



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

220265
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 218/08

(22) Prihlášené 17 07 81
(21) (PV 5469-81)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 15 02 86

(75)

Autor vynálezu

MOLDA EMIL ing., HUDÁK PAVEL ing., SIKORAI ŠTEFAN ing.,
WARADZIN WALTER ing. CSc., KUKA IGOR ing., JURÁŠEK FRANTIŠEK
ing., ŠALA

(54) Spôsob prípravy kopolymérnej polyvinylacetátovej disperzie

1

Vynález sa týka prípravy kopolymérnej polyvinylacetátovej disperzie určenej predovšetkým na použitie v stavebníctve pre exteriéry, kde doteraz používané disperzie nezodpovedajú stanoveným požiadavkám kvality. Tento problém rieši predmetný vynález popisujúci spôsob prípravy kopolymérnej polyvinylacetátovej disperzie na báze vinylacetát-n-butylakrylát v prítomnosti polyvinylalkoholu a alkylpolyglykoléteri za použitia peroxidovosíranového iniciačného systému.

Za účelom dosiahnutia špecifických vlastností disperzie a polymérneho filmu z nej pripraveného sa táto po polymerizácii modifikuje prídavkom etylénglykolu, benzylalkoholu, prípadne butyldiglykolacetátu.

Navrhnutým spôsobom možno pripraviť disperziu, ktorá súhrnne po kvalitatívnej stránke splňuje nároky kladené na použitie disperzií v stavebníctve.

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy kopolymérnej polyvinylacetátovej disperzie na báze vinylacetát-n-butyl-akrylát.

Kopolymérne polyvinylacetátové disperzie, či už s estermi kyseliny akrylovej, alebo inými komonomérmi sa zvyčajne pripravujú za použitia emulznej polymerizácie.

Pritom vo funkcii emulgátorov a ochranných koloidov sa používajú rôzne látky anioaktívneho a neionogénneho charakteru, ktoré sú najčastejšie reprezentované polyvinylalkoholom, prípadne derivátmi etylén-oxidu s propylénoxidom, prípadne alkylpolyglykoléterom. Súčasťou polymerizačných systémov sú i iniciátory, účinnosť ktorých sa zvyšuje použitím rôznych aktivátorov. Ovpľyňovať vlastnosti pripravenej disperzie je možné i prídavkom ďalších modifikačných činidiel, ktoré sa spravidla pridávajú už k hotovej disperzii za účelom dosiahnutia požadovaných špecifických vlastností.

Použitie kopolymérnych polyvinylacetátových disperzií v sektore stavebníctva, hlavne v exteriéroch, kladie na kvalitu disperzií vysoké nároky. Sú sledované nielen vlastnosti disperzie ako takej, ale sleduje sa i kvalita polymérneho filmu z nej vytvoreného sušením za definovaných podmienok. Požadujúce hodnoty nasledovných vlastností: mrazuvzdornosť, minimálna filmotvorná teplota, viskozita, odolnosť v alkalicknej hydrolýze, nasiakavosť filmu vo vode, lepiivosť filmu, stupeň zbelenia filmu, oteruvzdornosť filmu za mokra a iné.

Nevýhodou doteraz známych a používaných postupov na prípravu takýchto disperzií je skutočnosť, že ani jeden z nich neposkytuje disperziu, ktorá kvalitou v celom rozsahu zodpovedá požiadavkám pre použitie v stavebníctve, hlavne v exteriéroch. Určité zlepšenie prináša ČS AO č. 207 531, ktoré vymedzením vzájomného pomeru ochranného koloidu (polyvinylalkoholu) a neionogénneho emulgátora (alkylpolyglykolétera) a ich celkového množstva vzťahovaného na monomérnu zmes, za použitia peroxidického iniciačného systému, spôsobuje zvýšenie oteruvzdornosti filmu za mokra i odolnosť voči účinkom alkalického prostredia.

Ukázalo sa, že toto zvýšenie nie je však dostačujúce, pričom najväčším nedostatkom je kolísanie uvedeného parametra (oteruvzdornosti) v značnom rozsahu smerom k nízkym hodnotám, čo môže byť spôsobené použitím iniciačným systémom, ktorý je citlivý voči pôsobeniu rôznych technologických činiteľov. Nedostatkom zostáva i naďalej nevyhovujúca lepiivosť filmu, stupeň jeho zbelenia a kolísanie minimálnej filmotvornej teploty smerom k nežiadúcim hodnotám.

Uvedené nedostatky odstraňuje predmetný vynález, podľa ktorého sa príprava kopolymérnej polyvinylacetátovej disperzie uskutočňuje kopolymerizáciou monomérnej zme-

si vinylacetát-n-butyl-akrylát v prostredí vodnej fázy, obsahujúcej polyvinylalkohol ako ochranný koloid a alkylpolyglykoléter ako neionogénny emulgátor účinkom peroxidovosíranového iniciačného systému vyznačujúci sa tým, že zmes monomérov, ktorých vzájomné hmotnostné zloženie je určené pomerovým číslom 3,5 až 5,7 v prospech vinylacetátu sa započne pridávať do vodnej fázy, pripravenej rozpustením celého množstva ochranného koloidu a emulgátora, pri teplotách nad 66 °C, pričom teplota reagujúcej zmesi nepresiahne v celom priebehu prípravy 85 °C. Pridáva sa jednorázovo, alebo na viac krát 0,075 až 0,125 % hmotnostných peroxidovosíranu draselného, sodného, alebo amónneho a po ukončení kopolymerizácie, ochladení disperzie sa za stáleho miešania upraví pH na hodnotu 4 až 6 a pridá sa 0,1 až 0,8 % hmotnostných etylénglykolu a 0,2 až 1,0 % hmotnostné koalescenčného činidla ako je benzylalkohol, butyldiglykolacetát, alebo ich zmesi. Percentuálne zastúpenie zložiek je vzťahované na celkovú hmotnosť disperzie.

Výhodou uvedeného postupu oproti doteraz používaným (i v samotnom AO číslo 207 531) je, že vytvorením vodnej fázy z celého množstva použitých zložiek emulzného systému, teda bez ich ďalšieho prídavku v priebehu polymerizácie a za použitia peroxidovosíranového iniciačného systému ako aj vhodného pomeru komonomérov sa vytvoria podmienky pre vznik polymérnych častíc o takej veľkosti a jej distribúcie, ako aj štruktúry polyméru, ktoré priaznivo ovplyvňujú homogenitu polymérneho filmu vytvoreného z disperzie a tým i jeho aplikčné vlastnosti v žiadanom smere.

Ďalej uvedené príklady bližšie objasňujú predmet vynálezu, avšak ho tým nijako neobmedzujú.

Príklad 1

Do polymerizačného reaktora sa načerpá 144,3 l parného kondenzátu a pridá sa k nemu 101,5 kg 15% roztoku polyvinylalkoholu o molekulovej hmotnosti danej K-hodnotou rovnej 50 ± 5 vypočítanej podľa Fickentschera, obsahom zostatkových acetátových skupín 12 až 16 % hmotnostných a mernou vodivosťou max. $350 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (obchodného názvu Sloviol R). Súčasne sa do reaktora pridá 150 kg 14% roztoku alkylpolyglykolétera charakterizovaného obsahom etylén-oxidu 90 ± 3 % hmotnostných a pomerným číslom vyjadrujúcim hydrofilno — lipofilnú rovnováhu 16 až 20 (obchodného názvu Slovasol 2430).

Vodná fáza, ktorá je takto pripravená, sa vyhreje na 69 °C a privedie sa 1/20, tj. 5 % celkového množstva zmesi monomérov zloženia 80 % hmotnostných vinylacetátu a 20 % hmotnostných n-butylakrylátu, čo objemove činí 21 litra. Po 5 až 10 minútach

emulgácie sa pridá prvá dávka iniciátora v množstve 12 l 5% roztoku $K_2S_2O_8$.

Vplyvom reakcie teplota v reaktore začne stúpať. Po dosiahnutí teploty 72 až 73 °C sa začne kontinuálne dávkovať zmes monomérov, čo trvá 240 minút, pričom teplota ná-sady rovnomerne stúpa na 85 °C. V 180 mi-núte dávkovania sa pridá k násade druhá dávka 5% roztoku iniciátora v množstve 4 l.

Po skončení dávkovania zmesi monomérov udržiava sa disperzia pri uvedenej tep-lote 85 °C počas 45 až 60 minút. Za tento čas zreagujú voľné monoméry a potom sa obsah reaktora ochladí na 30 °C. Po vychla-dení sa k disperzii pridá 0,72 kg 25% roz-toku NH_4OH za účelom úpravy pH, 0,8 kg etylénglykolu a 1,6 kg benzylalkoholu. Po dokonale zmiešaní sa disperzia plní do obalov.

Príklad 2

Postup prípravy ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije 101,5 kg 15% roz-toku polyvinylalkoholu, 150 kg 11,73% roz-toku alkylpolyglykoléteri a 6,4 kg etylén-glykolu. Iniciátor peroxodvojsíran sa použi-je na 4krát, pričom prvá dávka činí 8 l 5% roztoku. Ďalšia časť sa použije v 60, 180 a 220tej minúte od začiatku dávkova-nia zmesi monomérov a robí vždy 1,6 l 5% roztoku.

Príklad 3

Postup prípravy a množstvá jednotlivých zložiek polymerizačného systému ako v prí-

klade 1 s tým rozdielom, že zloženie zme-si monomérov je 85 % hmotnostných vinyl-acetátu a 15 % hmotnostných n-butylakry-látu a benzylalkohol sa pridá v množstve 8 kg.

Príklad 4

Postup prípravy a množstvá jednotlivých zložiek polymerizačného systému ako v prí-klade 1 s tým rozdielom, že iniciátor pe-roxodvojsíran sa použije jednorázovo na za-čiatku polymerizácie v množstve 16 l 15% vodného roztoku.

Príklad 5

Postup prípravy a množstvá jednotlivých zložiek polymerizačného systému ako v prí-klade 1 s tým rozdielom, že namiesto 1,6 kg benzylalkoholu sa použije rovnaké množst-vo butyldiglykolacetátu.

Prípravené disperzie hodnotené z hľadiska nárokov na použitie v stavebníctve vykazo-vali kvalitatívne hodnoty uvedené v tabuľ-ke č. 1, ktoré sa podstatne nemenia v prie-behu 6 mesiacov od prípravy disperzie.

Dosiahnuté kvalitatívne ukazovatele zod-povedajú súčasným najvyšším požiadavkám kladených na použitie predmetných disper-zí v stavebníctve, najmä na prípravu von-kajších náterových a nástrekových hmôt, omietkových a polymércementových zmesí.

Prípravená disperzia je vhodná tiež ako textilný pomocný prípravok a surovina pre prípravu disperzných lepidiel pre rôzne po-užitie.

Tabuľka č. 1

Vlastnosti pripravených disperzií

Parameter	Príklad				
	1	2	3	4	5
sušina (% hmot.)	52,2	51,7	52,4	51,9	52,1
odolnosť voči elektr.			vyhovuje		
mrazuvzd. (cykly pri -5 °C)	5	5	5	5	5
odolnosť voči zvýšenej teplote (cykly pri + 60 °C)	5	5	5	5	5
penivosť (% objemové)	30	38	48	37	40
min. filmotvor. teplota °C	+ 4	+ 3	+ 2	+ 3	+ 3
mechanická stabilita			vyhovuje		
viskozita (mPa . s)	1700	1000	1600	1540	1450
hodnota pH	5,1	5,0	4,9	4,8	5,0
alkal. odolnosť (% hmot.)	19,7	20,0	15,0	16,1	17,3
nasiakavosť filmu vo vode (% hmot.)	45,4	49,1	48,3	46,7	47,2
lepivosť filmu (g)	10	100	100	10	10
difúzia pár vody cez film (μ)	2900	2520	3800	2780	2860
stupeň zbelenia filmu	A	A	B	A	B
oter filmu za mokra (min.)	60	45	45	45	50
ťažnosť filmu (%)	1000	720	760	860	950
zostat. monomér (% hmot.)	0,52	0,47	0,57	0,80	0,60
veľkosť častíc (nm)	170	140	150	164	166
obsah koagulát. (% objem.)	0	0	0	0	0

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy kopolymérnej polyvinylacetátovej disperzie, kopolymerizáciou monomérnej zmesi vinylacetát-n-butylakrylát v prostredí vodnej fázy, obsahujúcej polyvinylalkohol ako ochranný koloid a alkylpolyglykoléter ako neionogénny emulgátor účinkom peroxodvojsíranového iniciačného systému vyznačujúci sa tým, že zmes monomérov, ktorých vzájomné hmotnostné zloženie je určené pomerovým číslom 3,5 až 5,7 v prospech vinylacetátu sa započne pridávať do vodnej fázy, pripravenej rozpustením celého množstva ochranného koloidu a emulgátora, pri teplotách nad 66 °C, pri-

čom teplota reagujúcej zmesi nepresiahne v celom priebehu prípravy 85 °C, pričom sa pridáva jednorázove alebo na viackrát 0,075 až 0,125 % hmotnostných peroxodvojsíranu draselného, sodného alebo amónného a po ukončení kopolymerizácie, ochladení disperzie sa za stáleho miešania upraví pH na hodnotu 4 až 6 a pridá sa 0,1 až 0,8 % hmotnostných etylénglykolu a 0,2 až 1,0 % hmotnostného koalescenčného činidla ako je benzylalkohol, butyldiglakolacetát alebo ich zmesi, pričom percentuálne zastúpenie zložiek je vzťahované na celkovú hmotnosť disperzie.