléterů obecného vzorce $R-(OCH_2CH_2)_nOH$ kde R je alkylfenyl nebo alkyl o počtu uhlíků 7 až 30 nebo zbytek esteru vyšší mastné kyseliny o počtu uhlíků 7 až 30 a vícefunkčního alkoholu a n nabývá hodnot 2 až 60 a 0,2 až 5 % hmot. kyseliny polyakrylové o střední molekulové hmotnosti 1 000 až 20 000; s výhodou 5 000 až 10 000 nebo jejich ve vodě rozpustných solí. Vzájemný poměr jednotlivých složek lze volit tak, že se konečné vlastnosti filmu disperze stabilizované proti mrazu významně neliší od vlastností filmu disperze původní. Schopnost polymeru síťovat zůstává zachována.

Stabilizace podle vynálezu bere v úvahu nejméně 2 složky, z nichž jedna může být již přítomna v nestabilizované disperzi.

Jedna složka způsobuje změkčení, vyšší lepivost a průtažnost filmu. Touto složkou může být například dnes běžně používaný stabilizátor - nonylfenylpolyglykoléter.

Druhá složka je tvořena polyakrylovou kyselinou nebo její ve vodě rozpustnou solí, které má také stabilizační účinek, ale na vlastnosti filmu disperze má právě opačný vliv, než stabilizátor tvořící první složku. Způsobuje zvýšení tvrdosti, snížení lepivosti a průtažnosti filmu a katalyzuje síťování běžných typů termoreaktivních akrylátových kopolymerů připravených například s použitím N-methylolakrylamidu nebo N-alkoxymethylakrylamidů i obdobných derivátů methakrylamidu a akrylátů nebo methakrylátů vícefunkčních alkoholů, jako síťujících komonomerů.

Pro stabilizaci určité akrylátové kopolymerní disperze se podle vynálezu zvolí poměr obou složek stabilizátoru tak, aby se po stabilizaci důležité vlastnosti filmu stabilizované disperze proti disperzi původní lišily jen nevýznamně. Dále uvedené příklady použití jsou voleny tak, aby názorně ukázaly vliv změny poměru obou složek ve stabilizátoru na vlastnosti filmu termoreaktivní disperze.

Příklady použití:

Příklad 1

Styren-butylakrylátová disperze se síťujícím komonomerem N-isobutoxymethylmethakrylamidem; obsahující kyselinu p-toluensulfonovou jako katalyzátor síťování zcela zkoaguluje, je-li ochlazená pod $-5^{\circ}C$. Požaduje se, aby stabilizovaná disperze snesla alespoň

5 zmrazovacích cyklů na teplotu -20°C a přitom si zachovala odolnost filmu vůči organickým rozpouštědlům a průtažnost zesíťovaného filmu při přetržení na přibližně stejné úrovni, jakou měla původní disperze.

Připraví se směsný stabilizátor složený z

- 1,6 hmotnostních dílů 20x ethoxilovaného nonylfenolu;
- 2 hmotnostních dílů vodného roztoku kyseliny polyakrylové o střední molekulové hmotnosti 6 400 a koncentraci 48 % hmot.;
- 1 hmotnostního dílu ethanolu a
- 1 hmotnostního dílu ethylenglykolu.

Takto připravený stabilizátor se vmíchá do 94,4 hmotnostních dílů disperze výše uvedeného složení; obsahující 45 % hmot. sušiny.

Vzniklá směs - stabilizovaná disperze - byla podrobena pěti zmrazovacím cyklům za teploty -22 až -26°C . Po jejich absolvování byl obsah koagulátu, zachyceného na síti o velikosti oka $0,16$ mm pouze $0,0062$ % hmot.

Příklad 2

Disperze použitá ke stabilizaci v příkladu 1 se v množství 94 hmotnostních dílů smísí se stabilizátorem následujícího složení:

- 1,6 hmotnostních dílů 20x ethoxilovaného nonylfenolu;
- 3 hmotnostních dílů vodného roztoku kyseliny polyakrylové, blíže specifikované v příkladu 1;
- 0,9 hmotnostních dílů ethanolu a
- 0,5 hmotnostních dílů ethylenglykolu.

Stabilizovaná disperze byla podrobena pěti zmrazovacím cyklům za teploty -22 až -26°C . Po provedeném testu obsahovala $0,058$ % hmot. koagulátu, zachyceného na síti $0,16$ mm.

Porovnání vlastností filmů původní disperze a stabilizovaných disperzí po jejich zesíťování desetiminutovým zahřátím na teplotu 140°C , umožňuje tabulka 1. Mírou odolnosti filmu proti chlorovaným rozpouštědlům je zkouška botnání v trichloethylen; hodnocené přírůstkem hmotnosti filmu po jeho 24 hodinové expozici v rozpouštědle; vyjádřeném v % hmot. Mechanické vlastnosti jsou charakterizovány mezi průtažností filmu při přetržení zkušebního tělíska vyjádřenou v % délky.

Tabulka č. 1 : Vlastnosti filmů původní a mrazuvzdorné disperze

P a r a m e t r	D i s p e r z e		
	původní	Příklad 1	Příklad 2
Botnavoet	474	520	432
Průtažnost	698	703	675

Příklad 3

Do čistě akrylátové termoreaktivní samosíťující disperze o sušině $40,5$ % hmot., vyrobené za použití tenzidového systému obsahujícího jako jednu ze složek neionogenní polyoxyethylenesorbitanester mastné kyseliny; byly přidány odestupňované přídavky polyakrylové kyseliny o střední molekulové hmotnosti 7 200. Cílem úpravy bylo zvýšit mrazuvzdornost disperze tak, aby vyhověla předepsané zkoušce mrazuvzdornosti a vydržela minimálně 5 zmrazovacích cyklů při -5°C ; aniž by byla negativně ovlivněny její užité vlastnosti.

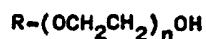
Výsledky jsou zřejmé z tabulky 2.

Tabulka č. 2 : Vliv přídavku polyakrylové kyseliny na užité vlastnosti termoreaktivní samosíťující akrylátové kopolymerní disperze

P a r a m e t r	Rozměr	Přídavek polyakrylové kyseliny % hmot.			
		0	0,25	0,5	1,0
Disperze					
Sušina	% hmot.	40,5	40,5	40,5	40,5
pH	-	3,86	3,76	3,64	3,43
Konzistence (Ford č. 2)	s	11,1	11,2	11,1	11,4
Mrazuvzdornost	počet cyklů				
při - 5 °C		0	5	5	5
při - 10 °C		0	0	0	1
Povrchové napětí	mN/m	44,6	44,1	45,6	45,5
Film					
Nasákavost vodou po	% hmot.				
1 hodině		3,8	4,9	7,0	5,0
24 hodinách		14,6	17,4	22,1	19,1
Pevnost v tahu	MPa	2,28	1,73	2,84	2,48
Průtažnost	%	1015	955	1210	1205

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vodné disperze na bázi homopolymerů esterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a jejich kopolymerů stabilizované proti koagulaci zarznutím; vyznačující se tím, že vztaženo na hmotnost sušiny obsahují 0,5 až 5 % hmot. polyglykoléterů obecného vzorce



kde R je alkylfenyl nebo alkyl o počtu uhlíků 7 až 30 nebo zbytek esteru vyšší mastné kyseliny o počtu uhlíků 7 až 30 a vícefunkčního alkoholu a n nabývá hodnot 2 až 60 a 0,2 až 5 % hmot. kyseliny polyakrylové o střední molekulové hmotnosti 1 000 až 20 000, a výhodou 5 000 až 10 000 nebo jejich ve vodě rozpustných solí.