

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 437

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 33/02
C 09 D 5/02

(21) PV 8873 - 87.E
(22) Přihlášeno 07 12 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(75)
Autor vynálezu

ŠTEPITA MATEJ ing. CSc., OSTRAVA

(54)

Vodné disperze syntetických polymerů
se zvýšenou mrazuvzdorností

(57) Zvýšení mrazuvzdornosti vodných disperzí syntetických polymerů na - 18 °C až na - 35 °C se dosahuje použitím kopolymerů vinylchloridu nebo styrenu a esterů kyseliny akrylové, které v polymerním řetězci obsahují 3 až 20 % hmotnostních kyseliny akrylové anebo kyseliny metakrylové ve formě amoniových solí odvozených od aminů zvolených ze souboru obsahujícího acyklické anebo alicyklické alkylaminy anebo acyklické alkanolaminy a jejich směsi. Vodné disperze polymerů obsahující tyto amoniové soli mají v porovnání s původními disperzemi vyšší viskozitu, vyšší mrazuvzdornost, vyšší odolnost vůči vodě a atmosferickým vlivům, vyšší tažnost a pružnost a sníženou minimální filmotvornou teplotu.

Vynález řeší zvýšení mrazuvzdornosti vodných disperzí syntetických polymerů (dále vodné disperze) obsahujících v polymerním řetězci 3 až 20 % hmotnostních kyseliny akrylové a/nebo kyseliny metakrylové ve formě amoniových solí odvozených od aminů zvolených ze souboru zahrnujícího acyklické a/nebo alicyklické alkylaminy, a/nebo acyklické alkanolaminy, a to jednotlivě nebo ve vzájemné kombinaci.

Vodné disperze syntetických polymerů jsou pro veliký mezifázový povrch termodynamicky nestabilní a jeví sklon ke koagulaci. Mezi důležité vlivy podporující koagulaci patří nízké teploty. Při krystalizaci vody dochází ke koagulaci vodné disperze v důsledku vzájemného stlačování částic a rostoucí koncentrace elektrolytů vně krystalů vymrzající vody. Koagulace je ireverzibilní děj a zkoagulované disperze již nelze použít. Mrazuvzdornost disperzí se částečně zvyšuje zabudováním polárních hydroxilových skupin do polymerního řetězce, které působí v disociovaném stavu, tj. při pH vyšším než 6. Některé polymery - zvláště měkkých typů - podléhají koagulaci snadněji než tvrdé (NADIUS H., KING A. P.: J. Polym. Sci. C 27, 311 (1969). Vyšší odolnost vůči nízkým teplotám lze získat i použitím silně hydrofilních emulgátorů (DE - PS 1 218 155 - 1961), nebo přidáním různých ve vodě rozpustných látek snižujících teplotu zmrznutí vodné fáze, jako jsou metanol, glykoly, různé povrchově aktivní látky apod. (ŠIROKOVA G. A. aj.: Ž. prikl. chimii 32 (12) 2683 (1970); JEVSEJEVOVA J. J. aj.: Kolloid. Ž. 32 (6), (1970). Ve všech případech se jedná o dosažení mrazuvzdornosti kolem 0 °C. Nevýhodou uvedených způsobů jsou změněné vlastnosti filmů vytvořených z vodných disperzí polymerů, např. vyšší nasákavost, menší mechanické pevnosti a zakalení filmu. Proto se dodnes většina vodných polymerů disperzí skladuje, přepravuje a manipuluje při teplotách vyšších než 15 °C. Zpracování disperzí polymerů je potom možné pouze nad touto teplotou a ještě v závislosti na minimální filmotvorné teplotě (MFT).

Předmětem vynálezu jsou vodné disperze syntetických polymerů, které obsahují v řetězci 3 až 20 % hmotnostních kyseliny akrylové a/nebo kyseliny metakrylové ve formě amoniových solí odvozených od aminů zvolených ze souboru zahrnujícího acyklické a/nebo alicyklické alkylaminy a/nebo acyklické alkanolaminy, a to jednotlivě nebo ve vzájemné kombinaci. Bylo experimentálně prokázáno, že sterické uspořádání jednotlivých komonomerů, zejména alternujících kopolymerů, dává stabilní soli (hydroxyalkylsubstituované soli) polymerů pouze při obsahu nejméně 3 % hmot. acyklické nenasycené monokarboxylové kyseliny v polymerním řetězci, vztaženo na sušinu polymeru. Vhodné kyseliny jsou kyselina akrylová a/nebo kyselina metakrylová. Vhodnými aminy jsou mono-, di- a triethylamin, cyklohexylamin, dicyklohexylamin, morfolin a jeho deriváty, dále alkanolaminy monodi- a trietanolamin, diethylaminoetanol, a to samostatně nebo ve vzájemné kombinaci.

Disperze obsahující shora jmenované amoniové soli polymerů se vyznačují v porovnání s původní disperzí vyšší viskozitou, vysokou mrazuvzdorností, která je v případě všech solí vyšší než -15 °C a u některých typů je vyšší než -30 °C. Tyto vlastnosti si vodná disperze zachovává i v kombinaci s různými plnivy a dalšími modifikačními složkami pro úpravu vlastností finální hmoty. Současně se zvýšením mrazuvzdornosti disperzní hmoty a vodné disperze polymeru se snižuje i minimální filmotvorná teplota (MFT), a tím se rozšiřuje aplikační rozsah použití vodných disperzí polymerů i hmot na jejich bázi. Filmy vytvořené z alkyl- nebo alkanolmoniových solí vodných disperzí polymerů podle vynálezu jsou měkké, pružné a tažné, mají zvýšenou odolnost vůči vodě a dostatečně odolávají povětrnostním vlivům. Z alkanolamoniových solí karboxylovaných vodných disperzí polymerů vznikají při teplotách vyšších než 150 °C příslušné amidy, které jsou prostorově zesíťované a vytvářejí filmy s velmi dobrou přídržností k substrátům, jsou tuhé, houževnaté, mají vysoké mechanické pevnosti, odolávají vodě a povětrnostním vlivům, jakož i mnoha organickým rozpouštědlům a ředidlům. Filmy z neupravených disperzí při těchto teplotách již začínají jevit známky degradace.

Příklad 1

Ke 100,0 hmot. dílům vodné disperze styren-butylakrylát-kyselina akrylová o hmot. poměru jednotlivých komonomerů 45 : 52 : 3, vztaženo na sušinu polymeru, se přidává za stálého míchání postupně 3,6 dílů dietylaminoetanolu. Neutralizace probíhá při 20 °C 30 min. Po dokonalé homogenizaci má disperze viskozitu 520 mPas/20 °C proti 320 mPas původní disperze, mrazuvzdornost 23 °C proti +6 °C, MFT +5 °C proti +15 °C, nasákavost ve vodě (24 h) 12,7 % proti 24,9 % hmot. a tažnost 780 % proti 490 %.

Příklad 2

Ke 100,0 hmot. dílům vodné disperze vinylchlorid-ethylakrylát-kyselina metakrylová o hmot. poměru jednotlivých komonomerů 22: 63 : 15, vztaženo na sušinu polymeru, se podobně jako v příkladu 1 přidá 1,5 hmot. dílů monoetanolaminu a 4,0 díly triethylaminu. Neutralizace probíhá při 20 °C 14 min., při 10 °C 21 min. a při 30 °C 8 min. Vznikne vodná disperze o viskozitě 680 mPas proti 85 mPas původní disperze, mrazuvzdornost -29 °C proti +8 °C, MFT 6 °C proti 33 °C, nasákavost ve vodě (24 h) 3,8 % hmot. proti 20,2 % hmot. a tažnost 2 850 % proti 1 630 %.

Příklad 3

Ke 100,0 hmot. dílům vodné disperze styren-2-etyl-hexylakrylát-kyselina akrylová o hmot. poměru jednotlivých komonomerů 45 : 50 : 5 se podobně jako v příkladu 1 přidává 8,0 hmot. dílů trietanolaminu. Upravená disperze má viskozitu 480 mPas proti 135, mrazuvzdornost -34 °C proti +11 °C, MFT 0 °C proti +16 °C, nasákavost ve vodě 2,6 % hmot. proti 14,8 a tažnost 2 130 % proti 1 350 %.

Příklad 4

Ke 100,0 hmot. dílům vodné disperze butylakrylát-ethylakrylát-kyselina metakrylová o hmotnostním poměru jednotlivých komonomerů 57 : 33 : 10, vztaženo na sušinu polymeru, se podobně jako v příkladu 1 přidává 5,0 dílů morfolinu a 3,6 dílů dicyklohexylaminu. Vzniklý produkt má viskozitu 480 mPas proti 210, mrazuvzdornost -37 °C proti +8 °C, MFT 0 °C proti +9 °C, nasákavost ve vodě (24 h) 1,9 % hmot. proti 11,8 a tažnost 570 % proti 310 %.

Vodné disperze se zvýšenou mrazuvzdorností podle vynálezu lze použít jako běžné disperze pro přípravu nátěrových hmot, pro hydroizolační hmoty, pro tmely, pro polymer-cementové směsi a zejména tam, kde se vyžaduje vyšší pružnost, tažnost a houževnatost pojivové složky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vodné disperze syntetických polymerů se zvýšenou mrazuvzdorností na bázi komonomerů vinylchloridu nebo styrenu a esterů kyseliny akrylové, s výhodou etyl-, butyl- nebo 2-ethylhexylakrylátu, vyznačující se tím, že v řetězci syntetických polymerů obsahují 3 až 20 % hmotnostních kyseliny akrylové a/nebo kyseliny metakrylové ve formě amoniových solí odvozených od aminů zvolených ze souboru zahrnujícího acyklické a/nebo alicyklické alkylaminy a/nebo acyklické alkanolaminy a jejich směsí.
2. Vodné disperze podle bodu 1, vyznačující se tím, že acyklické a/nebo alicyklické alkylaminy jsou mono-, di-, triethylamin, morfolin a jeho deriváty, cyklohexylamin nebo dicyklohexylamin a to samostatně nebo ve vzájemné kombinaci.

3. Vodné disperze podle bodu 1, vyznačující se tím, že acyklické alkanolaminy jsou mono-, di-, trietanolamin nebo diethylaminoetanol, a to samostatně nebo ve vzájemné kombinaci.