



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 832

K PATENTU

(21) PV 5857-87.R
(22) Přihlášeno 06 08 87
(30) Právo přednosti od 02 02 87
DE (P 37 02 997.5)

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 08 J 3/12
B 29 B 9/00//
B 29 K 33:20

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 02 01 91

(72) Autor vynálezu

RAUCH HUBERT, WEITERSTADT
KLESSE WOLFGANG dr., MAINZ
LEHMANN KLAUS dr., ROSSDORF
MAGER THEODOR, DARMSTADT (DE)

(73) Majitel patentu

RÖHM GMBH CHEMISCHE FABRIK,
DARMSTADT (DE)

(54)

Způsob výroby redispergovatelného prášku
plastických hmot

(57) Řešení se týká sušení disperze plastické hmoty s obsahem 20 až 60 % kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, 40 až 80 % alkylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s MFT pod 60°C a dynamickou teplotou zesílnění pod 150 °C rozprašováním při vstupní teplotě T-E pod dynamickou teplotou zesílnění, avšak nad MFT a při výstupní teplotě T-A pod 65 °C, avšak nad MFT. Získaný redispergovatelný prášek je možno užít ve formě stálé disperze k výrobě povlaků, zejména ve farmaceutickém průmyslu.

Vynález se týká způsobu výroby redispergovatelného prášku plastických hmot zaschnutím disperze plastické hmoty, s výhodou akrylové pryskyřice s obsahem karboxylových skupin s nejnižší teplotou pro tvorbu filmu (MFT) pod 60 °C s obsahem dispergovatelného kopolymeru s dynamickou teplotou zeskelnění T (λ -max) pod 150 °C.

V NSR patentovém spisu č. 2 512 238 se popisuje způsob výroby práškovité akrylové pryskyřice s vysokým obsahem karboxylových skupin tak, že se rozprašováním suší vodná disperze této látky. V uvedeném spisu se uvádí jako podstatné, že se při sušení rozprašováním nesmí překročit teplota MFT, aby nedocházelo k sintrování částic latexu v disperzi, protože tyto částice mají zůstat ve formě volných agregátů. Protože teplota částic v případě, že na počátku postupu obsahují ještě velké množství vody, leží podstatně pod teplotou vzduchu, je na počátku postupu možno užít teploty vyšší než MFT, avšak jakmile se voda z kapek disperze téměř odpaří, je tuto teplotu nutno snížit pod MFT.

V NSR patentovém spisu č. 3 208 791 se přítomnost nezesklovatělých, volně agregovaných částic latexu zdůrazňuje jako předpoklad pro redispergovatelnost práškovatelného polymeru. Protože ze svrchu uvedených důvodů je možno tuto strukturu zajistit pouze tak, že se při sušení rozstříkovaním MFT nepřekročí, vylučuje tento postup výrobu prášku z disperzí, jejichž složky obsahují karboxylové skupiny, v případě, že MFT těchto disperzí je nízká. V důsledku toho jsou podle tohoto patentového spisu vyloučeny disperze, které obsahují větší podíly esterů kyseliny akrylové a které vzhledem k větší vláčnosti polymeru mají nízkou MFT, takže se předpokládá, že disperze tohoto typu je nutno zpracovávat na redispergovatelné prášky nákladnějšími způsoby, například lyofilizací.

V NSR patentovém spisu č. 2 222 033 se popisuje výroba redispergovatelného prášku z disperze plastické hmoty s nízkou MFT. Pouze zvláštním složením polymeru z vinyl esteru, ethylenu a akrylamidu je umožněno dosažení redispergovatelnosti, přesto, že teplota vzduchu při vstupu do sušicího zařízení vysoce převyšuje MFT. Toto opatření však není možno použít pro disperze, které mají zcela jiné složení polymerů.

Podle NSR patentového spisu č. 3 405 651 je možno sušit na práškovatelný materiál dvou-složkovou disperzi, jejichž jádra tvoří latexové částice, které po usušení tvoří volný agregát nebo jsou poněkud zesintrovány nebo nataveny. Vstupní teplota vzduchu, přiváděného do sušicího zařízení leží vysoko nad teplotou zeskelnění polymeru, například v rozmezí 110 až 250 °C, s výhodou 130 až 200 °C. Na výstupu ze sušicího zařízení dosáhnou částice prášku teploty proudu vzduchu. Při konečných teplotách, které leží v blízkosti teploty zeskelnění, v žádném případě ji však podstatně nepřevyšují, je možno pozorovat v částicích různá mezistadia mezi volným shlukováním a úplným zeskelněním. Při praktickém provedení tohoto postupu klesá teplota vzduchu v sušicím zařízení od vstupu k výstupu zpravidla ze 130 až 200 °C na 65 až 80 °C. V případě, že se za uvedených podmínek suší rozstříkovaním disperze plastické hmoty s vysokým obsahem karboxylových skupin a s dynamickou teplotou zeskelnění T (λ -max) pod 150 °C a s MFT nad 60 °C, vytvoří se v sušicím zařízení na stěně silná vrstva zesintrovaného polymeru.

Vynález si klade za úkol navrhnout vodné disperze s vysokým obsahem karboxylových skupin, které by bylo možno jednoduchým a levným postupem sušit rozprašováním za vzniku redispergovatelného prášku i v případě, že jejich MFT leží pod 60 °C. Prášky tohoto typu mají široké použití a velký význam například jako povlakové materiály pro lékové formy, které je možno redispergovat jen při mírně zvýšených teplotách a užít k povlékání lékových forem. Mimo to nesmí vznikat při sušení rozprašováním silné, nesnadno odstranitelné nánosy zesintrovaného polymeru na stěně sušicího zařízení.

Nyní bylo zjištěno, že tohoto cíle je možno dosáhnout v případě, že se disperze plastické hmoty suší rozprašováním při vstupní teplotě T-E, která leží pod dynamickou teplotou zeskelnění, avšak nad MFT a při výstupní teplotě T-A pod 65 °C, avšak nad MFT. S výhodou se vzduch a rozstříkovaná disperze přivádějí do sušicího zařízení ve stejném směru.

Při vstupní teplotě T-E se tímto pojmem rozumí teplota při vstupu proudu vzduchu do sušicího zařízení, při níž se do proudu tohoto vzduchu přivádějí rovněž kapky latexu. Výstupní teplotou T-A je teplota, při níž se částice na výstupu ze zařízení od vzduchu oddělují. Dynamická teplota zeskelnění T (λ -max) je teplota, uváděná podle DIN 53 445, tato teplota závisí na složení polymeru. MFT se uvádí podle DIN 53 787 jako nejnižší teplota, při níž je ještě možno tenkou vrstvu disperze plastické hmoty usušit na souvislý film. Tato teplota mimo jiné závisí na vlastnosti dispergovaného polymeru, přičemž v případě polymerů s obsahem karboxylových skupin je nutno dbát toho, aby částice latexu, dispergované ve vodné fázi v důsledku bobtnání byly měkčí než usušený film polymeru. V typických případech je MFT 50 °C nebo více pod teplotou zeskelnění, avšak tento rozdíl je daleko menší v případě, že disperze obsahuje málo karboxylových skupin nebo tyto skupiny neobsahuje vůbec.

Ve srovnání s běžně užívanými způsoby sušení rozstřikováním probíhá způsob podle vynálezu při nižší vstupní teplotě. Teplotní rozdíl mezi vstupní a výstupní teplotou je menší než u známých postupů. Tyto skutečnosti jsou zdůrazněny při zvýšeném průchodu vzduchu, vztaženém na množství odpařované vody. Spotřeba energie se stanoví množstvím odpařované vody a zůstává nezměněna. Novým opatřením je provádění celého postupu při teplotách vyšších než MFT, které byly až dosud považovány za závaznou horní hranici výstupní teploty.

Důsledkem poměrně vysokých výstupních teplot je skutečnost, že vzhledem k překročení MFT dochází obvykle k zeskelnění částic prášku. Tyto částice jsou pak pod mikroskopem průhledné a jejich rozdělení neodpovídá charakteristickému rozdělení částic plastických hmot. Je překvapující, že přes toto zeskelnění jsou částice, vyrobené způsobem podle vynálezu lehké a úplně redispergovatelné ve vodných roztocích zásad.

Disperze

Disperze, užívané k sušení rozprašování je možno připravit známými způsoby. Charakteristické je jejich složení ve spojení s MFT pod 60 °C a s dynamickou teplotou zeskelnění pod 150 °C, s výhodou v rozmezí 60 až 150 °. Zvláště výhodné je rozmezí 100 až 140 °C. Z nižších alkylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové je možno uvést estery s 1 až 8, s výhodou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, s výhodou běží o methylester, ethylester a n-butylester. S výhodou se podílí na tvorbě polymeru alespoň jeden alkylester kyseliny akrylové. Určitý podíl esteru kyseliny akrylové nebo methakrylové je možno nahradit styrolem, s výhodou však nejvýše polovinu. Obvykle neobsahuje kopolymer jednotku, sestávající z dalších monomerů, popřípadě však je možno tyto monomery přidat až do množství 10 % hmotnostních. V tomto případě padají v úvahu zejména zesíťované komonomery s obsahem dvou nebo většího počtu radikálově polymerovatelných dvojných vazeb, jako jsou akrylové nebo methakrylové zbytky. Dále může jít o nitrily kyseliny akrylové nebo methakrylové, amidy kyseliny akrylové nebo methakrylové a jejich N-alkylové deriváty, o alkylestery kyseliny akrylové nebo methakrylové s více než 8 atomy uhlíku v alkylovém zbytku nebo o hydroxyalkylestery nenasycených polymerovatelných karboxylových kyselin.

Čím vyšší je podíl jednotek s obsahem kyseliny akrylové nebo methakrylové v kopolymeru, tím vyšší je při jinak stejných komonomerech teplotní rozdíl mezi MFT a dynamickou teplotou zeskelnění. Při zvyšujícím se podílu těchto kyselin se zvyšují obě uvedené teploty, avšak dynamická teplota zeskelnění se zvyšuje rychleji než MFT. Způsob podle vynálezu má zvláštní význam při sušení disperzí, u nichž se obě svrchu uvedené teploty liší o více než 50 °C, s výhodou se tímto způsobem zpracovávají disperze, jejichž MFT leží pod 50 °C, s výhodou pod 40 °C. Sušit je možno i disperze s MFT nižší než 35 °C. Sušení disperzí plastických hmot s vysokým obsahem karboxylu dusíku je známo z NSR patentového spisu č. 2 135 073 a z evropského patentového spisu 73 296.

Při provádění způsobu podle vynálezu je účelné užít disperze s co nejvyšším obsahem pevného podílu. Tento podíl může ležet v rozmezí 10 až 60, s výhodou v rozmezí 20 až 40 % hmotnostních. Aby bylo možno rozstříkovat disperzi na jemné kapky, nemá její viskozita být vyšší než 4000 mPa s. S výhodou se viskozita pohybuje pod 1000, zvláště pak pod 100 mPa s.

Disperze obvykle obsahuje emulgátor aniontové povahy, například v koncentraci 0,03 až 3 %, vztaženo na hmotnost vodné fáze. Mimo to mohou být obsaženy neiontové emulgátory, například v množství až 5 % hmotnostních, tyto látky je možno užít i jako jediné emulgační činidlo.

Sušení rozprašováním

K sušení vodných disperzí plastických hmot se užívají tak zvané rozstříkovací věže. Podrobnosti o jejich stavbě a provozu jsou uvedeny v publikaci K. Masters "Spray Drying Handbook", 4. vydání, 1985, vydavatelství George Godwin Ltd. Tyto věže je možno také užívat k sušení proudu vzduchu a disperze ve stejném směru, s výhodou směrem shora dolů. V tomto případě se horký vzduch a disperze přivádějí do hlavy věže. Teplota vzduchu vzhledem k odpařování vody a vzhledem k energii, která je tímto způsobem spotřebována klesá směrem shora dolů. Disperze se v horní části věže rozprašuje na jemné kapičky pomocí trysek nebo častěji pomocí rotujícího kotouče, opatřeného otvory, na něž se nechá stékat disperze. Vzniklé částice prášku se shromažďují na dně věže. V tak zvaném konu je možno tyto částice odebírat nebo je možno je oddělit od proudu vzduchu zařízením typu cyklonu.

Aby bylo možno dosáhnout vysokého výkonu při sušení, prohání se svrchu uvedeným sušicím zařízením zpravidla co největší množství vzduchu. Tento vzduch se před vstupem do zařízení přehřívá na vstupní teplotu T-E, která leží pod dynamickou teplotou zesklenní T (λ -max) sušeného polymeru, avšak nad jeho MFT. Odstup těchto teplot může být malý, například 5 až 20 °C, zpravidla jde však o větší odstup, například 20 až 50 °C. Nejvýhodnější vstupní teplotu T-E je možno určit v každém případě experimentálně. V případě, že se teplota T-E nastaví příliš vysoko, může dojít k usazování polymeru na stěnách zařízení. Je však překvapující, že toto nebezpečí je možno snadno překonat, i když teplota vzduchu v celém zařízení je udržována na hodnotě vyšší než MFT.

Dynamická teplota zesklenní T (λ -max) leží při provádění způsobu podle vynálezu v oblasti 6 až 150 °C, s výhodou v rozmezí 100 až 140 °C. MFT je nižší než 60 °C, například v rozmezí 5 až 50 °C. Tyto teploty odpovídají úzkému rozmezí, v němž je možno způsob podle vynálezu provádět. V typických případech se pohybuje teplota T-E v rozmezí 60 až 100 °C, teplota T-A v rozmezí 30 až 60 °C, takže rozdíl mezi těmito teplotami nepřevyšuje 65 °C. S výhodou je tento rozdíl v rozmezí 30 až 50 °C a je tím nižší, čímž nižší je teplota T-E.

Výstupní teplotu T-A je možno při zachovaném průchodu vzduchu řídit beze změny vstupní teploty T-E rychlostí přidávání zpracovávané disperze. Ke zvýšení množství procházející disperze se odebírá proud vzduchu větší množství tepla pro odpaření vody, obsažené v disperzi, čímž klesá teplota T-A. Obráceně je možno tuto teplotu zvýšit snížením přidávání disperze. Při stejnoměrném přidávání vzduchu a disperze se teplota T-A zvyšuje a snižuje v závislosti na změnách teploty T-E. Za těchto podmínek se neusazuje na stěnách žádný povlak nebo jen tenký povlak, který je možno snadno odstranit.

Práškový polymer

Práškový polymer má po oddělení z proudu vzduchu většinou zbývající obsah vody 0,1 až 7, s výhodou 0,5 až 5 % hmotnostních. Částice prášku mají střední velikost 10 až 500, s výhodou 20 až 200 mikrometrů. Jsou tvrdé a nejsou lepkavé. Při sledování mikroskopem při stonásobném zvětšení jsou tyto částice ostře ohraničené, bílé, zakalené nebo čiré, což ukazuje na více nebo méně silné zesklenní a natavení částic latexu.

Zesklenné částice prášku se až dosud považovaly za nevhodné pro redispergování. Je

překvapující, že prášek, získaný způsobem podle vynálezu je možno redispergovat mícháním v alkalickém vodném prostředí. Množství zásady ve vodném prostředí musí být nižší než množství, jehož je zapotřebí k úplné neutralizaci karboxylových skupin, protože by docházelo k silnému zahuštění disperze. Zesítněné polymery se nerozpouštějí a někdy je zapotřebí užít vyššího množství zásady než pro nezesítněné polymery. V případě, že karboxylové skupiny byly částečně neutralizovány před sušením rozprašováním, je získaný prášek redispergovatelný také v čisté vodě nebo v neutrálních vodných prostředcích. Redispergováním se získá filmtvorný latex, v němž je polymer přítomen opět ve formě původních latexových částic. Tyto roztoky je tedy možno užít známým způsobem k výrobě povlaků lékových forem. Disperze těchto látek je možno užít k témuž účelu i v jiných oborech. Mimo to je možno tyto prášky užít také jako zahušťovadla pro alkalická vodná prostředí.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

Výroba disperze

A. Ve Wittově nádobě s obsahem míchadla, opatřené zpětným chladičem a zásobní nádobou se rozpustí při teplotě 80 °C celkem 66 g peroxydisulfátu amonného, 840 g sodné soli adiční sloučeniny triisobutylfenonu a 7 molů ethylenoxidu v 56 g destilované vody. Roztok se 4 hodiny míchá, v průběhu této doby se k roztoku po kapkách přidá směs monomerů, předem připravená z 12 kg ethylesteru kyseliny akrylové, 12 kg kyseliny methakrylové a 48 g 2-ethylhexylesteru kyseliny thioglykolové. Směs se přikapává při teplotě 80 °C. Po skončení přidávání se směs udržuje ještě 2 hodiny na teplotě 80 °C, pak se ochladí na teplotu místnosti a zfiltruje sítí z nerezové oceli s malými otvory. Tímto způsobem se získá jemná disperze s nízkou viskozitou, MFT je 29 °C, T (lambda-max) je 129 °C.

B. Postupuje se obdobným způsobem jako v příkladu A s tím rozdílem, že se po ochlazení na teplotu místnosti do disperze vmíchá 6,4 kg 5% roztoku hydroxidu sodného a disperze se zfiltruje.

P ř í k l a d 2

Sušení disperze

K usušení disperze se užije sušicího zařízení, opatřeného rotujícím kotoučem s rychlostí 20 000 ot/min., disperze se přivádí stejným směrem jako horký vzduch. Průtok horkého vzduchu je 400 m³/h. Poměr množství disperze k množství vzduchu se upravuje tak, aby rozprašovaný materiál opouštěl zařízení při požadované teplotě vzduchu ve formě suchého prášku. Vstupní a výstupní teploty vzduchu byly měněny. Výsledky, získané tímto způsobem jsou uvedeny v následující tabulce.

T a b u l k a

příklad	disperze	T-E (°C)	T-A (°C)	(T-E) - (T-A)	zbytek vody (%)	vrstva na stěně zařízení
1°	A	93	40	53	3,5	tenký, snadno odstranitelný
2°	A	85	40	45	3,5	slabý, snadno odstranitelný
3°	A	74	35	39	3,7	"-
4°	A	65	30	35	5,2	"-
srovnávací pokus	A	137	67	70	nestanoveno	silný, zesintrovaný
5°	B	90	40	50	3,9	slabý, snadno odstranitelný

P ř í k l a d 3

Redispergování prášku

Vždy 600 g vody se vlijí do nádoby s objemem 1,5 až 2 litry a pak se za míchání přidá vždy 300 g prášku z příkladů 1' až 4' po jednotlivých podílech. Po 5 až 10 minutách míchání se v průběhu 5 minut přidá po kapkách 100 ml 0,4% hydroxidu sodného a směs se ještě 60 minut míchá. Ve všech případech vznikla stálá filmotvorná disperze s jemnými částicemi.

300 g prášku disperze B, získaného v příkladu 5' bylo smíšeno se 700 g demineralizované vody a směs byla 30 minut míchána. Byla získána stálá filmotvorná disperze s jemnými částicemi.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby redispergovatelného prášku plastické hmoty usušením disperze plastické hmoty s nejnižší teplotou pro tvorbu filmu pod 60°C s obsahem dispergovaného kopolymeru s dynamickou teplotou zesklenní $T(\lambda\text{-max})$ pod 150°C , tvořeného 20 až 660 % hmotnostními jednotek kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, 40 až 80 % hmotnostními jednotek nižší alkylesteru kyseliny akrylové a/nebo methakrylové nebo směsí těchto látek se styrolem a popřípadě až 10 % hmotnostními jednotek dalšího nenasyceného, radikálově polymerovatelného komonomeru, vyznačující se tím, že se disperze plastické hmoty suší rozprašováním při vstupní teplotě T-E pod dynamickou teplotou zesklenní, avšak nad nejnižší teplotou pro tvorbu filmu a při výstupní teplotě T-A pod 65°C , avšak nad nejnižší teplotou pro tvorbu filmu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se disperze plastické hmoty suší na zesklenné částice.
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se suší disperze, v níž jsou karboxylové kyseliny částečně přítomny ve formě svých solí.
4. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se suchý vzduch a rozprašovaná disperze přivádějí stejným směrem.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se poměr množství přiváděného suchého vzduchu k množství disperze řídí tak, že rozdíl mezi vstupní a výstupní teplotou nepřevyšuje 65°C .
6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se suší disperze, jejíž nejnižší teplota tvorby filmu leží alespoň 50° pod dynamickou teplotou zesklenní.
7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se suší disperze plastické hmoty, jejíž minimální teplota pro tvorbu filmu je nižší než 50°C .
8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se suší disperze plastické hmoty, jejíž minimální teplota pro tvorbu filmu je vyšší než 40°C .
9. Způsob podle bodu 8, vyznačující se tím, že se k sušení užije disperze plastické hmoty, jejíž minimální teplota pro tvorbu filmu leží pod 35°C .