



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221942

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 2/20  
C 09 D 3/80

(22) Přihlášeno 08 12 80  
(21) (PV 8602-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 06 12 79  
(7942093) Velká Británie

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 03 85

(72) Autor vynálezu BROMLEY CHARLES, THOMPSON MORICE WILLIAM, SLOUGH (Velká Británie)  
(73) Majitel patentu IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN (Velká Británie)

(54) Způsob výroby stálé disperze mikročástic v nevodném  
kapalném prostředí

1

Vynález se týká způsobu výroby zesíťovaných mikročástic polymeru, které se hodí pro přidávání do povlakových hmot za účelem modifikace rheologických vlastností těchto hmot a/nebo fyzikálních vlastností povlaků získaných z těchto hmot.

Nedávno byla popsána řada různých povlakových hmot obsahujících polymerní mikročástice, které jsou nerozpustné, ale stabilně dispergované v pojivu. Jako citace lze uvést (DOS č. 2 818 093, 2 818 094, 2 818 095, 2 818 100 a 2 818 102, Evropské patentové přihlášky č. 78 300 095 a 78 300 419), britské patenty č. 1 242 054, 1 451 948 a 1 538 151 a patenty USA č. 3 929 693, 4 025 474 a 4 115 472. Mikročástice se obvykle přidávají do povlakových hmot z jednoho nebo z obou následujících důvodů:

1. za účelem modifikace rheologických vlastností hmoty, které ovlivňují jejich chování po aplikaci na substrát;

2. za účelem modifikace mechanických nebo fyzikálních vlastností povlakového filmu, který se získá po aplikaci hmoty na substrát.

Mikročástice, které byly až dosud popsány ve shora uvedené patentové literatuře, jsou jak jednoduchého, tak složeného (kompozitního) typu.

Mikročástice jednoduchého typu jsou v podstatě kulovité částice koloidních rozměrů, které jsou homogenní s ohledem na polymer, ze kterého jsou vytvořeny. Požadované nerozpustnosti mikročástic v pojivové složce povlakové hmoty se dosahuje buď tím, že se jako polymer pro tvorbu mikročástic zvolí takový polymer, který je nerozpustný v pojivové složce, nebo tím, že se polymeru, který by jinak byl v pojivu rozpustný, dodá určitý stupeň zesíťování.

221942

Mikročástice složeného typu mají kulovité jádro, které má podobný charakter jako jednoduché mikročástice, a toto jádro je spojeno s vnější vrstvou druhého polymeru, který není zesíťován. Tento druhý polymer se často volí tak, aby byl kompatibilní s hlavní filmotvornou pryskyřicí povlakové hmoty, do které se mají mikročástice přidat.

Rovněž metody přípravy mikročástic polymerací vhodných monomerů jsou různého typu. Obzvláštní význam mají ty postupy, při kterých se výsledný polymer přímo získá ve formě částic, jako disperze v kapalině, která je nerozpouštědlem pro polymer. Takto získané částice lze oddělit od disperzní kapaliny a pak přidat do povlakové hmoty nebo ve vhodných případech se může samotná disperze smísit s ostatními složkami povlakové hmoty. Pro výrobu takových disperzí se obvykle používá dvou postupů.

1. Technologie disperzní polymerace v nevodném prostředí. Při tomto postupu se monomer polymeruje v inertní organické kapalině, která rozpouští monomer, ale nikoliv výsledný polymer. Polymerace se provádí v přítomnosti polymeračního iniciátoru a polymerního stabilizátoru, které jsou rozpouštěny v disperzní kapalině, takže výsledné částice disperze jsou stericky stabilizovány proti hrubé flokulaci.

2. Technologie emulzní polymerace ve vodném prostředí. Při tomto postupu se monomer polymeruje ve vodné emulzi v přítomnosti vodorozpustného polymeračního iniciátoru a vodorozpustného povrchově aktivního činidla. Polymerní částice jsou v tomto případě stabilizovány proti hrubé flokulaci převážně v důsledku toho, že nesou elektrické náboje.

Metody, které jsou k dispozici, mají však určitá omezení, pokud se týče druhu mikročástic, které jimi lze úspěšně vyrobit. V případě, že jsou mikročástice určeny pro modifikaci mechanických vlastností povlaku, zejména tam, kde je žádoucí snížit křehkost filmu bez toho, aby bylo nutno se uchýlit k použití vnějších změkčovadel, měly by mikročástice mít při teplotě okolí kaučukovitý charakter. To ale vyžaduje, aby byl polymer, ze kterého jsou mikročástice vytvořeny, odvozen převážně od tzv. "měkkých" monomerů, jako je etylakrylát, propylakrylát, 2-etylhexylakrylát, butylmetakrylát, 2-etoxyetylmetakrylát, vinylacetát nebo vinylpropionát. Takové monomery se však snadno nepropůjčují k polymeraci technologií polymerace v nevodné disperzi, poněvadž je obtížné nalézt inertní kapalinu, ve které by byly rozpustné, ale ve které by byl polymer z nich vzniklý nerozpustný. Homopolymery nebo kopolymery těchto monomerů mají tendenci se značně rozpouštět v kapalných alifatických uhlovodících, které jsou přednostním prostředkem pro polymeraci v disperzi monomerů, jako je metylmetakrylát. V důsledku toho je velmi obtížné získat takové částice ve stabilní dispergované formě. Kromě toho tam, kde je žádoucí, aby byl polymer, ze kterého jsou mikročástice vytvořeny, zesíťovaný, technologie disperzní polymerace v nevodném prostředí vykazuje další omezení v tom, že pokud se nepoužije speciálních opatření, síťování se musí provádět až poté, co je hlavní polymerace monomeru skončena. Jinak je použití stabilizátoru neúčinné a existuje nebezpečí, že částice budou flokulovat v průběhu polymerace. V praxi se tím vylučuje možnost zavádění zesíťování použitím komonomerů, které jsou polyfunkční vůči polymerační reakci, například etylenglykoldimetakrylátu a místo toho je nutno používat komonomerů obsahujících vzájemně reaktivní skupiny, jejichž reakcí se mohou vytvořit kovalentní vazby. Takové reakce se přednostně provádějí v odděleném následném stupni.

Těmto obtížím se lze vyhnout polymerací takových monomerů, včetně polyfunkčních monomerů, je-li to žádoucí, technologií emulzní polymerace ve vodném prostředí. V tomto případě však vyvstává jiný problém, spojený s přítomností iontových látek odvozených od použitého iniciátoru a/nebo povrchově aktivní látky v disperzi. Aby bylo možno takto získaných mikročástic použít do povlakových hmot, zejména do povlakových hmot obsahujících nevodná ředidla, je zapotřebí částice co možná nejúplněji zbavit těchto iontových látek. To se obvykle provádí tím, že se částice nejprve srazí z vodné disperze, pak se promyjí vodou a nakonec vysuší. Nutnost provádět tyto tři meziprocedury je samozřejmě nevýhodná a v každém případě je přesto odstranění iontových látek obvykle neúplné.

V Československém patentu č. 221941 je popsán způsob výroby stálých disperzí složených mikročástic tvořených zesíťovaným polymerem v nevodném prostředí, při kterém se lze vyhnout obtížím a omezením uvedeným shora. Uvedený způsob se provádí tak, že se vhodný monomer nebo monomery polymerují v disperzi ve vodném prostředí za takových definovaných podmínek, že vzniknou jádra částic ze zesíťovaného polymeru, které jsou stericky stabilizovány v disperzi v uvedeném prostředí, pak se v disperzi získané ve stupni 1 polymeruje opět za definovaných podmínek jeden nebo více monomerů za vzniku nezesíťovaného polymeru a pak se převedou polymerní mikročástice ze vzniklé disperze do nevodného prostředí za takových podmínek, aby byly v tomto prostředí stabilně dispergovány.

Nyní se v souvislosti s vynálezem zjistilo, že v určitém případě, kdy jsou zesíťovaná jádra částic stericky stabilizována ve vodném prostředí prostřednictvím polymerních řetězců odvozených od polyetylenglykolu, které jsou solvatovány tímto prostředím, je možno převést tato jádra částic přímo do nevodného prostředí určitého specifického typu za vzniku stálé disperze částic v tomto nevodném prostředí, aniž by bylo nutno vyrábět nějaký druhý nezesíťovaný polymer, s nímž by byly částice spojeny.

Předmětem vynálezu je způsob výroby stálé disperze mikročástic v nevodném prostředí, které mají průměr od 0,01 do 10  $\mu\text{m}$  a sestávají ze zesíťovaného polymeru, vyznačující se tím, že se

1. polymeruje jeden nebo větší počet etylenicky nenasycených monomerů zvolených ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou, kyselinu metakrylovou a jejich alkylestery, v přítomnosti alespoň jednoho monomeru, který je polyfunkční vzhledem k polymerační reakci, ve vodném prostředí, které je tvořeno směsí obsahující a) alespoň 30 % hmotnostních vody a b) ne více než 70 % hmotnostních druhé složky, která je mísitelná s vodou, přičemž druh a množství druhé složky jsou takové, že směs jako celek je schopna rozpouštět polymerovaný monomer nebo monomery v rozsahu odpovídajícím alespoň 3 % hmotnostním, ale nerozpouští vytvořený polymer, přičemž polymerace se provádí při teplotě alespoň o 10 °C vyšší než je teplota přechodu do sklovitého stavu polymeru, přičemž ve vodném prostředí je jako sterický stabilizátor přítomen blokový nebo roubovaný kopolymer obsahující v molekule jednak polymerní složku takového typu, která je solvatovatelná vodným prostředím a skládá se z alespoň jednoho polymerního řetězce odvozeného od polyetylenglykolu o molekulové hmotnosti alespoň 1 000, a jednak další polymerní složku, která je polymerem nebo kopolymerem jednoho nebo většího počtu etylenicky nenasycených monomerů, přičemž tato další polymerní složka je takového typu, že není solvatovatelná vodným prostředím a je schopna se asociovat s vytvořenými polymerními mikročásticemi, koncentrace volného monomeru v polymerační směsi se během postupu udržuje na takové úrovni, že v žádné době nevytváří volný monomer oddělenou fázi a celkové množství polymerovaného monomeru je takové, že výsledná disperze obsahuje alespoň 20 % hmotnostních mikročástic, a pak se

2. výsledná disperze smísí s nevodným kapalným prostředím, přičemž toto kapalně prostředí je takové, že je schopno při teplotě místnosti rozpustit v rozsahu alespoň 10 % hmotnostních polyetylenglykol, od kterého je odvozena shora uvedená solvatovatelná složka blokovaného nebo roubovaného kopolymeru, v případě, že je uvedený polyetylenglykol v nehydratovaném stavu,

a pak se ze směsi odstraní voda a druhá složka vodného prostředí mísitelná s vodou destilací ve formě azeotropické směsi.

Druhou složkou shora popsaného vodného prostředí může být jedna látka nebo směs dvou nebo více látek, která je mísitelná s vodou.

Vodné prostředí je schopné rozpustit monomer nebo monomery v rozsahu odpovídajícím přednostně alespoň 10 % hmotnostním.

Pod označením teplota přechodu do sklovitého stavu ( $T_g$ ) se rozumí teplota, při které polymer vyrobený způsobem podle vynálezu přechází ze sklovitého stavu do kaučukovitého stavu nebo naopak. Uvedenou teplotou  $T_g$  je za normálních okolností teplota  $T_g$  100% polymeru vyrobeného polymerací ve hmotě. V případě že se však, jak je uvedeno dále, záměrně přidává k polymerační směsi plastifikační látka, za účelem snížení skutečné teploty  $T_g$  polymeru, považuje se pro účely vynálezu za hodnotu teploty přechodu do sklovitého stavu teplota  $T_g$  měkčeného polymeru. I v tom případě, že se změkčovadlo pro polymer nepřidává jako takové, hodnota  $T_g$  polymeru v prostředí, ve kterém se nachází, za podmínek získaných během polymerace, může být poněkud nižší než je hodnota  $T_g$  polymeru vyrobeného polymerací ve hmotě, díky určitému změkčení polymeru zbylým monomery nebo jinými složkami polymerační směsi. V praxi může být tedy možné pracovat při poněkud nižší minimální polymerační teplotě, než by ukazovala hodnota  $T_g$  polymeru vyrobeného polymerací ve hmotě. Účinek takového náhodného změkčení na hodnotu  $T_g$  se však obtížně předvídá a i když jej lze obecně určit pokusně, bývá za těchto podmínek účelnější volit teplotu polymerace s ohledem na teplotu  $T_g$  polymeru vyrobeného polymerací ve hmotě. Hodnota  $T_g$  polymeru vyrobeného polymerací ve hmotě nebo záměrně změkčeného polymeru se může určit pro účely vynálezu experimentálně způsoby, které jsou odborníkům dobře známé, na polymeru stejného složení, jako je polymer, který má vzniknout při způsobu podle vynálezu, ale získaném nějakou jinou cestou, například polymerací monomerů ve hmotě nebo v roztoku, přičemž se popřípadě dodatečně přidá změkčovadlo. Alternativně lze  $T_g$  hodnoty známým způsobem vypočítat ze znalosti monomerního složení polymeru.

Jako ilustraci lze uvést tyto hodnoty  $T_g$  polymerů vyrobených polymerací ve hmotě (poměry jsou uvedeny ve hmotnostních %): 50:50 metylmetakrylát-butylakrylátový kopolymer 4 °C, 80:20 metylmetakrylát-2-ethylhexylakrylátový kopolymer 41 °C, homopolymer etylakrylátu -22 °C, homopolymer metylmetakrylátu změkčený v poměru 60:40 polyesterem na bázi směsi neopentylglykolu a butylalkoholu a kyseliny adipové, jako změkčovadlem, 55 °C. Každý z těchto polymerů lze úspěšně připravit ve formě vodného latexu způsobem podle vynálezu při polymerační teplotě v rozmezí od 70 do 90 °C, které se normálně používá při polymeraci akrylových monomerů v přítomnosti azoiniciátoru.

Z akrylových monomerů, kterých lze použít ve stupni 1 způsobu podle vynálezu, lze uvést zejména kyselinu akrylovou a kyselinu metakrylovou a jejich alkylestery, jako je metylmetakrylát, etylmetakrylát, butylmetakrylát, laurylmetakrylát, etylakrylát, butylakrylát, hexylakrylát, n-oktylakrylát, laurylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, nonylakrylát, benzylmetakrylát a cetostearylakrylát.

Jako monomerů, které jsou polyfunkční vzhledem k polymerační reakci, tj. jako síťovadel pro zesíťování polymeru tvořícího jádra mikročástic se přednostně používá esterů nenasycených jednomocných alkoholů s nenasycenými monokarboxylovými kyselinami, jako je allylakrylát, allylmetakrylát, butenylakrylát, butenylmetakrylát, undecenylakrylát, undecenylmetakrylát, vinylakrylát a vinylmetakrylát, dieny, jako je butadien a isopren, estery nenasycených jednomocných alkoholů s polynenasycenými karboxylovými kyselinami, jako je etylsorbát a dietylmukonát, diestery nenasycených glykolů nebo diolů s nenasycenými monokarboxylovými kyselinami, jako je etylenglykoldiakrylát, etylenglykoldimetakrylát, polyfunkční aromatické sloučeniny jako je divinylbenzen a jiné dvojnásobně nenasycené sloučeniny, jako je ester kyseliny metakrylové a etylenglykolmonodicyklopentenyléteru.

Množství síťujícího monomeru nebo monomerů může kolísat v závislosti na požadovaném stupni zesíťování polymeru, ale obvykle je vhodné množství 0,2 až 10, přednostně 0,5 až 1 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů.

Podle toho, jakého monomeru nebo jakých monomerů se použije pro tvorbu polymeru tvořícího mikročástice, může být tento polymer za teploty místnosti buď kaučukovitý nebo sklovitý, tj. může mít teplotu  $T_g$  ležící buď pod nebo nad teplotou místnosti. Volba  $T_g$  závisí do určité míry na účelu, pro který se mají mikročástice přidávat do povlakové hmoty.

V případě, že je žádoucí modifikovat mechanické nebo fyzikální vlastnosti konečného povlakového filmu, je vhodné, aby byl polymer tvořící jádro mikročástic při teplotě místnosti kaučukovitý a výhodné je, když má teplotu  $T_g$  pod  $-20^\circ\text{C}$ . Horní hranice  $T_g$  polymeru může být určena praktickými ohledy vztahujícími se k provádění polymerace při teplotě alespoň o  $10^\circ\text{C}$  vyšší než je teplota  $T_g$  tohoto polymeru.

Teplota polymerace monomeru nebo monomerů je přednostně o alespoň  $20^\circ\text{C}$  a výhodněji o alespoň  $30^\circ\text{C}$  vyšší než je teplota přechodu do sklovitého stavu polymeru, který se připravuje. Obecně je vhodná polymerační teplota od  $30$  do  $80^\circ\text{C}$ .

Teplota, při které se polymerace provádí, je tedy závislá především na hodnotě  $T_g$  polymeru, který se má v disperzi vyrábět. Poté, co se zvolí vhodná teplota, zvolí se též složení vodného prostředí, ve kterém se má postup provádět. Aby se usnadnilo udržování konstantní polymerační teploty, přednostně se volí složení vodného prostředí tak, aby jeho teplota varu odpovídala polymerační teplotě. Tento požadavek je třeba brát v úvahu při volbě druhu a množství druhé složky směsi mísitelné s vodou. S ohledem na to, že mnohé monomery, které přicházejí v úvahu pro použití při způsobu podle vynálezu, se účinně polymerují při teplotě v rozmezí od  $70$  do  $90^\circ\text{C}$ , musí se jako druhá složka vodného prostředí, nebo jako její součást, volit kapalina s teplotou varu podstatně nižší, než je teplota varu vody.

V praxi může docházet k určité interakci mezi těmito proměnnými. Tak například volnost výběru složení vodného prostředí tak, aby to vyhovovalo určité pracovní teplotě, může být omezena potřebou nalézt druhou složku mísitelnou s vodou, která by neměla silný rozpouštěcí účinek na vyrobený polymer. Pokud by druhá složka takový účinek měla, vodné prostředí jako celek by nebylo nerozpouštědlem polymeru a mohlo by vznikat značné množství polymeru v roztoku místo v disperzi. V případě, že vodné prostředí obsahuje poměrně těkavou kapalinu mísitelnou s vodou, může se dostupné rozmezí složení formulací rozšířit tím, že se do něho zahrne další vodorozpustná složka, která nemá teplotu varu nižší než je teplota varu vody. Takovou další složkou může být buď pevná látka nebo kapalina, která napomáhá dosažení požadované rovnováhy rozpouštěcích a nerozpouštěcích vlastností vodného prostředí. Je však žádoucí, aby bylo ve směsi přítomno dostatečné množství níževroucí součástí umožňující refluxovat polymerační směs. Další faktor, který je třeba brát v úvahu, spočívá v požadavcích na trvalý obsah jiných látek než je voda ve spojitě fází výsledné disperze. Když je kapalina mísitelná s vodou, která je součástí vodného prostředí, dostatečně těkavá, že je ji možno refluxovat při polymerační teplotě, bývá obvykle možné tuto součást, je-li to žádoucí, oddestilovat z disperze po skončení polymerace. Naproti tomu součástí mísitelné s vodou, které mají vyšší teplotu varu, nelze tímto způsobem často oddělit ze spojitě fází.

Termínu "vodné prostředí" se používá bez ohledu na to, že voda nemusí být vždy hlavní součástí prostředí, ve kterém se polymerace provádí. V mnoha případech může ve směsi převládat jedna nebo více součástí mísitelných s vodou. V praxi se používá co nejvyššího obsahu vody v souladu s tím, že vodné prostředí má mít schopnost rozpouštět polymerovaný monomer alespoň v takovém rozsahu, aby se zabránilo vytvoření oddělené monomerní fáze a zároveň má být nerozpouštědlem pro vyrobený polymer. Je zřejmé, že stupeň rozpustnosti, který má vodné prostředí mít pro monomer, bude záviset na koncentraci volného monomeru v polymerační směsi, kterou je žádoucí udržovat během postupu, a tato koncentrace bude záviset na rychlosti, jakou má polymerace probíhat. V praxi bude voda tvořit nejčastěji  $30$  až  $70\%$  hmotnostních vodného prostředí.

Z látek, které se hodí pro použití jako součástí vodného prostředí mísitelné s vodou, lze uvést zejména nižší alifatické alkoholy. Přednostním alkoholem je metanol, ale etanol je rovněž velmi vhodný. Z vody a metanolu lze vyrobit směsi, které mají teplotu varu, jak v optimálním rozmezí polymerační teploty, tak dostatečně nad teplotou přechodu polymeru do sklovitého stavu. V takových směsích lze způsob podle vynálezu uspokojivě provádět s různými akrylovými nebo vinylovými monomery. Etanol je o trochu méně vhodný než metanol,

poněvadž je účinnější jako terminátor řetězců při polymeraci, což může způsobovat obtíže při získávání dispergovaného polymeru s vyšší molekulovou hmotností. Etanol je rovněž účinnějším rozpouštědlem mnohých polymerů, než je metanol. Nicméně etanol je užitečný v těch případech, kdy monomerní směs, která se má polymerovat, obsahuje značné množství styrenu. V případě polymerů odvozených od esterů kyseliny akrylové a metakrylové s vyššími alkoholy, například od laurylmetakrylátu, je vhodnou součástí vodného prostředí mísitelného s vodou acetonitril.

Vhodnými látkami mísitelnými s vodou, které mají teplotu varu vyšší než je voda, jsou například butanol, 2-metoxyetanol, 2-etoxyetanol, etylenglykol, diethylenglykol a tetraethylenglykol. Obvykle bývá použitelný obsah takových látek ve vodném prostředí poměrně nízký, poněvadž tyto látky mají tendenci být účinnými rozpouštědly mnohých polymerů.

V některých případech je sice nutno provádět jednoduché předběžné pokusy, ale ve většině případů nečiní volba složení vhodného vodného prostředí, které by vyhovovalo různým shora uvedeným požadavkům, žádné vážné potíže, zejména když  $T_g$  vyráběného polymeru nepřekračuje teplotu 60 °C.

Sterické stabilizace polymerních částic, vyrobených ve stupni 1. způsobu podle vynálezu, se dosahuje přítomností blokového nebo roubovaného kopolymeru v polymerační směsi. Jak již bylo uvedeno, tento kopolymer obsahuje v molekule jeden typ polymerní složky, který je solvatovatelný vodným prostředím a který se skládá z alespoň jednoho polymerního řetězce odvozeného od polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti alespoň 1 000 a druhý typ polymerní složky, který není solvatovatelný vodným prostředím a je schopen se asociovat s polymerními mikročásticemi. Tento kopolymer se může do polymerační směsi zavádět různými způsoby. Jednak se může zavádět jako předem plně vytvořená látka vyrobená v oddělené operaci. Za druhé se může tvořit "in situ" během polymeračního stupně 1. tím, že se do reakční směsi uvede před zahájením polymerace prekursor stabilizátoru obsahující ve své molekule zbytek polyethylenglykolu a nenasycené seskupení, které je schopno kopolymerace s polymerovaným monomerním nebo monomery. Za třetí se může tvořit opět "in situ" tím, že se do reakční směsi uvede před polymerací jednoduchý polymer o molekulové hmotnosti alespoň 1 000, který je rozpustný ve vodném prostředí a který obsahuje v molekule řetězec polyethylenglykolu nebo jeho monoalkyléteri a rovněž vodíkové atomy, které jsou odštěpitelné působením volných radikálů za podmínek polymerace a které jsou tedy schopny vyvolat roubovanou polymeraci polymerovatelného monomeru nebo monomerů na uvedeném polymeru.

Použití předem vytvořeného blokového nebo roubovaného kopolymeru jako stabilizátoru při způsobu polymerace ve vodné disperzi je podrobně popsáno v britské přihlášce vynálezu č. 7 924 873. Solvatovatelná polymerní složka tohoto kopolymeru je v konkrétním případě způsobu podle vynálezu odvozena od polyethylenglykolu nebo monoalkyléteri polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti alespoň 1 000, s výhodou o molekulové hmotnosti v rozmezí od 2 000 do 4 000.

Druhou složkou blokového nebo roubovaného kopolymeru, která je schopna se asociovat s dispergovanými částicemi, může být v nejjednodušším případě látka stejného nebo podobného chemického složení, jako má samotný dispergovaný polymer, který je podle definice nerozpustný ve vodném prostředí a není jím tedy solvatován. Taková polymerní složka bude mít tendenci se asociovat s dispergovaným polymerem. Jako druhá složka se však obecně hodí jakýkoliv polymer nebo kopolymer nenasyceného monomeru, který vyhovuje obecnějším požadavkům na nesolvatovatelnost vodným prostředím. Jako příklady druhé polymerní složky lze uvést polymery a kopolymery odvozené od metylmetakrylátu, etylakrylátu, butylakrylátu, styrenu, terc.butylstyrenu, vinyltoluenu, vinylacetátu a akrylonitrilu. Jako komonomerní složku mohou tyto polymerní složky obsahovat spolu s výše uvedeným monomerním nebo monomery funkční monomer, jako kyselinu akrylovou, metakrylovou, 2-hydroxyethylmetakrylát a 2-hydroxyisopropylmetakrylát.

Předem vytvořený blokový nebo roubovaný kopolymer může mít různou strukturu, od jednoduchého blokového kopolymeru typu AB, ABA nebo BAB, kde symbol A představuje solvatovatelnou a symbol B nesolvatovatelnou složku, přes kopolymery, ve kterých se několikrát opakuje určitý sled, například typu ABABAB.. až k roubovaným kopolymerům typu hřebenu, jejichž strukturu lze vyjádřit vzorcem  $AnB$ , tj. strukturu, ve které je více solvatovatelných složek A připojeno v určitých intervalech k hlavnímu polymernímu řetězci tvořenému hydrofóbní asociovatelnou složkou B. Přednostním kopolymerem je právě posledně jmenovaný kopolymer hřebenevého typu, ve kterém je mírný hmotnostní přebytek solvatovatelných složek A nad nesolvatovatelnými složkami B, odpovídající například poměru od 1,1:1 do 2:1. Rovněž se dává přednost tomu, aby tento typ kopolymeru měl hodnotu  $n$ , tj. počet složek A připojených ke každé složce B v rozmezí od 3 do 10.

Molekulová hmotnost každé solvatovatelné složky A je, jak již bylo uvedeno, alespoň 1 000 a přednostně alespoň 2 000, molekulová hmotnost každé nesolvatovatelné složky B je přednostně alespoň 1 000. Mimoto se přednost dává takovým kopolymerům, které mají celkovou molekulovou hmotnost alespoň 5 000.

Blokový nebo roubovaný kopolymer se může vyrobit jakýmkoliv dobře známým způsobem. Solvatovatelná složka tvořená vhodným derivátem polyetylglykolu se může kopolymerovat s vhodnými monomery za vzniku nesolvatovatelné asociující se složky nebo se může vyjít z předem vytvořené nesolvatovatelné složky a "in situ" se vyrobí požadovaný poly(oxyetylenový) řetězec. Alternativně se mohou obě složky připravit odděleně a pak se mohou kovalentně vázat k sobě prostřednictvím vhodných vzájemně reaktivních skupin. Tak například při přípravě přednostních roubovaných kopolymerů hřebenevého typu se může monometyléter polyetylglykolu o molekulové hmotnosti alespoň 2 000 převést na ester kyseliny akrylové nebo metakrylové a tento meziprodukt se pak může podrobit radikálově iniciované kopolymeraci s jinými nenasycenými monomery, jako se styrenem, etylakrylátem nebo metylmetakrylátem, aby se vytvořil vhodný nesolvatovatelný hlavní polymerní řetězec tvořený složkou B, ke kterému je připojen větší počet postranních řetězců složky A. Jiný vhodný typ adičního kopolymeru se může připravit metodami iontové polymerace. Může se například připravit blok "živého" polystyrenu a tento živý polymer se pak nechá reagovat s etylenoxidem, aby se vytvořil k němu připojený polyoxyetylenový blok.

Je-li to žádoucí, může nesolvatovatelná složka blokového nebo roubovaného kopolymeru, použitého jako stabilizátoru, obsahovat seskupení, která jsou schopna reagovat s monomerními nebo monomery, které se polymerují při způsobu podle vynálezu. Tím se dosáhne kovalentního navázání stabilizátoru k dispergovanému polymeru a stabilita disperze proti flokulaci se tím může posílit. Vhodnými reaktivními seskupeními jsou etylenicky nenasycená seskupení, která mohou kopolymerovat s monomerními nebo funkčními skupinami, které mohou za podmínek polymerace reagovat s komplementárními funkčními skupinami monomeru, například epoxidové skupiny mohou reagovat s monomerními obsahujícími hydroxyskupiny, jako je 2-hydroxyethylmetakrylát. Způsoby zavádění takových reaktivních seskupení do molekuly kopolymeru jsou zřejmé každému odborníkovi v tomto oboru. Tak například při přípravě roubovaného kopolymeru hřebenevého typu, popsaného shora, mohou nenasycené monomery, se kterými se kopolymeruje intermediární ester polyetylglykolu kyselinou akrylovou nebo metakrylovou, obsahovat monomer s epoxidovými skupinami, jako je glycidylakrylát nebo glycidylmetakrylát. Tím se zajistí, že nesolvatovatelný hlavní polymerní řetězec kopolymeru, který vznikne, bude obsahovat postranní glycidyllové skupiny. Těch lze využít přímo k reakci s hlavním monomerní obsahujícími funkční skupinu, jako například hydroxyskupinu, během způsobu polymerace podle vynálezu. Alternativně se může nechat roubovaný kopolymer obsahující glycidylskupiny nechat dále reagovat s etylenicky nenasycenou kyselinou, jako kyselinou akrylovou nebo metakrylovou, čímž se do nesolvatovatelné složky kopolymeru zavedou dvojnásobné vazby, které mohou kopolymerovat s hlavním monomerní nebo monomery v průběhu polymerace.

Když se blokový nebo roubovaný kopolymerní stabilizátor připravuje "in situ" během polymeračního stupně 1. postupu, podle druhé ze shora uvedených alternativních metod, používá se jako prekursoru derivátu polyetylglykolu nebo jeho monoalkyléteri o molekulové hmotnosti alespoň 1 000, přednostně o molekulové hmotnosti v rozmezí od 2 000 do 4 000, který obsahuje kopolymerovatelné nenasycené seskupení. Může se tedy použít esteru glykolu s kopolymerovatelnou nenasycenou kyselinou, například kyselinou maleinovou. Esterifikace glykolu nebo jeho éteri se může provádět transesterifikací za použití nižšího alkylesteru nenasycené kyseliny, například metylmetakrylátu. Alternativně se může glykol nebo jeho éter nechat reagovat s vhodným chloridem kyseliny, například metakryloxychloridem v přítomnosti akceptoru chlorovodíku. Glykol nebo jeho éter se může též nechat reagovat přímo s nenasycenou kyselinou za vzniku esteru nebo s jejím anhydridem za vzniku poloesteru. Jiné vhodné prekursory lze získat reakcí polyvinylpyrrolidonu s koncovou karboxyskupinou (viz britský patent č. 1 096 912) s glycidylmetakrylátem. Ještě další vhodné prekursory lze získat reakcí vodorozpustného polyalkylenglykolu nebo jeho monoalkyléteri s cyklickým anhydridem alifatické karboxylové kyseliny a následující reakcí výsledného polyesteru s epoxysloučeninou obsahující polymerovatelnou dvojnou vazbu. Tak například monoetyléter polyetylglykolu se nechá reagovat s anhydridem kyseliny jantarové a produkt se pak kondenzuje s glycidylmetakrylátem za vzniku prekursoru obsahujícího koncové vinylové seskupení. Tento způsob přípravy prekursoru je účelný zejména proto, že se lze při něm vyhnout potřebě odstraňovat jakékoliv vedlejší produkty nebo přebytečná reakční činidla, která by mohla interferovat s následujícím použitím prekursoru. Takové problémy vznikají při většině jiných shora popsaných metod.

Když blokový nebo roubovaný kopolymerní stabilizátor připravuje "in situ" podle třetího ze shora uvedených způsobů, který je podrobně popsán v britské přihlášce vynálezu číslo 7 921 091, může se jako ve vodě rozpustného jednoduchého polymeru, který se přidává do polymerační směsi, použít nemodifikovaného polyetylglykolu nebo jeho monoalkyléteri o molekulové hmotnosti alespoň 1 000, poněvadž tato látka již obsahuje větší počet volných radikálů za polymeračních podmínek. Účinnost roubování polymerovaných monomerů na tuto polymerní molekulu lze však, je-li to žádoucí, zvýšit tím, že se molekula modifikuje záměrným zavedením skupin, které jsou obzvláště susceptibilní k odtržení atomu vodíku.

Množství blokového nebo roubovaného kopolymerního stabilizátoru, které má být přítomno během polymeračního stupně 1., je do jisté míry závislé na konkrétním dispergovaném polymeru, který se připravuje a na požadované velikosti dispergovaných částic ve výsledné disperzi. Optimální obsah v každém individuálním případě se i zde najde jednoduše experimentálně, ať již se kopolymer připravuje předem jako takový nebo se vytváří "in situ" buď z kopolymerovatelného prekursoru nebo vodorozpustného jednoduchého polymeru. Ať již se použije kteréhokoliv ze tří uvedených způsobů, může se jako obecné vodítko uvést, že množství přidané látky (tj. předem vytvořeného kopolymeru, prekursoru nebo vodorozpustného polymeru) obvykle leží v rozmezí od 0,5 do 20 %, s výhodou od 2 do 10 % hmotnostních, vztaženo na obsah dispergovaného polymeru ve vyráběné disperzi.

Stupeň 1. způsobu podle vynálezu obvykle vyžaduje přítomnost vhodného katalyzátoru nebo iniciátoru schopného vytvořit volné radikály v polymerační směsi. Vhodnými látkami pro tento účel jsou katalyzátory nebo iniciátory, jejichž použití je dobře známé při polymeraci akrylových nebo vinylových monomerů, které jsou rozpustné v monomerech. Vhodnými iniciátory jsou peroxosloučeniny, jako je benzoylperoxid, lauroylperoxid a diisopropylperoxodikarbonát a azosloučeniny, jako azodiisobutyronitril a 3,4-azobis(4-kyanvalerová kyselina). V určitém rozsahu může volba iniciátoru ovlivnit teplotu, při níž se polymerace provádí a může tedy tvořit další faktor, který je třeba brát v úvahu při rozhodování o celkovém složení polymerační směsi. Volba typu iniciátoru může být rovněž ovlivněna způsobem zavádění blokového nebo roubovaného kopolymerního stabilizátoru do polymerační směsi. Když se používá předem vytvořeného blokového nebo roubovaného kopolymeru, obvykle se přednostně

používá azosloučenin spíše než peroxosloučenin, s ohledem na to, že peroxosloučeniny mají větší tendenci způsobovat nepravidelné roubování polymerovaných monomerů na blokový nebo roubovaný kopolymer, což by mohlo mít za následek zhoršení účinnosti kopolymeru jako sterického stabilizátoru pro vytvořený disperzní polymer.

Totéž platí i v tom případě, že se pro výrobu kopolymerního stabilizátoru in situ používá kopolymerevaného prekursoru, poněvadž v tomto případě záměrně zavedené nenasyčené seskupení v prekursoru je plánované jako výlučné místo pro roubování a přídavné nepravidelné roubování by mohlo opět vést k obtížím. Naproti tomu, když se má vyrobit kopolymer in situ prostřednictvím roubování vodorozpuštěného jednoduchého polymeru na místech, na kterých došlo k odštěpení vodíku, přednostně se jako iniciátorů používá peroxosloučenin vzhledem k jejich známé schopnosti provádět roubování tímto mechanismem.

Ať již se použije kteréhokoliv typu katalyzátoru nebo iniciátoru, leží jeho množství obvykle v rozmezí od 0,1 do 2,0 %, přednostně od 0,5 do 2 % vztaženo na hmotnost monomeru a iniciátor se přednostně přidává spolu s polymerovanými monomery.

V polymerační směsi může být též během postupu přítomen přenašeč řetězce, který není na rozdíl od katalyzátoru nebo iniciátoru rozpustný ve vodném prostředí. Příkladem vhodného přenašeče je n-oktylmerkaptan a terc. dodecylmerkaptan. Přenašeče se může použít v množství od 0,1 do 2 % hmotnostních, vztaženo na monomer. Úkolem přenašeče řetězce je regulovat molekulovou hmotnost dispergovaného polymeru a snížit obsah jemnějších částic v dispergované fázi, čímž se zvýší střední velikost částic. Takových látek pro regulaci molekulové hmotnosti však obvykle není zapotřebí, když se jako složky vodného prostředí mísitelné s vodou používá alkoholu, jako metanolu nebo etanolu. Také se přednostně nepoužívá přídavného přenosového činidla v tom případě, že se kopolymerní stabilizátor vyrábí "in situ" roubováním na ve vodě rozpustný jednoduchý polymer na místech vzniklých odštěpením atomů vodíku.

Při provádění stupně 1. způsobu podle vynálezu se monomer nebo monomery přednostně uvádějí do vodného prostředí postupně a nepřidávají se tedy přednostně najednou v jedné dávce. Tento postup může mít v mnoha případech rozhodující význam, má-li se splnit podmínka, že v žádném okamžiku během polymerace nemá být v systému přítomna oddělená monomerní fáze. V případě použití dvou nebo více monomerů se mohou monomery před uváděním do vodného prostředí smísit. Obzvláště vhodným postupem, při kterém se dosahuje zlepšené regulace velikosti částic dispergovaného polymeru, je postup spočívající v tom, že se na počátku přidá do vodného prostředí malá část celkové monomerní násadý spolu s příslušným množstvím iniciátoru. Tato počáteční dávka, která se může přidat najednou za předpokladu, že vodné prostředí je schopno ji úplně rozpustit, se nechá nejprve zpolymerovat. Reakční směs je na počátku čirá a homogenní, ale postupně nabude opalescence, když se vytvoří velmi jemná "násadová" disperze polymeru. Hlavní část monomerní násadý obsahující další iniciátor se pak dává postupně rychlostí postačující pro udržení přijatelné rychlosti polymerace, ale nikoliv takovou rychlostí, aby se monomer vylučoval v polymerační směsi ve formě oddělené fáze. Když se polymerace provádí při teplotě refluxu vodného prostředí, přednostně se hlavní monomerní ná sada mísí s vráceným destilátem, aby byla dobře zředěna před vstupem do reakční zóny. Destilát bývá obvykle bohatý na druhou složku vodného prostředí, mísitelnou s vodou a bývá dobrým rozpouštědlem zaváděného monomeru. Rychlost dávkování monomeru je přednostně taková, aby byl monomer zředěn alespoň jedním svým objemem vráceného destilátu.

Způsob zavádění předem vytvořeného kopolymerního stabilizátoru, kopolymerovatelného prekursoru nebo roubovatelného jednoduchého polymeru do polymerační směsi se může podle okolností poněkud lišit. V každém případě se určitá část této složky přidá před zahájením polymerace. V případě, že se tedy připravuje ná sadová disperze, přidává se alespoň část z celkového množství předem vytvořeného kopolymeru nebo jeho prekursoru spolu s počáteční ná sadou monomeru. Zbytek kopolymeru nebo prekursoru se pak zavádí spolu s dalším přidáním

hlavní části monomerní násady. Když se použije alternativy s přípravou násadové disperze v případě použití jednoduchého roubovatelného polymeru, mělo by se potřebné množství této látky přidat spolu s počáteční monomerní násadou.

Když se stupeň 1. postupu provádí za použití jednoduchého polymeru roubovatelného mechanismem odštěpování atomů vodíku, může být pro dosažení vysokého stupně roubování této látky během polymerace výhodné předem aktivovat rozpustný polymer před uvedením do polymerační směsi. To se může provést tak, že se jednoduchý polymer zahřívá s výhodou ve formě roztoku v části vodného prostředí, kterého se pak používá, spolu s polymeračním iniciátorem, na teplotu v rozmezí od 65 do 120 °C po dobu 5 minut až 1 hodiny. Zvolené podmínky nesmí být samozřejmě tak drastické, že by docházelo k podstatné degradaci, síťování nebo jiným škodlivým změnám.

V případě, že se způsob podle vynálezu provádí shora uvedeným způsobem postupným dávkováním monomeru k předem vytvořené násadové disperzi, je možné vytvářet částice násadové disperze z jiného monomeru, než je hlavní monomer, který se pak uvádí v hlavní fázi polymerace. Tento násadový monomer nemusí vyhovovat shora uvedenému požadavku, že jeho polymerační teplota má být alespoň o 10 °C vyšší, než je teplota přechodu vzniklého polymeru do sklovitého stavu (tj. teplota  $T_g$  násadového polymeru). Lze tedy použít ve stadiu výroby násadové disperze jakéhokoliv monomeru, pokud netvoří oddělenou fázi v reakční směsi a konečně pokud z něho vzniká polymer, který je nerozpustný ve vodném prostředí. Tak například v případě, že hlavní polymer vyráběný v disperzi má být složen ze směsi metylmetakrylátu a 2-ethylhexylakrylátu ( $T_g$  polymeru asi -10 °C, polymerační teplota 76 až 80 °C), je možné ve stadiu výroby násadové disperze používat samotného metylmetakrylátu ( $T_g$  polymeru 105 °C). Směs "hlavních" monomerů se pak uvádí do polymerační směsi až v hlavní části, části polymerace, při které vzniká požadovaný hlavní disperzní polymer. Pokud se postupuje ve dvou podstupech jak bylo popsáno shora (1. podstupeň - výroba násadové disperze, 2. podstupeň - hlavní polymerace), je však samozřejmé, že 2. podstupeň se vždy musí provádět v souladu se shora definovaným postupem podle vynálezu.

Do polymerační směsi ve stupni 1. lze popřípadě uvádět z jiných látek, jak již bylo uvedeno, změkčovadla dispergovaného polymeru. Ta se přidávají v tom případě, že se má získat polymer, který je měkčí než nemodifikovaný polymer. Přídavek změkčovadel umožňuje aplikovat stupeň 1. způsobu podle vynálezu na určité monomery, kde by ho jinak nebylo možno použít. Tak například homopolymer metylmetakrylátu má hodnotu  $T_g$  105 °C a je prakticky nemožné způsobem podle vynálezu vyrobit stálý latex za použití této látky, jako jediného monomeru. Přídavkem změkčovadla se však může hodnota  $T_g$  snížit na takovou úroveň, že jde způsob úspěšně provádět. Vhodnými změkčovadly jsou všechna známá změkčovadla používaná v tomto oboru se zvoleným polymerem. Mohou být buď rozpustná nebo nerozpustná ve vodném prostředí. Změkčovadlo se může účelně přidávat do polymerační směsi spolu s monomerem nebo monomery.

Jako produkt ze stupně 1. způsobu podle vynálezu se získá vodná disperze polymerních mikročástic, které může obsahovat 40 až 60 % hmotnostních disperzní fáze, někdy dokonce až 70 % hmotnostních. Částice jsou stericky stabilizovány proti hrubé flokulaci, pomocí polyetylglykolových řetězců blokového nebo roubovaného kopolymeru, které jsou hydratovány ve vodném prostředí a v důsledku toho nabývají protažené konformace. Ve stupni 2. způsobu podle vynálezu se tyto mikročástice převádějí do nevodného kapalného prostředí, které je, jak již bylo uvedeno, schopno při teplotě místnosti rozpustit alespoň 10 % hmotnostních polyetylglykolu, ze kterého jsou shora uvedené řetězce odvozeny, v případě, že je polyetylglykol v nehydratovaném stavu. Stupeň 2. proto spočívá v odstranění hydratační vody ze stabilizujících řetězců mikročástic, vzniklých ve stupni 1. za současného přidání mikročástic do specifického nevodného prostředí. Přitom se polyetylglykolové řetězce opět solvatuji prostředím a znovu nabývají natažené konformace, čímž stabilizují mikročástice v jejich novém prostředí.

Volba vhodné nevodné kapaliny, která uspokojuje shora uvedenou podmínku, může být založena na výsledcích jednoduchých zkoušek rozpustnosti prováděných na vhodném nehydratovaném polyetylen glykolu. Jako obecné vodítko lze uvést, že většina vhodných kapalin náleží do třídy, která má parametry rozpustnosti v rozmezí od 8,5 do 14,5. Jako příklady vhodných kapalin lze uvést toluen, xylen, chloroform, tetrachlormetan, cyklohexanon, dimethylformamid, acetonitril, butanol, etylacetát a butylacetát. Je-li to žádoucí, může se použít směsí těchto kapalin. Nevodné kapaliny mohou být buď mísitelné nebo nemísitelné s vodou.

Převádění mikročástic z vodné disperze do zvolené nevodné kapaliny se provádí tak, že se vodná disperze smísí s nevodným prostředím a pak se odstraní voda a druhá složka vodného prostředí mísitelná s vodou destilací.

Obzvlášť vhodný postup je k dispozici v tom případě, kdy nevodné prostředí tvoří azeotrop s vodou a druhou složkou. V tomto případě se vodná disperze vzniklá ve stupni 1. postupně přidává k nevodnému prostředí udržovanému při teplotě varu, aby se voda a druhá složka rychle odstraňovala ve formě azeotropického destilátu. Tím se konečně získá stabilní disperze mikročástic v samotné nevodné kapalině. Koncentrace pevných látek ve vzniklé disperzi se může přizpůsobit podle potřeby buď odpařením části prostředí nebo jeho dalším přidáním. Když nevodná kapalina netvoří azeotrop ani s vodou ani s druhou složkou, mohou se složky vodného prostředí odstranit přímou destilací, za předpokladu, že nevodná kapalina má teplotu varu vyšší než je teplota varu kteréhokoli ze složek vodného prostředí. Je-li to vhodné, může se destilace provádět za sníženého tlaku.

Nevodné disperze polymerních mikročástic získané shora uvedeným postupem se mohou přímo přidávat do povlakových hmot, jejichž hlavní filmotvorná složka je kompatibilní se stabilizujícími řetězci mikročástic odvozenými od polyetylen glykolu. Zjištění, zda určitá filmotvorná složka je kompatibilní v tomto smyslu, se může provést jednoduchými známými testy například litím filmu ze směsi zkoušené složky a polyetylen glykolu, jemuž odpovídají stabilizující řetězce.

Alternativně se mohou mikročástice nejprve izolovat z disperze, například sprejovým sušením, a pak přidat do kapalné povlakové hmoty ve formě suchého prášku. Jako další alternativa přichází v úvahu smísení za sucha takto izolovaných suchých mikročástic s práškovitou povlakovou hmotou.

Podle druhu polymerních mikročástic se může jejich přítomnost v povlakové hmotě projevit buď modifikací reologických vlastností hmoty, což zabezpečuje zlepšení aplikačních vlastností hmoty, například snížený sklon filmu tvořit tzv. záclony na substrátu bezprostředně po aplikaci, nebo modifikací konečných vlastností povlakového filmu, například snížením jeho křehkosti.

Vynález je ilustrován následujícími příklady provedení. Příklady rozsah vynálezu v žádném směru neomezují. Všechny díly a procenta jsou hmotnostní.

#### P ř í k l a d 1

##### 1. Příprava stericky stabilizovaného akrylového latexu

Reakce se provádí v reakční baňce vybavené teploměrem, míchadlem, zařízením pro vytváření ochranné atmosféry dusíku nad obsahem baňky a zpětným chladičem (s vzestupnou a sestupnou částí), jehož sestupná část je připojena k nádobě přes mísicí komoru. Baňka se zahřívá pomocí vodní lázně. Polymerovaný monomer se dávkuje regulovanou rychlostí čerpadlem do mísicí komory, kde se za provozních podmínek mísí s vráceným destilátem a pak vstupuje do baňky.

Vyrobí se tyto vsázky:

|                                                                                  |      |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|
| A.                                                                               | díly |
| destilovaná voda                                                                 | 315  |
| metanol                                                                          | 500  |
| ester kyseliny metakrylové a metoxypolyetylenglykolu, molekulová hmotnost 1 900  | 18,4 |
| B.                                                                               | díly |
| butylakrylát                                                                     | 40,8 |
| styren                                                                           | 9,2  |
| azodiisobutyronitril                                                             | 1,0  |
| C.                                                                               | díly |
| allylmetakrylát                                                                  | 8,3  |
| ester kyseliny metakrylové a metoxypolyetylen glykolu, molekulová hmotnost 1 900 | 13,5 |
| butylakrylát                                                                     | 295  |
| styren                                                                           | 68   |
| azodiisobutyronitril                                                             | 5    |

Do baňky se předloží vsázka A, přidá se vsázka B a směs se zahřeje na teplotu zpětného toku (asi 74 °C). Po 1 hodině se vytvoří jemná modrobílá disperze násoadových polymerních částic. Během 3 hodin se čerpadlem přidává vsázka C. Po skončení přidávání se směs ještě 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem, aby se zajistila úplná konverze monomerů a zesíťování polymeru. Získá se latex, jehož částice mají velikost pod 1 μm. Obsah pevných látek v latexu je 32,6 %. Obsah gelu v mikročásticích se určí tak, že se na částice působí tetrahydrofuranem, pak se pevný podíl odstředí a vysuší a zvaží se hmotnost vysušeného gelu. Obsah gelu je 97,8 %, což ukazuje na dobrou konverzi monomeru a dobrou účinnost síťování.

## 2. Převodění mikročástic do nevodného prostředí

Latex mikročástic získaný ve stupni 1. (300 g) se pomalu přidá k refluxujícímu toluenu (1 100 g) o teplotě varu 110 °C umístěnému ve dvoulitrové baňce vybavené míchadlem, termoměrem, kapací nálevkou a Dean-Starkovým separátorem. Voda a metanol se ze systému odstraňují ve formě azeotropu spolu s určitým množstvím toluenu a teplota destilátu postupně stoupne na původní hodnotu 110 °C. Zachytí se asi 400 g destilátu. V baňce zůstane stálá průhledná disperze mikročástic v toluenu. Obsah pevných látek v disperzi je 11 % a viskozita 0,06 Pa.s. Polymer mikročástic má toto složení: butylakrylát 79,7 %, styren 18,3 %, allylmetakrylát 2,0 %.

## Příklad 2

Vodný latex mikročástic (50 g) získaný způsobem popsaným v příkladu 1 odstavci 1. se pomalu přidává k butanolu (300 g) při teplotě varu (115 °C) po dobu 30 minut způsobem uvedeným v příkladu 1 odst. 2. V průběhu asi 1 hodiny se oddělí celkem asi 180 g destilátu obsahujícího vodu, metanol a butanol a teplota zpětného toku se vrátí opět na 115 °C. Jako produkt se získá stabilní disperze mikročástic v butanolu, která má obsah pevných látek 10,7 % a viskozitu 0,02 Pa.s. Na rozdíl od produktu získaného ve stupni 2. příkladu 1 tato disperze je mléčná v důsledku rozdílu indexu lomu mezi polymerním gelem a butanolem.

## P ř í k l a d 3

Opakuje se postup popsáný v příkladu 2 s tím rozdílem, že se místo 300 g butanolu použije stejného hmotnostního množství etylacetátu (teplota varu 77 °C). Během odstraňování destilátu tvořeného směsí vody, metanolu a etylacetátu se čas od času přidává čerstvý etylacetát, aby se nahradil úbytek. Získá se stálá mléčná disperze mikročástic v etylacetátu. Její obsah pevných látek je 8,6 % a viskozita 0,01 Pa.s.

## P ř í k l a d 4

## 1. Příprava stericky stabilizovaného akrylového latexu

Způsobem popsáným v příkladu 1 odst. 1. se připraví latex mikročástic s tím rozdílem, že se použije takových monomerů, že se získá výsledný polymer tohoto složení: butylakrylát 39 %, styren 10 %, 2-ethylhexylakrylát 25 %, akrylonitril 24,5 %, allylmetakrylát 1,5 %. Získaný latex obsahuje 32,3 % pevných látek.

## 2. Převedení mikročástic do nevodného prostředí

Latex (150 g) získaný ve stupni 1. se pomalu přidá k refluxujícímu toluenu (500 g) způsobem popsáným v příkladu 1 odstavec 2. V průběhu 1 1/2 hodiny se oddělí 252 g destilátu obsahujícího vodu, metanol a etanol. Získá se průhledná nažloutlá disperze mikročástic v toluenu, jejíž obsah pevných látek je 12,1 % a viskozita přibližně 0,02 Pa.s.

## P ř í k l a d 5

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1 odst. 1. pouze s tím rozdílem, že se allylmetakrylát nahradí stejným hmotnostním množstvím etylenglykoldimetakrylátu. Velikost částic v získaném latexu je 0,40 μm a obsah pevných látek v latexu je 29,7 %.

Latex (100 dílů) se převede do toluenu (415 dílů) způsobem popsáným v příkladu 1 odst. 2. a z reakční směsi se oddestilovává metanol a voda až do dosažení destilační teploty 110 °C. Vzniklá disperze mikročástic v toluenu má viskozitu 0,1 Pa.s a obsah pevných látek 16,7 %.

## P ř í k l a d 6

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1 odst. 1. s tím rozdílem, že se ester kyseliny metakrylové a metoxypolyetylenglykolu o molekulové hmotnosti 1 900 nahradí stejným hmotnostním množstvím esteru kyseliny metakrylové a metoxypolyetylenglykolu o molekulové hmotnosti 4 500. Částice získaného latexu mají velikost 1,5 μm a obsah pevných látek 32,1 %.

Latex (100 dílů) se zředí metanolem (50 dílů) a převede do toluenu (756 dílů) způsobem popsáným v příkladu 1 odst. 2. Z reakční směsi se odstraňuje metanol a voda tak dlouho, až se dosáhne destilační teploty 110 °C. Výsledná disperze mikročástic v toluenu má viskozitu 0,06 Pa.s a obsah pevných látek 10,5 %.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby stálé disperze mikročástic v nevodném kapalném prostředí, které mají průměr od 0,01 do 10 μm a sestávají ze zesíťovaného polymeru, vyznačující se tím, že se

a) polymeruje jeden nebo více etylenicky nenasycených monomerů zvolených ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou, kyselinu metakrylovou a jejich alkylestery, v přítomnosti alespoň jednoho monomeru, který je polyfunkční vzhledem k polymerační reakci, ve vodném

prostředí, které je tvořeno směsí obsahující alespoň 30 % hmotnostních vody a ne více než 70 % hmotnostních druhé složky, která je mísitelná s vodou, přičemž druh a množství druhé složky jsou takové, že směs jako celek je schopna rozpouštět polymerovaný monomer nebo monomery v rozsahu odpovídajícím alespoň 3 % hmotnostním, ale nerozpouští vytvořený polymer, přičemž polymerace se provádí při teplotě alespoň o 10 °C vyšší než je teplota přechodu do skelného stavu polymeru, přičemž ve vodném prostředí je jako sterický stabilizátor přítomen blokový nebo roubovaný kopolymer obsahující v molekule jednak polymerní složku takového typu, která je solvatovatelná vodným prostředím a skládá se z alespoň jednoho polymerního řetězce odvozeného od polyetylenglykolu o molekulové hmotnosti alespoň 1 000, a jednak další polymerní složku, která je polymerem nebo kopolymerem jednoho nebo většího počtu etylenicky nenasycených monomerů, přičemž tato další polymerní složka je takového typu, že není solvatovatelná vodným prostředím a je schopna se asociovat s vytvořenými polymerními mikročásticemi, koncentrace volného monomeru v polymerační směsi se během postupu udržuje na takové úrovni, že v žádné době nevytváří volný monomer oddělenou fázi a celkové množství polymerovaného monomeru je takové, že výsledná disperze obsahuje alespoň 20 % hmotnostních mikročástic, a pak se

b) výsledná disperze směsí s nevodným kapalným prostředím, přičemž toto kapalně prostředí je takové, že je schopno při teplotě místnosti rozpustit v rozsahu alespoň 10 % hmotnostních polyetylenglykol, od kterého je odvozena shora uvedená solvatovatelná složka blokového nebo roubovaného kopolymeru, když je uvedený polyetylenglykol v nehydratovaném stavu, a pak se ze směsi odstraní voda a druhá složka vodného prostředí mísitelná s vodou destilací ve formě azeotropické směsi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že teplota polymerace je alespoň o 30 °C vyšší než je teplota přechodu do skelného stavu vyráběného polymeru.

3. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačující se tím, že složkou vodného prostředí mísitelnou s vodou je metanol nebo etanol.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že blokový nebo roubovaný kopolymer, kterého se používá jako stabilizátoru, se připravuje "in situ" během polymerace tak, že se do polymerační směsi před započatím polymerace uvede prekursor obsahující ve své molekule zbytek polyetylenglykolu nebo jeho monoalkyléteru a nenasycené seskupení schopné kopolymerace s monomery nebo monomery.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že zbytek polyetylenglykolu nebo jeho monoalkyléteru má molekulovou hmotnost v rozmezí od 2 000 do 4 000.