

CESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 06 11 85
(21) (PV 7973-85)

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 15 07 88

250439
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 33/04
C 09 J 3/14

(75)
Autor vynálezu

JURAČKA FRANTIŠEK ing. CSc., KLUGAR JINDŘICH ing.,
KAŠTÁNEK ALOIS ing., PARDUBICE, PIVOŇKOVÁ ALENA ing., SOKOLOV

(54) Vodné disperze akrylových kopolymerů

1

2

Účelem řešení je výrazné zlepšení lepi-
vých vlastností těchto disperzí sestávajících
z dispergovaného polymerního pojiva, vody,
iniciátorů polymerace, emulgátorů a případ-
ně dalších aditiv v kombinacích s tvrdšími
typy disperzí. Dosáhne se toho tím, že jako
nový typ polymerního pojiva tyto disperze
obsahují 40 až 65 % hmot. kopolymeru, při-
praveného emulzní kopolymerací 2-ethylak-
rylátu, butylakrylátu, ethylakrylátu, kyselí-
ny akrylové, methakrylamidu a přísadkou do-
decylmerkaptanu.

Vynález se týká vodných disperzí akrylových kopolymerů, které se uplatňují zejména v obalové technice k modifikaci lepidlových vlastností technických pásek a dále k plastifikaci disperzí, které vytvářejí křehký film.

Akrylové kopolymery vykazují dobrou odolnost vůči povětrnostním podmínkám, odolnost náhlým teplotním změnám a chemickou stálost, především vůči alkáliím. Vodné disperze akrylových kopolymerů jsou připravovány emulzní kopolymerací různých esterů kyseliny akrylové a methakrylové, těchto kyselin a případně dalších komponent, jako styrenu, akrylonitrilu apod., jako například viz pat. jap. 50 096 688, číslo 51 103 955 a 52 074 624.

Tyto vodné disperze akrylových kopolymerů v převážné většině obsahují monomery, které zhoršují pracovní prostředí při přípravě a při manipulaci s výchozími surovinami. Disperze používané ke zvýšení lepivosti značně snižují koheze filmů a zároveň i tepelnou odolnost.

Uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou vodné disperze na bázi akrylových kopolymerů vhodné zejména k plastifikaci disperzí vytvářejících křehké filmy a k modifikaci lepidlových vlastností leteckých pásek a sestávající z dispergovaného polymerního pojiva, vody, iniciátorů polymerace, emulgátorů a případně dalších aditiv. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že jako dispergované polymerní pojivo obsahují 40 až 65 % hmot. kopolymeru připraveného emulzní kopolymerací 25 až 60 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, 10 až 60 hmot. dílů butylakrylátu, 5 až 40 hmot. dílů ethylakrylátu, 2 až 7 hmotnostních dílů kyseliny akrylové, 0,5 až 5 hmot. dílů methakrylamidu a 0,1 až 2 hmot. díly dodecylmerkaptanu.

Předností disperzí podle předloženého vynálezu je především to, že přítomnost dodecylmerkaptanu výrazně zvyšuje jejich lepidlové vlastnosti v kombinacích s tvrdšími typy disperzí. Zároveň tyto disperze mají příznivý vliv na schopnost smáčení povrchů, na které jsou aplikovány. Jsou velmi dobře mísitelné s ostatními typy disperzí a nezpůsobují rozsazování během skladovacího procesu.

Jako povrchově aktivní látky, emulgátory, se s výhodou používají 30- až 33% vodné roztoky, jako například ethoxylované nonylfenoly, alkylpolyethylen glykoly, soli esterů kyseliny sulfojantarové apod. Takovéto látky zabezpečují stabilitu výchozí emulze monomerů a přispívají ke stabilitě konečné disperze kopolymeru akrylových monomerů. Zajišťují dostatečnou polymerační rychlost i velikost částic, nízkou pěnovitost disperze a zvyšují snášenlivost s různými komponenty při formulacích.

Jako iniciační systém se osvědčuje nejčastěji v emulzní kopolymeraci používaný redoxní systém peroxodisíran draselný nebo amonný a disiřičitan sodný nebo draselný v hmotnostním poměru 1 : 0,4 až 0,6 a v množ-

ství 0,02 až 0,8 hmotnosti směsi monomerů.

Vodné disperze akrylových kopolymerů podle vynálezu jsou mléčné kapaliny, lehce tekoucí, nezpěněné s viskozitou 20 až 200 mPa . s, v tenké vrstvě v procházejícím světle průsvitné, pravidelně schnoucí v transparentní bezbarvý, silně lepidlový film. Velikost částic disperze je menší než 0,3 μ m.

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

Příklad 1

Do reaktoru se předloží 15 hmot. dílů destilované vody, obsahující 0,009 hmot. dílů rozpuštěného $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Reaktor se vyhřeje na 55 °C a vypláchne dusíkem. V 60 hmot. dílech destilované vody se rozpustí 0,4 hmot. dílů polyvinylalkoholu (Mowiolu 4-88) a 7 hmot. dílů alkylfenolpolyethylen glykolyethersulfátu (Fenopon EP 110) a v roztoku se zemulguje homogenní směs monomerů sestávající z 50 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, 18 hmot. dílů butylakrylátu, 24,9 hmot. dílů ethylakrylátu, 5 hmot. dílů kyseliny akrylové, 2 hmot. díly methakrylamidu a 0,1 hmot. dílu dodecylmerkaptanu. K emulzi se přidají 2 hmot. díly ethoxylovaného nonylfenolu (Disponil NP 20) a emulze se mícháním zhomogenizuje. Ve 3 hmot. dílech vody se rozpustí 0,35 hmot. dílů peroxodisíranu amonného a ve 3 hmot. dílech vody se připraví roztok dvojsiřičitanu draselného. K předehřáté vodě v reaktoru se začne současně za míchání přikapávat uvedená emulze monomerů a roztok iniciátorů tak, aby byla udržena v reaktoru teplota 55 až 60 °C a aby byly jak emulze, tak i roztoky iniciátorů dávkovány pravidelně a v odpovídajícím poměru. Po ukončení přikápu se zvýší teplota v reaktoru na 70 °C a zvolna se přikape roztok 0,1 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,5 hmot. dílech vody a disperze se míchá při teplotě 70 °C po dobu 1 hodiny a při 80 °C ještě 1 hodinu a pak se ochladí na 25 až 30 °C a zvolna se přidá 0,7 hmot. dílu 12% roztoku čpavku. Disperze se pak homogenizuje 30 minut mícháním.

Získaná disperze je mléčná kapalina, bez koagulátu a má následující vlastnosti:

sušina — 54,5 % hmot.

pH — 4

konzistence výtokovým pohárkem —
— 35 s/4 mm/20 °C

Příklad 2

Postupuje se jako v příkladě 1, s tím rozdílem, že do reaktoru se předloží 7 hmot. dílů destilované vody, obsahující 0,004 hmot. díly rozpuštěného $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a vyhřeje se na 80 °C. Emulze monomerů sestávající z 25 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, 60 hmot.

dílů butylakrylátu, 5 hmot. dílů ethylakrylátu, 3 hmot. dílů kyseliny akrylové, 5 hmot. dílů methakrylamidu a 2 hmot. dílů dodecylmerkaptanu se disperguje v roztoku 0,5 hmot. dílů polyvinylalkoholu (Mowiol 4-88) a 3,8 hmot. dílu nonylfenolpentaethylenglykolethersulfátu sodného (Disponil AES 60) ve 40 hmot. dílech destilované vody a k vytvořené stálé emulzi se přidá 3,5 hmot. dílů ethoxylovaného nonylfenolu (Disponil NP 20) a emulze se zhomogenizuje mícháním. Dávkuje se do reaktoru současně a v odpovídajících objemových proporcích s roztoky iniciátorů 0,62 hmot. dílu peroxodisíranu amonného ve 3,5 hmot. dílech destilované vody a 0,24 hmot. dílu dvojsiřičitanu sodného ve stejném objemu vody. Reakční teplota během příkapu se udržuje na $78 \pm 2^\circ\text{C}$. Po ukončení příkapu se disperze míchá při téže teplotě ještě 1 hodinu a přidá se roztok 0,2 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,5 hmot. dílu vody a míchá se další 1 hodinu při stejné teplotě, načež se obsah reaktoru ochladí na 25 až 30°C a přidá se 0,8 hmot. dílu 12% roztoku čpavku.

Získaná mléčná disperze má následující vlastnosti:

sušina — 64,5 % hmot.
pH — 3,5
konzistence výtokovým pohárkem —
— 45 s/4 mm/20 °C

Příklad 3

Postupuje se stejným postupem jako v příkladech 1 a 2, s tím rozdílem, že do reaktoru se předloží 21,5 hmot. dílu vody s obsahem 0,012 hmot. dílu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a vyhřeje se na 80°C . Emulze se připraví dispergací směsi monomerů sestávající z 25 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, 34,5 hmot. dílu butylakrylátu, 36 hmot. dílů ethylakrylátu, 2 hmot. díly kyseliny akrylové, 0,5 hmot. dílu methakrylamidu a 0,6 hmot. dílu dodecylmerkaptanu v roztoku 0,6 hmot. dílu polyvinylalkoholu (Mowiol 4-88) a 3 hmot. dílů disodné soli parciálního ethoxylovaného esteru kyseliny sulfojantarové (Disponil SUS 87) ve 130 hmot. dílech vody. K homogenní emulzi se pak přidají 4 hmot. díly alkylarylpolylethylenglykoetheru (Disponil AAP 43) a emulze se zhomogenizuje. 0,1 hmot. dílu peroxodisíranu amonného ve 2 hmot.

dílech vody se společně s emulzí pravidelně dávkuje v odpovídajících objemech do reaktoru, přičemž teplota reagující disperze se udržuje na 85 až 90°C . Dopolymeraci zajistí příkap 0,1 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,5 hmot. dílu vody. Po ochlazení se upraví pH přidávkem 0,5 hmot. dílu 12% roztoku čpavku.

Homogenní mléčná disperze má následující vlastnosti.

sušina — 40 % hmot.
pH — 3,8
konzistence výtokovým pohárkem —
— 28 s/mm/20 °C

Příklad 4

Do 13,3 hmot. dílu vody v reaktoru, obsahující 0,008 hmot. dílu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, vyhřáté na 65°C se přidává pravidelným proudem emulze připravená z homogenní směsi monomerů sestávající z 60 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, 10 hmot. dílů butylakrylátu, 20,6 hmot. dílu ethylakrylátu, 7 hmot. dílů kyseliny akrylové, 1 hmot. dílu methakrylamidu a 1,4 hmot. dílu dodecylmerkaptanu, dispergované ve vodném roztoku 80 hmot. dílů vody, 0,4 hmot. dílu polyvinylalkoholu (Mowiol 4-88) a 4 hmot. dílů nonylfenolpentaethylenglykolethersulfátu sodného (Etoxon AF 5), k níž se nakonec přidá 1 hmot. díl nonylfenolpentaethylenglykoetheru (Slovafol 905) a v náležitých objemových proporcích roztoky iniciátorů sestávající z 0,35 hmot. dílu peroxodisíranu amonného ve 3 hmot. dílech vody a 0,14 hmot. dílu disiřičitanu sodný ve 3 hmot. dílech vody. Teplota v reaktoru se udržuje během příkapu na $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Po ukončení příkapu se teplota udržuje na 70°C ještě další 2 hodiny. Po jedné hodině míchání se přidá roztok 0,15 hmot. dílu peroxodisíranu amonného v 0,5 hmot. dílu vody a po ochlazení disperze na 25°C se pH upraví příkapem 0,8 hmot. dílu 12% roztoku čpavku.

Mléčná, homogenní disperze má tyto vlastnosti:

sušina — 51,2 % hmot.
pH — 4
konzistence výtokovým pohárkem —
— 30 s/4 mm/20 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vodné disperze na bázi akrylových kopolymerů, vhodné zejména k plastifikaci disperzí vytvářejících křehké filmy a k modifikaci lepivých vlastností technických pásek, sestávající z dispergovaného polymerního pojiva, vody, iniciátorů polymerace, emulgátorů a případně dalších aditiv, vyznačující se tím, že jako dispergované polymerní pojivo obsahují 40 až 65 % hmotnostních

kopolymeru připraveného emulzní kopolymerací 25 až 60 hmotnostních dílů 2-ethylhexylakrylátu, 10 až 60 hmotnostních dílů butylakrylátu, 5 až 40 hmotnostních dílů ethylakrylátu, 2 až 7 hmotnostních dílů kyseliny akrylové, 0,5 až 5 hmotnostních dílů methakrylamidu a 0,1 až 2 hmotnostní díly dodecylmerkaptanu.

