

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

70731

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.12.1971 (P. 151947)

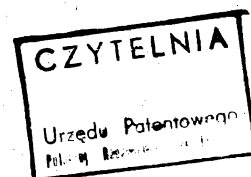
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1974

Kl. 39b⁴, 25/00

MKP·CO8f 25/00



Twórcy wynalazku: Janusz Kozakiewicz, Andrzej Lendzion
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania terpolimeru winylowo—akrylowego w dyspersji wodnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania terpolimeru winylowo—akrylowego w dyspersji wodnej z akrylanu butylu, octanu winylu i kwasu akrylowego.

Znany jest sposób wytwarzania terpolimeru winylowo—akrylowego w dyspersji wodnej z akrylanu butylu, octanu winylu i kwasu akrylowego, według którego część — korzystnie połowę — zemulgowanych w wodzie substratów (monomerów, emulgatora jonowego lub mieszaniny emulgatorów jonowego i niejonowego oraz inicjatora będącego nadsiaczanem potasu lub amonu) umieszcza się w reaktorze, podgrzewa do temperatury 65 — 75°C i rozpoczyna ciągłe wprowadzanie pozostałej części zemulgowanych substratów. Reakcję prowadzi się pod normalnym ciśnieniem w atmosferze powietrza lub mieszaninę reakcyjną przedmuchiwa się gazem objętym (np. azotem).

Znany jest także sposób wytwarzania terpolimerów między innymi z octanu winylu i estrów akrylowych, w dyspersji wodnej, według którego zemulgowane w wodzie substraty (monomery i emulgator jonowy) oraz część wodnego roztworu inicjatora wkrapla się do drugiej części wodnego roztworu inicjatora umieszczonej w reaktorze. Wytwarzanie terpolimerów znanymi sposobami charakteryzuje szereg niekorzystnych własności dyspersji oraz towarzyszących zjawisk jak:

- mieszanina reakcyjna ma tendencję do przegrzewania się i pienienia,
- terpolimer ma duży rozrzut ciężaru cząsteczkowego, co powoduje zwiększenie tendencji do żelowania dyspersji podczas przechowywania (obniżenie stabilności dyspersji) oraz powstawanie żelu w czasie reakcji,
- dyspersje mają stosunkowo niskie lepkości (rzędu kilkudziesięciu do kilkuset cP), co w wielu przypadkach stwarza konieczność późniejszego ich zagęszczania,
- mieszalność dyspersji z napełniaczami mineralnymi jest niezadowalająca — w czasie mieszania następuje częściowa koagulacja dyspersji,
- dyspersje zawierają powyżej 0,5% wagowych wolnych monomerów zwłaszcza akrylanu butylu, co jest powodem toksyczności dyspersji oraz często stwarza konieczność kłopotliwego oddestylowywania wolnych monomerów.

Okazało się, że można usunąć powyższe niekorzystne zjawiska przez zmianę sposobu prowadzenie reakcji terpolimeru z akrylanu butylu, octanu winylu i kwasu akrylowego w dyspersji wodnej w zakresie temperatur

70 + 85°C w obecności emulgatora niejonowego i nadsiarczanu dodawanego jako inicjator w ilości 0,1 do 1% wagowych w stosunku do monomerów, polega na tym, że całkowitą ilość monomerów wprowadza się w sposób ciągły do przyrządzonej przed rozpoczęciem reakcji mieszaniny, zawierającej wodę, emulgator niejonowy, poli-alkohol winylowy, pierwszą porcję nadsiarczanu, korzystnie potasu oraz ewentualnie kwaśny węglan sodu i octan butylu, a pozostałą ilość nadsiarczanu dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w co najmniej 2 porcjach korzystnie w roztworze wodnym, po wprowadzeniu od 10 do 35% wagowych całkowitej ilości monomerów, przy czym ostatnią porcję nadsiarczanu dodaje się po zakończeniu dozowania monomerów oraz ilość nadsiarczanu w kolejnych porcjach dobiera się tak, aby pierwsza i ostatnia porcja zawierały razem od 10 do 50% wagowych jego całkowitej ilości. Ciągłe wprowadzanie całkowitej ilości monomerów w czasie trwania reakcji oraz dozowanie inicjatora w co najmniej trzech porcjach zabezpiecza przed przegrzewaniem i pienieniem mieszaniny reakcyjnej, zmniejsza rozrzut ciężaru cząsteczkowego polimeru oraz tendencję do powstawania żelu w czasie trwania reakcji, a także pozwala na otrzymanie dyspersji o zawartości wolnych monomerów poniżej 0,5% wagowych w przeliczeniu na akrylan butylu.

Dzięki obecności polialkoholu winylowego lepkość dyspersji jest stosunkowo wysoka i zależnie od jego ilości i jakości może zmieniać się od kilku do kilkuset tysięcy cP.

Ponadto polialkohol winylowy razem z emulgatorem niejonowym zmniejsza tendencję do żelowania dyspersji podczas przechowywania oraz ułatwia rozcieńczanie jej wodą i mieszanie z napełniaczami mineralnymi. Dzięki wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej regulatorów pH, rozcieńczalników i plastyfikatorów, sposobem według wynalazku, można otrzymać dyspersje o zróżnicowanych właściwościach.

Dyspersje otrzymane sposobem według wynalazku nadają się do otrzymywania klejów do papieru, drewna i tworzyw sztucznych, środków do powlekania i impregnacji tkanin, nośników farb itp. Mogą być rozcieńczane, napełniane i modyfikowane powszechnie znanymi sposobami.

Przykład I. W reaktorze pojemności 25 l zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, wkraplacz, płaszcz grzejno—chłodzący, mieszadło kotwiczne, doprowadzenie gazu obojętnego i termometr umieszcza się 4,2 kg wody, w której rozpuszcza się 385 g polialkoholu winylowego o stopniu hydrolizy 88%, 43 g emulgatora niejonowego, będącego produktem kondensacji kwasu oleinowego i tlenku etylenu w stosunku molowym 1:7, 11 g NaHCO_3 i 5 g nadsiarczanu potasu. Całość ogrzewa się do temperatury 72–75°C przy stałym mieszanin i rozpoczyna się wkraplanie mieszaniny monomerów zawierającej: 2,23 kg akrylanu butylu (zawartość inhibitora w akrylanie butylu nie może przekraczać 0,002%, co odnosi się do wszystkich przykładów), 2,20 kg octanu winylu i 0,065 kg kwasu akrylowego. W tym samym czasie rozpoczyna się również przedmuchiwanie zawartości reaktora argonem. Po wkropleniu 500 ml (około 11% wagowych) mieszaniny monomerów, co trwa około 40 minut, przerywa się dopływ argonu i wlewa roztwór 8 g nadsiarczanu potasu w 300 ml wody prowadząc dalej wkraplanie monomerów z szybkością 700 ml/godzinę i utrzymując w reaktorze temperatury $75 \pm 2^\circ\text{C}$. Po dwóch godzinach ogrzewania wprowadza się 4 g nadsiarczanu potasu w 100 ml wody, a po wkropleniu całej ilości monomerów wprowadza się jeszcze 1,5 g nadsiarczanu potasu w 50 ml wody i ogrzewa zawartość reaktora w temperaturze 80–85°C przez 1,5–2 godziny. Otrzymuje się białą, gęstą dyspersję o lepkości 200.000cP w 20°C (wiskozymetr Brookfielda). Sucha pozostałość dyspersji wynosi 50%, pH = 4,7. Okres przechowywania dyspersji (do rozwarstwiania) wynosi ponad 6 miesięcy. Tak otrzymaną dyspersję można stosować między innymi do klejenia styropianu. Po pokryciu powierzchni styropianu dyspersją należy odczekać kilka minut na odparowanie części wody i następnie docisnąć obie powierzchnie. Pełną wytrzymałość spoiny uzyskuje się po kilkunastu godzinach.

Przykład II. W reaktorze pojemności 63 l wyposażonym tak jak w przykładzie I umieszcza się 13,87 kg 6,25% roztworu wodnego polialkoholu winylowego o stopniu hydrolizy 88%, 0,324 kg 10% roztworu wodnego NaHCO_3 , 0,129 kg emulgatora niejonowego będącego produktem kondensacji kwasu oleinowego i tlenku etylenu w stosunku molowym 1 : 7 roztwór 4,5 g nadsiarczanu potasu w 150 ml wody oraz 0,390 kg octanu butylu. Po osiągnięciu w reaktorze temperatury 75°C rozpoczyna się stałe przedmuchiwanie mieszanej zawartości reaktora azotem w ciągu 1 godziny. Jednocześnie rozpoczyna się wkraplanie do reaktora mieszaniny monomerów o składzie:

akrylan butylu	6,69 kg
octan winylu	6,60 kg
kwas akrylowy	0,195 kg

z szybkością około 3 l/godzinę. Po 1 godzinie wkraplania monomerów wlewa się do reaktora roztwór 36 g nadsiarczanu potasu w 1200 ml wody. Ostatnią porcję (4,5 g w 150 ml wody) nadsiarczanu potasu dodaje się po zakończeniu wkraplania monomerów.

Następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 80°C i mieszając utrzymuje się ją w tej temperaturze przez 1,5 godziny. Otrzymana w ten sposób dyspersja ma lepkość 17.500 cP w 20°C (wiskozymetr Brookfielda), suchą pozostałość około 50%, pH 4,35 i zawartość wolnych monomerów 0,2% w przeliczeniu na akrylan butylu. Dyspersję otrzymaną według tego przykładu rozcieńcza się wodą do lepkości 8–13 sekund mierzonej kubkiem Forda nr 6 i powleka elektroizolacyjną folią polietylenotereftalową. Po wysuszeniu nałożonej warstwy do folii przykleja się na ogrzanych walcach preszpan. Otrzymuje się tereszpan elektroizolacyjny jednostronny o następujących właściwościach:

- napięcia przebicia przy zgięciu – 11,7 kV
- napięcie przebicia po 24 godzinach sezonowania w 95% wilgotności względnej – 91,58 kV
- napięcie przebicia po 24 godzinach sezonowania w 130°C – 11,75 kV
- oporność właściwa skrośna w dostawie $20 \times 10^{15} \text{ om} \times \text{cm}$
- oporność właściwa skrośna po 24 godzinach sezonowania w 95% wilgotności względnej $6 \times 10^{14} \text{ om} \times \text{cm}$
- wytrzymałość na zerwanie wszerz – $4,2 \text{ kG/mm}^2$
- wytrzymałość na zerwanie wzdłuż – $6,8 \text{ kG/mm}^2$

Tereszpan taki może być stosowany do izolacji żłobkowej silników elektrycznych.

Przykład III. W kolbie trójszyjnej pojemności 6 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i mieszadło umieszcza się 1130 g wody, w której rozpuszcza się 108 g polialkoholu winylowego o stopniu hydrolizy 88%, 12 g emulgatora niejonowego będącego produktem kondensacji kwasu oleinowego i tlenu etylenu w stosunku molowym 1:7 oraz dodaje 36,0 g octanu butylu i 0,21 g nadsiarczanu potasu. Zawartość kolby podgrzewa się mieszając do temperatury 75°C i wkrapla mieszaninę 621 g akrylanu butylu, 612 g octanu winylu i 18 g kwasu akrylowego z szybkością około 300 ml/godzinę. Po 1,5 godziny (to jest po wkropleniu około 35% wagowych całkowitej ilości monomerów), do mieszaniny reakcyjnej wlewa się roztwór 3,78 g 90% całkowitej ilości nadsiarczanu potasu w 100 ml wody, nie przerywając wkraplania monomerów, a po jego zakończeniu dodaje się jeszcze roztwór 0,21 g (5% całkowitej ilości) nadsiarczanu potasu w 25 ml wody i mieszając utrzymuje się zawartość kolby w temperaturze 85°C przez 1 godzinę. Otrzymuje się dyspersję o lepkości 5000 cP w 20°C (wiskozymetr Brookfielda) o zawartości wolnych monomerów w przeliczeniu na akrylan butylu 0,3%. Sucha pozostałość około 49%, pH = 3,5. Tę otrzymaną dyspersję stosuje się między innymi do klejenia drewna i papieru.

Przykład IV. W kolbie pojemności 500 ml wyposażonej tak, jak w przykładzie III rozpuszcza się 18 g polialkoholu winylowego o stopniu hydrolizy 88%, 2 g emulgatora niejonowego będącego produktem kondensacji kwasu oleinowego i tlenu etylenu w stosunku molowym 1:7, – 0,175 g (25% całkowitej ilości) nadsiarczanu potasu i 0,22 g NaHCO_3 w 205 ml wody, wlewa 20 g ftalanu dwubutylu i 6 g octanu butylu i ogrzewa całość do temperatury 73°C . W tej temperaturze rozpoczyna się wkraplanie mieszaniny 60 g akrylanu butylu, 137 g octanu winylu i 3 g kwasu akrylowego. Po wkropleniu 15% wagowych całości mieszaniny do kolby wysypuje się 0,49 g (70% całkowitej ilości) nadsiarczanu potasu. Po zakończeniu wkraplania monomerów, to jest po około 4 godzinach wysypuje się jeszcze 0,105 g nadsiarczanu potasu i ogrzewa dalej mieszaninę reakcyjną w temperaturze 80°C przez 1,5 godziny. Następnie dodaje się 0,5 g NaHCO_3 i chłodzi całość do temperatury pokojowej.

Lepkość otrzymanej w ten sposób dyspersji wynosi około 5500 cP w 20°C (wiskozymetr Brookfielda), pH = 4,8, sucha pozostałość około 49%, zawartość wolnych monomerów w przeliczeniu na akrylan butylu – 0,4%.

Tak otrzymaną dyspersję można stosować między innymi do klejenia pianki poliuretanowej z tkaniną w przemyśle meblarskim.

Przykład V. Do reaktora pojemności 63 l wyposażonego tak, jak w przykładzie I wlewa się 14,05 kg wody i rozpuszcza w niej 0,87 kg polialkoholu winylowego o stopniu hydrolizy 88% i 0,129 kg emulgatora niejonowego będącego produktem kondensacji kwasu oleinowego i tlenu etylenu w stosunku molowym 1:7. Po rozpuszczeniu składników wlewa się do reaktora 0,45 kg 10% roztworu NaHCO_3 , 0,004 kg nadsiarczanu potasu w 150 ml wody i 0,25 kg octanu butylu. Po podgrzaniu zawartości reaktora do 75°C rozpoczyna się jej przedmuchiwanie azotem i wkraplanie mieszaniny o składzie: 5,00 kg akrylanu butylu 6,60 kg octanu winylu i 0,25 kg kwasu akrylowego z szybkością około 600 ml/godzinę. Po 1 godzinie przerywa się przedmuchiwanie mieszaniny reakcyjnej i rozpoczyna trwające około 10 minut wkraplanie roztworu 0,034 kg nadsiarczanu potasu w 1200 ml wody. Wkraplanie monomerów prowadzi się dalej, a po jego zakończeniu wlewa się roztwór 0,005 kg nadsiarczanu potasu w 150 ml wody i ogrzewa zawartość reaktora jeszcze przez 2 godziny w temperaturze 85°C . Otrzymuje się dyspersję o lepkości około 1450 cP w 20°C (wiskozymetr Brookfielda), suchej pozostałości około 40% pH = 5,0 i zawartości wolnych monomerów w przeliczeniu na akrylan butylu – 0,25%. Otrzymaną tym sposobem dyspersję neutralizuje się przy pomocy rozcieńczonego roztworu amoniaku do pH około 6,5 i stosuje między innymi do łączenia azbestocementu ze styropianem.

Przykład VI. Do reaktora pojemności 250 l wyposażonego tak, jak w przykładzie I wlewa się uprzednio przyrządzony roztwór 4,35 kg polialkoholu winylowego o stopniu hydrolizy 88% w 60,75 kg wody demineralizowanej 0,645 kg emulgatora niejonowego będącego produktem kondensacji kwasu oleinowego i tlenu etylenu w stosunku molowym 1:7, 1,62 kg 10% roztworu wodnego NaHCO_3 i roztwór 0,0225 kg (10% całkowitej ilości) nadsiarczany potasu w 800 g wody. Całość podgrzewa się gorącą wodą w płaszczu reaktora przy stałym mieszanii do 75–80°C. Gdy temperatura osiągnie 50–55°C wlewa się do reaktora 1,9 kg octanu butylu. Po osiągnięciu w reaktorze 75°C rozpoczyna się przedmuchiwanie zawartości reaktora azotem o nadciśnieniu 0,1 atm. przez rurkę sięgającą dna reaktora i wkraplanie mieszaniny monomerów zawierającej 34,5 kg akrylanu butylu, 33 kg octanu winylu i 1 kg kwasu akrylowego z szybkością 12,5 l/godzinę. Po jednej godzinie wkraplanie przerywa się i dozuje przez około 1/2 godziny, roztwór 0,180 kg (80% całkowitej ilości) nadsiarczany potasu w 7,5 l wody. Następnie przerywa się dopływ azotu i znów wkrapla monomery z identyczną szybkością jak poprzednie. Podczas wprowadzania monomerów z chłodnicy zwrotnej powinien spływać tylko niewielki strumyczek kondensatu, co oznacza, że wkraplane monomery od razu ulegają polimeryzacji. Po wprowadzeniu całkowitej ilości monomerów do reaktora wlewa się 0,0225 kg nadsiarczany potasu w 800 ml wody i zawartość reaktora grzeje się do 80–85°C utrzymując ją w tej temperaturze przez 1,5 – 2 godzin. Następnie reaktor chłodzi się do temperatury pokojowej i wylewa gotowy produkt. Otrzymana dyspersja ma lepkość około 20000 cP (wiskozymetr Brookfielda), suchą pozostałość około 50% i pH = 5. Zawartość wolnych monomerów w przeliczeniu na akrylan butylu – 0,2%.

300 części wagowych tak otrzymanej dyspersji rozcieńcza się 24 cz. wagowych wody i umieszcza w ugniatacce zetowej. Tam dodaje się 32 cz. wagowe 2,8% wody amoniakalnej, 87 cz. wagowych stopu kalafonii z ftalanem 2-etyloheksylovym i 196 cz. wagowych mączki anhydrytowej. Uzyskuje się po wymieszaniu gęsty klej (lepkość około 100000 cP na wiskozometrze Brookfielda). Klej ten bezpośrednio lub po niewielkim (do 10%) rozcieńczeniu wodą stosuje się do klejenia wykładzin i płytek podłogowych. Dla klejenia wykładziny typu Pogulan Specjal (francuska) z betonem otrzymuje się następujące wartości wytrzymałości na oddzieranie (kG/cm)

	po 30 dniach	po 30 dniach
a) bez czasu otwartego	1,85	1,16
b) z czasem otwartym 20 minut	1,75	1,25
c) po 3 godzinnym działaniu wody	1,68	—

Dla klejenia płytek podłogowych PCW z betonem otrzymuje się następujące wartości siły oddzierającej w kG.

	po 10 dniach	po 30 dniach
a) bez czasu otwartego	48,8	67,5
b) z czasem otwartym 20 minut	41,6	48,2

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania terpolimeru z akrylanu butylu, octanu winylu i kwasu akrylowego w dyspersji wodnej w zakresie temperatur 70 do 85°C, w obecności emulgatora niejonowego i nadsiarczany dodawanego jako inicjator w ilości od 0,1 do 1% wagowego w stosunku do monomerów, znamieny tym, że całkowitą ilość monomerów wprowadza się w sposób ciągły do przyrządzonej przed rozpoczęciem reakcji mieszaniny zawierającej wodę, emulgator niejonowy, polialkohol winylowy, pierwszą porcję nadsiarczany, korzystnie potasu oraz ewentualnie kwaśny węglan sodu i octan butylu, a pozostałą ilość nadsiarczany dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w co najmniej 2 porcjach, korzystnie w roztworze wodnym, po wprowadzeniu od 10 do 35% wagowych całkowitej ilości monomerów, przy czym ostatnią porcję nadsiarczany dodaje się po zakończeniu dozowania monomerów oraz ilość nadsiarczany w kolejnych porcjach dobiera się tak, aby pierwsza i ostatnia porcja zawierała razem od 10 do 50% wagowych jego całkowitej ilości.