



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197701

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 12 09 75
(21) (PV 6212-75)

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 28 02 83

(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 10 74
(WP C 08 f/184 512), Německá demokratická
republika

(51) Int. Cl.³
C 08 F 222/10
C 08 F 220/06

(75)
Autor vynálezu

VÖLZKE WOLFGANG dipl.-chem., NIKLAS NORBERT dipl.-chem.,
STEFFERS FRANZ-HENDRIK dipl.-chem., HALLE-NEUSTADT a
ROTHENHAÜSSER BERND dr. dipl.-chem., HALLE (NDR)

(54) Způsob výroby vodných polymerních latexů

Vynález se týká způsobu výroby stabilních vodných polymerních latexů, za použití karboxylových kyselin. Tyto latexy mohou být například použity jako pojidla, zahušťovadla nebo nátěrové vrchní vrstvy.

Podobné kopolymerisáty se připravují emulsní polymerací monomerů obsahujících 80 až 95 % vinylových skupin a 5 až 20 % parciálních esterů z anhydridu kyseliny maleinové a alkyl- nebo alkylfenolpolyethoxyethanolu a používají se jako pojidla.

Jako nátěrové vrchní vrstvy tvořící film nacházejí dále použití kopolymerisáty sestávající z 5 až 30 % butadienu, 24 až 77 % vinylaromatické sloučeniny, jako je například styren, a z 15 až 51,5 % monoesteru z kyseliny maleinové a monoalkyleteru.

Dále byly popsány stabilní latexové disperse, které jsou vyznačené tím, že sestávají z kopolymerisátu z 20 až 55 % kyseliny methakrylové, 3 až 25 % esteru z ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny a ethoxylovaného alkoholu a výhodně 35 až 77 % styrenu a) nebo butadienu, přičemž polymerace se vede až do 95 % a vzniklý latex se demonomerisuje. Při tom je současně nutná koncentrace na obsah 35 až 36 % pevné látky. Takto připravený latex se může použít jako zahušťovadlo. Jedná se zde o zahušťovací činidlo „in situ“, které dalekosáhle řeší nedo-

statky ostatních zahušťovadel, těžkosti při zacházení a zhoršení vlastností konečného produktu.

Nevýhody tohoto způsobu spočívají ale v tom, že polymerace nemůže být vedena až do 100 %. Tím je způsobeno, že je potom nutná demonomerisace a následující koncentrace.

Účelem vynálezu tedy je dosáhnout 100 % konverze a vyrobit latex s žádaným vysokým obsahem pevné látky, přičemž přednosti ostatních latexů zůstanou zachovány.

Předložený vynález tedy řeší úkol vypracovat způsob výroby vodných polymerních latexů za použití esterů karboxylových kyselin, který by vyhovoval výše uvedeným požadavkům.

Tento úkol byl vyřešen tak, že se směs monomerů sestávající z vinylaromatických sloučenin, dienů a nenasycených karboxylových kyselin polymerisuje známým způsobem ve vodné fázi při teplotách vyšších než 50 °C a že se jako komonomery použijí poloestery a) nebo estery aduktů Diels-Adlerovy syntesy kyseliny maleinové v množství 2 až 40 %.

Použitím komonomerů podle předloženého vynálezu je například možné vyrobit zahušťovadlo „in situ“, ale s touto výhodou, že polymerace probíhá rychleji a s konverzí až

100 %. Tím tedy odpadá koncentrace a demonomerisace latexu.

Jako komonomery podle předloženého vynálezu se přitom rozumí produkty esterifikace aduktů Diels-Adlerovy syntesy z kyseliny maleinové a například butadienu, isoprenu a dimethylbutadienu s například nonylfenolpolyethylenoxidalkoholy, (vyšší alifatický alkohol) polyethylenoxidalkoholy, ale také kopolymerisáty ethylenoxidu, například s propylenoxidem.

Další výhodou je překvapivě lehčí příprava esterů, neboť adukty Diels-Adlerovy syntesy se rychleji esterifikují, než například anhydrid kyseliny maleinové. Tak se při použití anhydridu kyseliny maleinové k esterifikaci s nonylfenolovými adukty s 5 až 6 ethylenoxidovými jednotkami dosáhne 100 % konverze po třech hodinách při teplotě 60 °C. Naproti tomu při esterifikaci kyseliny tetrahydroftalové, produktu Diels-Adlerovy syntesy z kyseliny maleinové a butadienu, se dosáhne už po 30 minutách při teplotě 60 °C 100 % konverze, takže se podle předloženého vynálezu dají vyrobit lepší substance, než jsou známé stabilní latexové disperse.

Vzhledem k tomu, že ze sterických a ostatních důvodů bylo očekáváno zhoršení vlastností a překážky v průběhu reakce způsobené dříve podílem kyseliny tetrahydroftalové, jak je například popsáno v DOS 1 202 497, je toto pro odborníky zcela překvapující.

Důkazem, že se produkty Diels-Adlerovy adice stávají chemicky vázanou složkou kopolyméru je zjištění odolnosti polymerního filmu vůči vodě. Podle toho se musí nízkomolekulární součásti, které nejsou chemicky vázané, z filmu vymýt a odolnost vůči vodě se zhorší. Pokus se provádí následovně:

Film o tloušťce 0,3 mm, nanesený na skleněné desce se po usušení po dobu 48 hodin při teplotě místnosti ponoří do vody na 24 hodin; po dalších 48 hodinách sušení se určí u filmu ztráta na hmotnosti. Vzhledem k tomu, že polymerní latex připravený podle předloženého vynálezu netvoří žádný film (celistvý), zkouší se ve směsi s 90 % komerční polyvinylacetátové disperse. Tento film vykazuje lepší odolnost vůči vodě, než srovnávací film z 1,5 % komonomeru podle vynálezu a 98,5 % odpovídající polyvinylacetátové disperse. Tím je dokázáno, že v latexu podle předloženého vynálezu je ester Diels-Adlerových aduktů chemicky vázán.

Vynález je dále objasněn příklady provedení.

Příklad 1

Příprava esteru probíhá následujícím způsobem:

100 hmot. dílů dodecylfenoxypolyethylenoxyethanolu, který obsahuje 5 molů ethylenoxidu se smísí s 29 hmot. díly anhydridu kyseliny tetrahydroftalové a s 0,03 hmot. díly hydrochinonmonomethyletheru a pod du-

síkovou atmosférou se směs zahřeje na 70 °C. Za míchání se po dobu 10 minut udržuje tato teplota. Takto připravený ester se použije v příkladě 2.

Příklad 2

Za přídavku esteru připraveného podle příkladu 1 se připravuje při teplotě 60 °C následujícím způsobem emulsní polymerisát:

Složky	Hmotnostní díly
butadien	17
styren	18
kyselina methakrylová	50
ester podle př. 1	15
destilovaná voda	200
arylsulfát sodný	4
kyselina ethylendiamintetraoctová	0,05
terc. dodecylmerkaptan	0,1
persulfát draselný	0,1

Tento latex má mléčný vzhled a následující charakteristická data:

konverze 100 %	
obsah styrenových zbytků	0,09 %
obsah pevné látky	33,5 %

Jeho zahušťovací vlastnosti byly zkoušeny následujícím způsobem:

Hodnota pH vodného roztoku latexu byla upravena pomocí čpavkové vody na 8,5, přičemž se zvýšila viskozita, jak je patrné z tabulky I.

Příklad 3

V tomto příkladě je objasněno použití esteru, který byl podle příkladu 2 polymerován.

100 hmot. dílů polyethylenoxidalkoholu o polymeračním stupni 18 se smísí s 10 hmot. díly anhydridu kyseliny tetrahydroftalové za přídavku hydrochinonmonomethyletheru (0,03 hmot. dílů) a za míchání se směs ponechá po dobu 10 minut při teplotě 70 °C. Práce musí probíhat pod dusíkovou atmosférou.

vzhled: mléčný
konverze: 100 %
zbytkový obsah styrenu: 0,05 %
obsah pevné látky: 34,5 %

Zahušťovací vlastnosti jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 4

Uvedená receptura pochází z US patentu č. 3 657 175 a slouží jako srovnávací příklad.

Ester se připraví zahřátím 93,9 hmot. dílů dinonylfenoxypolyethylenoxyalkoholu s 6,6 díly hmot. anhydridu kyseliny maleinové,

za přídavku 0,01 hmot. dílů monoethylhydrochinonu, na teplotu 60 °C, přičemž se směs musí po dobu jedné hodiny míchat pod dusíkovou atmosférou.

Takto získaný ester se polymerisuje v emulsi při teplotě 56 °C podle následující receptury:

Součást	Hmotnostní díly
butadien	15
styren	20
kyselina methakrylová	50
ester	15
destilovaná voda	200
amonná sůl C ₁₂ ethoxylovaného alkoholu	4
kyselina ethylendiamintetraoctová	0,05
terc. dodecylmerkaptan	0,1
persulfát draselný	0,075

Reakce se ukončí po 7 hodinách a získá se latex s následujícími daty:

vzhled: mléčně bílý
konverse: 95 %

Jeho zahušťovací vlastnosti jsou vyznačeny v tabulce I, takže je možno srovnat jednotlivé latexy.

Tabulka I

Viskositá latexů připravených podle jednotlivých příkladů, po zředění destilovanou vodou a upravení hodnoty pH pomocí čpavkové vody na asi 9.

Latex	GFG%	pH	Viskositá podle Brookfielda ¹⁾	
			5 Upm cp	10 Upm cp
příklad 1	1	8,5	21 500	10 000
	2	8,5	110 000	105 000
	3	8,5	295 000	210 000
příklad 3	1	8,5	24 000	20 000
	2	8,5	83 000	70 000
	3	8,5	250 000	210 000
příklad 4 (srovn.)	1	9	19 000	11 000
	3	9	220 000	176 000

¹⁾ Brookfieldův viskosimetr, vřetenno č. 7

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby vodných polymerních latexů polymerací monomerní směsi z vinylaromatických sloučenin, dienů a nenasyčených karboxylových kyselin ve vodné fázi a při teplotách nad 50 °C, známým způsobem, vyznačený tím, že jako komonomeru se použije 2 až 40 % polymerní směsi produktů esterifikace nebo směsi esterifikačních produktů aduktů Diels-Adlerovy syntesy kyseliny maleinové.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že komonomery jsou produkty esterifikace aduktů Diels-Adlerovy syntesy z kyseliny maleinové a například butadienu, isoprenu, dimethylbutadienu s například nonylfenolpolyethylenoxidalkoholy, (vyšší alifatický alkohol) polyethylenoxidalkoholy, polyethylenoxidalkoholy nebo kopolymerisáty ethylenoxidu s například propylenoxidem.