



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201720
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 13/00

(22) Přihlášeno 30 06 78
(21) (PV 4313-78)

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 08 82

(75)

Autor vynálezu

LENSKÝ VLADIMÍR RNDr. a ŠTOL MIROSLAV ing., PRAHA

(54) Způsob přípravy mikroheterogenních soustav — emulzí, disperzí nebo suspenzí — se zvýšenou retardací vody

Vynález se týká způsobu přípravy mikroheterogenních soustav — emulzí, disperzí nebo suspenzí — se zvýšenou retardací vody.

Až dosud je známa řada způsobů retardace vody v mikroheterogenních soustavách, založených na přidávku hydratovaných látek, jako jsou tragant, rostlinné gumy, glutin, koloidní kysličník křemičitý, deriváty celulózy, roztoky polyvinylalkoholu, botnatelné polyesteru, polyvinylethery nebo i jiné látky, ve směs používané jako zahušťovadla nebo změkčovadla emulzí a disperzí. Nevýhodou těchto látek je mimo jiné např. reversibilitnost zbytků, nestabilita, malá odolnost vůči mikroorganismům, rozkladná oxidace a nebo poměrně malá retardace vody.

Tyto nevýhody lze odstranit způsobem podle vynálezu.

Podstata nevýhody lze odstranit způsobem podle vynálezu.

Podstata tohoto způsobu přípravy mikroheterogenních soustav — emulzí, disperzí nebo suspenzí — se zvýšenou retardací vody spočívá v tom, že se ze syntetických polymerů nebo kopolymerů alfa, beta-nenasycených karboxylových kyselin a jejich esterů vybraných ze skupiny sestávající z esterů s alifatickými polyhydroxy sloučeninami typu alkylenglykolů, kde alkylen má 2 až 6 C atomů, jejich polyetherovými deriváty např. tri-

thylenglykolem, glycerolem, sacharidů typu pentóz nebo hexóz a polysacharidů typu dextrinu či škrobu nebo i jiných polyhydroxy-sloučenin, amidů vybraných ze skupiny sestávající z akrylamidu, methakrylamidu, N-monosubstituovaných, příp. N, N-disubstituovaných s alkylem až o 6 C uhlíkových atomech, přičemž tento alkyl může být dále substituován skupinou hydroxylovou nebo aminoskupinou v libovolné poloze, aminoalkylesterů s alkylem s 1 až 6 C atomy např. 2-aminoethylmethakrylátu, přičemž aminoskupina může být dále N-monosubstituovaná nebo N,N-disubstituovaná alkylem až o šesti atomech uhlíku, připraví vodné koloidní roztoky a tyto se iontovým zesílením působením iontů prvků vybraných ze skupiny hliníku, horčíku, cínu, chromu, molybdenu, kobaltu, železa, zinku, niklu, mědi, olova, antimonu, bizmutu, manganu, rtuti, kadmia a dále křemíku, fosforu a bóru převedou na vysoce hydratované gely se zcela nebo jen částečně nerozpustným zbytkem.

Pokud se při přípravě mikroheterogenní soustavy podle vynálezu používá polymerní materiál obsahující aminoskupiny, samostatné nebo substituované, síťují se tyto za použití polyfunkčních nízkomolekulárních karboxylových kyselin vybraných ze skupiny sestávající z kyseliny vinné, citronové,

šťavelové, popřípadě jejich amonných solí. V případě, že se používá polymerní materiál obsahující volnou aminoskupinu nebo hydroxylovou skupinu, síťuje se tento za použití aldehydů, např. formaldehydu, glutaraldehydu a nebo diizokyanátu. Dále je možné k výsledným produktům přidat další přísady jako změkčovadla, rozpouštědla, plnidla a látky upravující hodnotu pH.

Použitím mikroheterogenních soustav připravených způsobem podle vynálezu jsou v plné míře odstraněny výše uvedené nedostatky a navíc materiály takto připravené umožňují přímo nastavit požadované vlastnosti připravovaných kompozitních materiálů. Další výhody mikroheterogenních soustav s použitím látek podle vynálezu spočívají v tom, že doba odpaření vody z této mikroheterogenní soustavy, ke které byly přidány, se výrazně prodlužuje, přičemž se tato soustava neředí vodou, ale disperzum se nahrazuje disperzem se schopností vodu zadržovat. Vznikající ireverzibilní zbytky jsou bezbarvé, nežloutnou, jsou dostatečně pevné a elastické a mají dobrou adhezi k podkladu. Tyto látky nejsou napadány mikroorganismy, spotřeba surovin je malá a mohou jimi být i odpadní látky tuzemských výrobních podniků.

Retardace vody v mikroheterogenních soustavách — emulzích, disperzích nebo suspenzích — připravených podle vynálezu se dosahuje pomocí vysoce hydratovaných gelů, připravených na základě syntetických polymerů nebo kopolymerů alfa, beta-nenasycených karboxylových kyselin a jejich derivátů, kterými jsou: estery s vícemocnými alkoholy typu glykolů, polyglykolů, glycerolu, sacharidů typu pentóz nebo hexóz a polysacharidů typu dextrinu nebo škrobu, nebo i jiných polyhydroxysloučenin; amidy těchto kyselin jako např. akrylamid, methakrylamid, které mohou být N-monosubstituované popřípadě N,N-disubstituované alkylem až o šesti uhlíkových atomech, přičemž tento alkyl může být dále substituován skupinou hydroxylovou nebo aminoskupinou v libovolné poloze; dále aminoalkylestery, jako např. 2-aminoethylmethakrylát, přičemž aminoskupina může být dále N-monosubstituována nebo N,N-disubstituována alkylem až o šesti atomech uhlíku, jako např. N,N-dimethyl-2-aminomethakrylát.

Jako alfa, beta-nenasycených karboxylových kyselin lze použít např. kyselinu akrylovou, methakrylovou, itakonovou, citrkonovou, maleinovou, fumarovou, popřípadě jejich anhydridů, halogenidů nebo alkylických či amonných solí. Výše uvedené polymerní materiály lze připravit podle známých postupů popsaných v popisech vynálezů k čs. patentům č. 141101; 166553; dále v popisech vynálezů k čs. autorským osvědčením č. 153765; 154962; 154466; 185007; 185008.

Při provádění způsobu podle vynálezu se postupuje tak, že se z výše uvedených polymerních látek připraví vodné koloidní roztoky a tyto se převedou iontovým, popřípadě

kovalentním zesítním na gely se zcela nebo jen částečně nerozpustným zbytkem. Výsledný produkt se převede o sobě známými dispergačními způsoby do vlastní mikroheterogenní soustavy, která se dále použije jako retardační činidlo pro disperze, u nichž se chce dosáhnout zvýšení retence vody a tím prodloužit dobu zasychání jejich zbytků. Jako příklad je možno uvést prodloužení doby zasychání latexových barev apod. tam, kde je to výslovně požadováno.

Iontové síťování výše uvedených látek ve vodném prostředí závisí na disociačním stupni koagulótoru a na jakosti i obsahu elektropozitivních nebo elektropozitivních substitučních skupin v polymerní matici. Z uvedených důvodů vyplývá, že odlišné chování projevují např. karboxyly, hydroxyly nebo aminoskupiny, přičemž může docházet ke vzniku velmi komplikovaných sloučenin s uplatněním rozmanitých druhů vazeb. Jako koagulótor lze podle vynálezu použít s výhodou iontů těchto prvků: hliníku, hořčíku, cínu, chromu, molybdenu, kobaltu, železa, zinku, niklu, mědi, olova, antimonu, bizmutu, manganu, rtuti, kadmia a dále křemíku, fosforu a bóru.

Pokud vychází polymerní látky při převodu do vodného roztoku obsahují alkalické soli karboxylových kyselin, je nutné je převést na příslušnou amonnou sůl, aby se odstranil rušivý vliv nežádoucích silně disociovaných elektrolytů na stabilitu mikroheterogenní soustavy, ke které jsou tyto látky přidávány. Tím se zabrání nežádoucí koagulaci nebo rozpadu emulze, disperze nebo suspenze.

V případě, že polymerní materiál obsahuje aminoskupiny, samostatné nebo substituované, lze k síťování použít polyfunkčních nízkomolekulárních karboxylových kyselin, popřípadě jejich amonných solí, tak jako např. kyseliny vinné, citronové, šťavelové. Pokud polymerní materiál obsahuje volnou aminoskupinu nebo hydroxylovou skupinu, lze k síťování dále použít aldehydů, tak jako např. formaldehydu, glutaraldehydu a nebo diizokyanátu. V případech, kdy polymerní matrice obsahuje jak karboxyly, tak i aminoskupiny, eventuálně i substituované, může být k síťování s výhodou využito i intra- a intermolekulárních interakcí, které ovšem probíhají jen v určité oblasti pH. Tuto oblast síťování je možno rozšířit použitím vhodného kationtu, např. ionty hliníku.

Postupem podle vynálezu je také možno řídit vznik požadovaných vlastností gelů tak i vlastnosti heterogenní soustavy. Je možno dosáhnout, aby výsledný produkt měl požadované vlastnosti, jako je např. stabilita k přísadě elektrolytů, nerozpustnost zbytku, omezenou botnavost ve vodě, úměrnou hustotu a viskozitu.

Získaný produkt se ještě dále může upravovat různými přídatnými látkami, jako změkčovadly, plnidly, pufrů atd. Přídatné retardační látky podle vynálezu mají možnost

širokého uplatnění v nátěrové technice, např. při nátěrech na pijavý podklad, v uměleckém malířství, kde zmírňují tvrdost malby provedené temperou, za součinnosti vhodných plnidel, jako jsou deriváty celulózy (např. metylcelulóza), mohou napodobit plastický tah štětce obdobný malbě pastózní olejovou barvou apod. Přidá-li se k disperzi podle vynálezu předem napastovaný pigment, např. okry, verzálová žluť, ftalocyaninová modř nebo zeleň, alizarinové laky apod., vznikne akrylátová disperzní tempera.

Následující příklady zde slouží pro ilustraci vynálezu, avšak nikterak nelimitují jeho šíři ve výčtu látek a jejich vzájemných kombinací.

Příklad 1

100 g práškového kopolymeru (2-hydroxyetyl)metakrylátu a kyseliny metakrylové v molárním poměru 50:50 mol.%, připraveného podle čs. autorského osvědčení č. 154466 se suspenduje v 1500 ml vody a k suspenzi se přidá 100 ml vodného 10% roztoku hydroxydu ammonného. Vznikne ammonná sůl rozpustná ve vodě. K takto vzniklému roztoku se přidá 500 ml 10% roztoku předem upraveného poly(vinylalkoholu). Předběžná úprava poly(vinylalkoholu) se provede tak, že se k jeho roztoku za intenzivního míchání opatrně přikapává 10% roztok tetraboritanu sodného (na 500 ml roztoku poly(vinylalkoholu) stačí jen několik ml roztoku tetraboritanu), až roztok poly(vinylalkoholu) přejde v hustý gel. Tím se roztok poly(vinylalkoholu) nejen zahustí, ale současně u něho proběhne i chemická změna, takže výsledný produkt se stane nerozpustný ve vodě.

Smísením koloidního roztoku ammonné soli s gelem upraveného poly(vinylalkoholu) vznikne vlastní heterogenní soustava, zadržující přes 90 % vody, mísitelná s akrylátovými nebo vinylacetátovými disperzemi. Lze ji dále ještě upravovat přidávanými látkami.

Příklad 2

100 ml koloidního 10% vodného roztoku sodné soli kyseliny polymetakrylové se zředí 100 ml vody. Působením minerální kyseliny, např. 10 ml 36 % HCl, se sodná sůl polymetakrylové kyseliny převede na volnou kyselinu. Tato operace se provádí za normální teploty do 20 °C. Volná polymethakrylová kyselina se promyje studenou vodou, aby se odstranily zbytky NaCl jako nevhodného elektrolytu. Nato se volná polymerní kyselina převede roztokem amoniaku na rozpustnou ammonnou sůl. Amoniak se přidává po částech tak dlouho, až se vše rozpustí. Malý nadbytek amoniaku není na závadu.

Spotřeba je asi 20 ml 25% vodného roztoku amoniaku. Převod získaného reversibilního koloidu ammonné soli kyseliny polymethakrylové na irreversibilní koloid se provede opatrným přidáváním 10% roztoku síranu hlinitého (nebo jiné hlinité soli) ve vodě za stálého míchání. Tato operace je velmi choulostivá a vyžaduje průběžné kontroly,

aby nedošlo k totální koagulaci ammonné soli. K tomu je výhodné využít předem individuálně vyzkoušené křivky koagulace a dále koagulaci kontrolovat jak ve směsi samé, tak sledováním ztráty opalescence produktu. To se provede tak, že do velmi zředěného roztoku chloridu ammonného se přidá kapka produktu a sleduje se vznik namodralé opalescence roztoku. Má vzniknout jen slabá opalescence a to až za několik okamžiků.

Když bylo dosaženo žádaného bodu koagulace, ponechá se takto vzniklá heterogenní soustava v klidu. Tvoří ji koloidní roztok ammonné soli v níž je dispergována sůl hlinitá. Po několika hodinách rozptýlený gel znova nabotná a vytvoří disperzi v sólu ammonné soli. Tato disperze je jemnější v případě, když se při koagulaci přidají k roztoku ammonné soli, např. stopy stearylaminu.

Získaný produkt ve formě heterogenní soustavy lze dále upravit různými přísadami obdobně jako v příkladě 1. Disperze se přidává v množství 30 až 50 % hmotových k disperzím a emulzím nebo temperovým barvám.

Příklad 3

100 ml vodné suspenze přečištěného produktu esterifikace kyseliny metakrylové glycerolem, připraveného podle čs. autorského osvědčení č. 185008, jež byla čistěna dekantací a ponechána v H⁺ formě, se zamoniakalizuje nadbytkem vodného amoniaku, až se dosáhne pH = 8,5. K tomuto koloidnímu roztoku se přidá 10% roztok fosforečnanu ammonného v množství 6 ml. Tato mikroheterogenní soustava zanechává po odpaření vody velmi jemný zbytek. Je dobře mísitelná s akrylátovými a vinylacetátovými disperzemi.

Příklad 4

100 g práškovitého kopolymeru (2-hydroxyetyl)akrylátu a (2-aminoetyl)akrylátu v molárním poměru 70 : 30 mol%, připraveného podle čs. autorského osvědčení č. 154466 se suspenduje v jednom litru vody a k této suspenzi se přidá 100 ml 5% vodného roztoku glutaraldehydu a za míchání v rychloběžném mixeru se nechá působit při pokojové teplotě po dobu 45 minut. Pak se přidá ještě 500 ml vody a vše se důkladně rozmixuje na jemnou suspenzi, jež slouží jako přísada do akrylátových anebo vinylacetátových disperzí.

Příklad 5

Postupováno podle příkladu 4, avšak bylo zde použito kopolymeru (2-hydroxyetyl)metakrylátu a akrylamidu v molárním poměru 60 : 40 mol.%. K síťování lze použít též vodného 40% roztoku formaldehydu v množství 5 až 8 ml.

Příklad 6

Postupováno podle příkladu 4 a 5, avšak jako polymeru bylo použito poly(N-(2-hydroxypropyl)metakrylamidu, připraveného podle čs. patentu č. 166553.

Příklad 7

Postupováno podle příkladu 1 až 6, k výslednému produktu se přidá jemně napastovaný pigment např. cyaninová modř, v množství až 50 % na sušinu polymerní kompozice.

Disperzi podle vynálezu, zejména těch připravených podle příkladů 1 až 6 je možno ještě dále upravit, popřípadě použít jako přísad. Například přídavek 1/10 až 1/5 hmoty do olejových malířských barev dává vzniknout tzv. emulsní olejové barvě, která schne rychleji a tvrději než barva původní (olejová); barva je „kratší“ a umožňuje snazší kresbu štětcem.

Nebo k hustému kopálovému laku nebo

polymerovanému oleji se přidá malé množství (asi 2 % hmotová) gelové disperze připravené podle vynálezu. Získáme disperzi s vnější olejovou fází (VO), jež se využije jako tzv. médium, umožňující nanášení pastózních lazurových barev.

Disperze podle vynálezu se použijí k úpravě malířského plátna před vlastní malbou (tzv. šeps). Použijeme disperze buď samotné nebo s přídavkem obvyklých látek jako plavené křídly, tónovacích barviv apod.

Dále je možné disperzi použít k retušování malby nebo i jako závěrečného laku. Disperzi je možno i barevně tónovat obvyklými barvivy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy mikroheterogenních soustav — emulzí, disperzí nebo suspenzí — se zvýšenou retardací vody, vyznačený tím, že se ze syntetických polymerů nebo kopolymerů alfa, beta-nenasycených karboxylových kyselin a jejich esterů vybraných ze skupiny sestávající z esterů s alifatickými polyhydroxy sloučeninami typu alkylen glykolů, kde alkylen má 2 až 6 C atomů, jejich polyetherovými deriváty např. triethylglykolem, glycerolem, sacharidů typu pentóz nebo hexóz a polysacharidů typu dextrinu či škrobu nebo i jiných polyhydroxysloučenin, amidů vybraných ze skupiny sestávající z akrylamidu, methakrylamidu, N-monosubstituovaných, popřípadě N,N-disubstituovaných s alkylem až o 6 C uhlíkových atomech, přičemž tento alkyl může být dále substituován skupinou hydroxylovou nebo aminoskupinou v libovolné poloze, aminoalkylesterů s alkylem s 1 až 6 C atomy např. 2-aminoethylmethakrylátu, přičemž aminoskupina může být dále N-monosubstituovaná nebo N,N-disubstituovaná alkylem až o šesti atomech uhlíku, připraví vodné koloidní roztoky a tyto se iontovým zesílením působením iontů prv-

ků vybraných ze skupiny hliníku, hořčíku, cínu, chromu, molybdenu, kobaltu, železa, zinku, niklu, mědi, olova, antimonu, bizmutu, manganu, rtuti, kadmia a dále křemíku, fosforu a bóru převedou na vysoce hydratované gely se zcela nebo jen částečně nerozpustným zbytkem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že polymerní materiál obsahující aminoskupiny, samostatné nebo substituované se síťují za použití polyfunkčních nízkomolekulárních karboxylových kyselin vybraných ze skupiny sestávající z kyseliny vinné, citronové, šťavelové, popřípadě jejich amonných solí.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že polymerní materiál obsahující volnou aminoskupinu nebo hydroxylovou skupinu se síťuje za použití aldehydů, např. formaldehydu, glutaraldehydu a nebo diizokyanátů.

4. Způsob podle bodu 1 až 4, vyznačený tím, že k výsledným produktům se přidají další přísady jako změkčovadla, rozpouštědla, plnidla a látky upravující hodnotu pH.