



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219801
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 31 12 81
(21) (PV 10028-81)

(51) Int Cl.³
C 07 C 57/07
C 07 D 3/80

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 10 85

[75]

Autor vynálezu JURAČKA FRANTIŠEK ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob odstraňování zbytkových množství akrylových monomerů

1

2

Způsob odstraňování zbytkových množství akrylových monomerů z akrylátových nebo akrylové monomery obsahujících vodných disperzí. Nejprve se pH disperze upraví na hodnotu 6,0 až 7,5 vodným roztokem hydroxidu sodného, draselného, amonného nebo sekundárního aminu. Při teplotě 20 až 70 °C se takto upravená disperze rozmíchá se sekundárním aminem, případně jeho vodným roztokem, v ekvivalentním množství k obsahu volných akrylových monomerů v disperzi za případné přítomnosti kyseliny octové. Pak se disperze při uvedených teplotách ponechá reagovat minimálně 24 hodin. Jako sekundární aminy se použijí látky ze skupiny zahrnující morfolin, dietanolamin a piperidin.

Vynález se týká způsobu odstraňování zbytkových množství akrylových monomerů z akrylátových nebo akrylové monomery obsahujících vodných disperzí. Odstraněním těchto monomerů se docílí lepší zpracovatelnosti těchto disperzí a ve značné míře se zlepší jejich ekologické vlastnosti.

Disperze akrylových, nebo metakrylových sloučenin, připravované emulzní kopolymerací monomerů řady akrylové a metakrylové, jako jsou estery, nitrily, amidy nebo kyseliny akrylové a metakrylové, případně s jinými monomery, například vinylacetátem, styrenem apod., slouží jako meziprodukt pro přípravu nátěrových hmot, lepidel nebo tmelů. Přesto, že kopolymerační reakce probíhá velmi rychle do vysoké konverze, obsahují získané disperze určitá množství — menší než 1 % hmoty vztaženo na hmotu použitých monomerů — volných, nezreagovaných monomerů.

Tyto volné monomery jsou pak v dalším zpracování akrylátových disperzí zdrojem obtíží. Odpařováním zamořují pracovní prostředí svým typickým a charakteristickým zápachem, znemožňují alergickým osobám práci a mohou být také příčinou újmy na zdraví [J. Sokal aj. *Pracovní lékařství* 29, 1977, 157; M. Kuželová, *Pracovní lékařství* 33, 1981, 95]. Z těchto důvodů je snaha minimalizovat množství zbytkových monomerů v akrylátových disperzích. Toho lze dosáhnout buď provedením konverze monomerů v kopolymeračním procesu až do 100 procent, což je zpravidla velmi náročné na čas a energii, anebo chemickou reakcí, především zbytkových akrylových monomerů na nasycené, netěkavé a tedy nepáchnoucí sloučeniny.

Je řada reakcí, které lze uplatnit ku změně dvojně vazby akrylátu ve vazbu jednoduchou, čímž by vznikla ze sloučeniny akrylátová, těkavá a typicky páchnoucí, sloučenina nasycená, netěkavá a tedy nepáchnoucí. Jsou to například reakce α , β -nenasycených vazeb s ozonem, siřičitany, halogeny a halogenvodíky, nukleofilní adice dodekanthiolu, katalytická hydrogenace a také reakce s aminy. Většina těchto možných reakcí brání v jejich praktické aplikaci technické, nebo ekonomické příčiny.

Reakce primárních a sekundárních aminů s α , β -nenasycenými vazbami je už dlouho známa [J. H. Ford aj., *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1974, 844; F. C. Whitmore aj., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944 725]. Teprve v poslední době se objevilo použití primárních aminů k tomuto účelu, k likvidaci zbytkových monomerů v akrylových disperzích, působením etanolaminu [Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 151 015 (1980); C. A. 94-16-122 266c].

Pro likvidaci zbytkových monomerů v akrylátových disperzích je výhodné používat

aminy o vysoké teplotě varu, nepáchnoucí a nevytvářející nepříznivé podmínky pro další zpracování nebo použití upravené disperze. Reakcí primárních, ale i sekundárních aminů s estery kyseliny akrylové vznikají snadno estery β -alkylaminopropionové kyseliny, resp. β -dialkylaminopropionové kyseliny, nebo β , β' -alkyliminodipropionové estery [Methode der org. Chem., 11/1, 277].

Výše uvedené nevýhody odstraňuje vynález, jehož předmětem je způsob odstraňování zbytkových množství akrylových monomerů z akrylátových nebo akrylové monomery obsahujících vodných disperzí. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se nejprve pH této disperze upraví 10- až 55% vodným roztokem hydroxidu sodného, draselného, amonného nebo sekundárního aminu na hodnotu 6,0 až 7,5; potom se takto upravená disperze rozmíchá při teplotě 20 až 70 °C se sekundárním aminem, případně jeho 10- až 55% vodným roztokem, v ekvivalentním množství k obsahu volných akrylových monomerů v disperzi, popřípadě za přítomnosti katalyticky působící kyseliny octové v množství až 20 % hmotnostních vztaženo na množství sekundárního aminu, načež se disperze při uvedených teplotách ponechá reagovat minimálně 12 hodin. Jako sekundární aminy se použijí látky ze skupiny zahrnující morfolin, dietanolamin a piperidin.

Použití sekundárních aminů má proti použití etanolaminu a dalším primárním aminům výhodu především ve výrazně vyšší reaktivitě, dále rozšiřuje možnost výběru vhodného reakčního činidla pro odstranění zbytkových množství nezreagovaných monomerů v akrylátových disperzích s ohledem na ovlivnění konečných vlastností disperze nebo vlastností filmu kopolymeru, například stabilita vůči mechanickému nebo tepelnému namáhání, odolnost vůči nízkým teplotám, adheze, koheze, navlhavost apod.

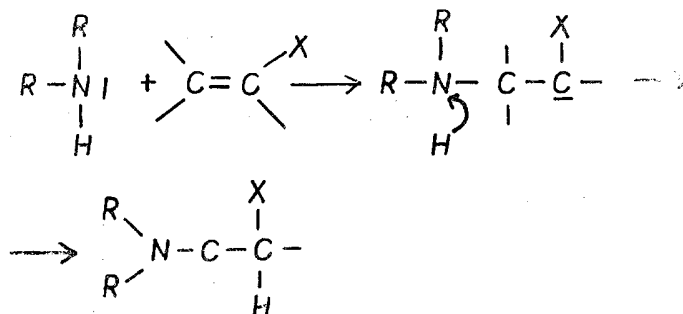
Ukázalo se také jako výhodné v některých případech, kombinovat jednotlivě sekundární aminy, například neutralizovat do pH cca 7,0 dietanolaminem a pak přidávání ekvivalentního množství na volné akrylové monomery morfolinu nebo piperidinu, případně pak přidávání dalšího množství dietanolaminu.

Pro likvidaci zbytkových množství akrylových monomerů v akrylátových disperzích podle vynálezu, je vhodné použít sekundární amin s dostatečně vysokou teplotou varu, který neovlivní výrazně vlastnosti disperze nebo filmu kopolymeru po odpaření vody z disperze, nebo který navíc dodá disperzi, nebo výrobku z disperze žádané vlastnosti nebo je alespoň zvýší. Takovými sekundárními aminy jsou podle tohoto vynálezu:

	M. hm.	t. v. °C	sp. hm.
morfolin	87,12	128	0,9994
dietanolamin	105,14	270	1,0966
piperidin	85,15	106,3	0,8606

Akrylátové disperze připravené s použitím redoxního iniciačního systému $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ mají po ukončení polymerace kyselou reakci, kolem $\text{pH} = 2,5$ až $3,0$; nebo! vznikají rozpadem iniciátorů kyselých sí-

rany. Protože tyto kyselé sloučeniny by vytvořily se sekundárním aminem sloučeninu amoniovou, neschopnou nukleofilní adice na dvojnou vazbu



je nutno před aplikací sekundárního aminu upravit pH disperze roztokem hydroxidu sodného, draselného nebo amonného na hodnotu kolem $7,0$; nebo je možné s výhodou k neutralizaci kyselých součástí disperze využít nadbytku aminu, což může mít pro disperzi další výhodné důsledky.

Při aplikaci sekundárního aminu při likvidaci zbytkových množství akrylových monomerů lze postupovat dvojím způsobem. Podle obsahu volných zbytkových monomerů v neutralizované disperzi na pH 6 až 7 se přidá ekvivalentní množství sekundárního aminu, nebo směsi aminů, případně malý přebytek a disperze se dokonale promíchá při normální nebo zvýšené teplotě a pak ponechá v klidu 12 až 24 hodin, kdy už prakticky veškeré monomery zreagovaly s aminy na netěkavý a tedy nepáchnoucí ester dialkylaminopropionové kyseliny. Nebo se k disperzi kyselé o pH 2,5 až 3,0 přidá potřebné množství aminu jak k neutralizaci, tak i k reakci s volnými zbytkovými monomery, případně i vyšší množství, například dietanolaminu, který je netěkavý, ale sníží teplotu tuhnutí vodné fáze disperze, nebo změni morfologii krystalů ledu natolik, že se zvýší odolnost disperze vůči mrazu.

Aminy, nebo jejich směsi lze ovšem aplikovat buď samotné, nebo podle potřeby vodné roztoky vhodné koncentrace. Substituce alkylskupin α nebo β uhlíku akrylových sloučenin (CH_3 - v metakrylátech) má výrazný retardující účinek pro reakci sekundárních aminů — zřejmě vlivem elektronu uvolňujících vlivů — takže je vhodné při likvidaci takových zbytkových monomerů použít zvýšené teploty, případně malých množství kyseliny octové jako katalyzátoru.

Dále jsou uvedeny příklady provedení po-

dle vynálezu, které však jeho rozsah nikterak neomezuji.

Příklad 1

950 g vodné disperze kopolymeru butylakrylátu, etylakrylátu a kyseliny akrylové mělo po ukončení kopolymerace sušinu 62,5 procenta hmot. a pH 2,95. Pozvolným přikapem 10% vodného roztoku NaOH bylo upraveno pH disperze na hodnotu 6,8. Obsah volných monomerů byl podle plynové chromatografie: butylakrylát 0,45 % hmot., etylakrylát 0,18 % hmot., kyselina akrylová nebyla v disperzi nalezena. Za míchání byly k disperzi při teplotě 32°C přikapány zvolna 4 g morfolinu a disperze ponechána po rozmíchání v klidu do druhého dne. Po 15 hodinách bylo ve vzorcích disperze nalezeno 0,01 % hmot. butylakrylátu a žádný volný etylakrylát ani kyselina akrylová.

Příklad 2

1200 g vodné disperze kopolymeru 2-ethylhexylakrylátu, butylakrylátu, etylakrylátu, akrylonitrilu a kyseliny akrylové po kopolymeraci mělo pH 3,1; sušinu 55,2 % hmot. a obsah zbytkových monomerů po 3 hodinách po ukončení emulzní polymerace: butylakrylát 0,22 % hmot., etylakrylát 0,12 % hmot., 2-ethylhexylakrylát 0,32 hmot. a 0,0 % hmot. kyseliny akrylové. Po úpravě pH disperze 12% roztokem hydroxidu amonného na hodnotu 6,2 byla disperze míchána při teplotě 28°C 2 hodiny po přikapu 6,5 g piperidinu a pak byla ponechána při teplotě místnosti 22°C v klidu 16 hodin. Ve vzorku disperze pak bylo nalezeno plynovou chromatografií:

0,015 % hmot. (vztaženo na hmotu disperze) 2-etylhexylakrylátu, stopy butylakrylátu. Ostatní použité monomery: etylakrylát, akrylonitril a kyselina akrylová nebyly v disperzi již zjištěny.

Příklad 3

980 g vodné disperze kopolymeru butylakrylátu, etylakrylátu, kyseliny akrylové a akrylonitrilu o sušině 59,5 % hmot. a pH 2,85 obsahovalo po 15 hodinách po ukončení emulzní kopolymerace (vztaženo na hmotu disperze): 0,42 % hmot. butylakrylátu; 0,12 % hmot. etylakrylátu a žádný volný akrylonitril a kyselinu akrylovou. K míchané disperzi bylo při teplotě 45 °C přidáno 11 g dietanolaminu ve 12 g vody a 2 g ledové kyseliny octové a disperze míchána při této teplotě ještě 2 hodiny. Pak byla disperze ponechána v klidu 24 hodiny. Ve vzorku disperze bylo nalezeno plynovou chromatografií 0,02 % hmot. butylakrylátu a stopy etylakrylátu. Disperze měla pH 7,4 a nevykazovala změny po dvou cyklech střídání teploty -10 °C a 20 °C.

Příklad 4

1100 g vodné disperze kopolymeru 2-etylhexylakrylátu, metylmetakrylátu, akrylonitrilu a kyseliny metakrylové s obsahem 55,5 procenta hmot. sušiny a pH 2,8 obsahovalo po 12 hodinách po ukončení emulzní kopolymerace 0,62 % hmot. 2-etylhexylakrylátu; 0,19 % hmot. metylakrylátu, stopy akrylonitrilu a 0,1 % hmot. kyseliny metakrylové (vztaženo na hmotu disperze). Po úpravě pH příkapiem 55% roztoku dietanolaminu na hodnotu 6,8 byla přikapávána při teplotě 60 °C směs 3,4 g morfolinu a 3,4 g piperidinu. Disperze byla ještě dále míchána při této teplotě 2 hodiny. Po ochlazení disperze

na 20 °C bylo po 24 hodinách nalezeno ve vzorku disperze plynovou chromatografií jen 0,03 % hmot. 2-etylhexylakrylátu a stopy metylmetakrylátu. pH disperze bylo 7,65 a její viskozita se zvýšila z původních 80 až 90 mPa.s před úpravou aminy na 130 až 150 mPa.s po úpravě.

Příklad 5

880 g vodné disperze kopolymeru vinylacetátu, butylakrylátu a kyseliny metakrylové obsahovalo bezprostředně po ukončení emulzní kopolymerace 0,24 % hmot. butylakrylátu a 0,1 % hmot. kyseliny metakrylové, vztaženo na hmotu disperze. Při teplotě 45 °C bylo pH disperze upraveno na hodnotu 7,2 příkapiem 33% roztoku dietanolaminu a pak byl za míchání při téže teplotě přidáván 50% roztok morfolinu v množství ekvivalentním volným akrylovým monomerům [2,5 g morfolinu a 2,5 g vody]. Při této teplotě byla disperze míchána ještě 3 hodiny, načež potom byla ponechána v klidu 12 hodin. Disperze obsahuje jen stopové množství volných akrylových monomerů.

Příklad 6

1000 g vodné disperze kopolymeru styrenu, vinylacetátu, 2-etylhexylakrylátu a kyseliny akrylové obsahuje 0,32 % hmot. 2-etylhexylakrylátu, vztaženo na hmotu disperze. Disperze, jejíž hodnota pH byla upravena 12% roztokem NaOH na hodnotu 6,0, byla míchána při teplotě 35 °C po pozvolném příkapi 0,1 g kyseliny octové a roztoku 1,5 gramu morfolinu a 3,0 g vody 2 hodiny. Po 15 hodinovém stání disperze v klidu bylo v disperzi nalezeno 0,05 % hmot. 2-etylhexylakrylátu na hmotu disperze, po 30 hodinách pak byly prokázány plynovou chromatografií jen stopy tohoto monomeru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování zbytkových množství akrylových monomerů z akrylátových nebo akrylové monomery obsahujících vodných disperzí, vyznačující se tím, že se nejprve pH této disperze upraví 10- až 55% vodným roztokem hydroxidu sodného, draselného, amonného nebo sekundárního amínu na hodnotu 6,0 až 7,5, potom se takto upravená disperze rozmíchá při teplotě 20 až 70 °C se sekundárním aminem, případně jeho 10- až 55% vodným roztokem, v ekvi-

valentním množství k obsahu volných akrylových monomerů v disperzi, popřípadě za přítomnosti katalyticky působící kyseliny octové v množství až 20 % hmot. vztaženo na množství sekundárního amínu, načež se disperze při uvedených teplotách ponechá reagovat alespoň 12 hodin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako sekundární aminy se použijí látky ze skupiny zahrnující morfolin, dietanolamin a piperidin.