

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

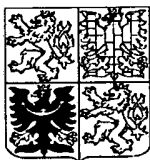
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2853-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06. 03. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.03.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19608911**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 01. 99**
(Věstník č. 1/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/01136**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/32904**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 2/20
C 08 F 220/38
C 09 D 133/24
D 21 H 17/34

(71) Přihlášovatel:

WACKER-CHEMIE GMBH, München, DE;

(72) Původce:

Kohlhammer Klaus Dr., Marktl, DE;

Koegler Gerhard Dr., Hirten, DE;

Rockinger Monika, Unterneukirchen, DE;

Dobler Walter, Tann, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Zesířovatelné ochranné koloidy, způsob
jejich výroby, vodné disperze tyto látky
obsahující a jejich použití**

(57) Anotace:

Ve vodě rozpustné zesířovatelné ochranné koloidy s molekulovou hmotností $\leq 500\,000$ obsahují a/ 20 až 95 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících skupiny kyseliny sulfonové nebo sulfonátové, b/ 4 až 80 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících N-methylolové nebo N-alkoxy-methylskupiny, c/ 0,1 až 20 % hmotnostních hydrofobních monomerních jednotek ze skupiny ve vodě nerozpustných ethylenicky nenasycených sloučenin a hydrofobních koncových skupin iniciačních zbytků nebo regulačních molekul, přičemž podíly v % hmotnostních jsou vztaženy na celkovou hmotnost kopolymeru a přičemž podíl monomerních jednotek obsahujících sulfonovou kyselinu/sulfonátovou skupinu může být substituován případně až do 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnostní podíl monomerních jednotek a/ monomerními jednotkami obsahujícími karboxylové skupi-

ny d/ nebo monomerními jednotkami obsahujícími amidové skupiny e/.

CZ 2853-98 A3

DR. INGS VŠETČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Malá Strana 2

Zesíťovatelné ochranné koloidy, způsob jejich výroby, vodné disperze tyto látky obsahující a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká zesíťovatelných ochranných koloidů, způsobu polymerace ethylenicky nenasycených monomerů za použití zesíťovatelných ochranných koloidů a takto získatelných polymerů případně polymerních disperzí a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Stabilizace polymerních disperzí ochrannými koloidy a tenzidy je známa. Přehled o používaných stabilizátorech se nalezne příkladně v publikaci G. Schulz "Die Kunststoffe", C.Hanser Verlag, 1964, nebo v J.C.Jonson "Emulsifiers and Emulsifying Techniques" Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1979 a v Ullmann, "Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 10, Verlag Weinheim, 1980.

Tyto sloučeniny se vyznačují hydrofilní a hydrofobní částí molekuly, přičemž hydrofobní část slouží k ukotvení v polymerní pryskyřici. Obecně se předpokládá, že tyto povrchově aktivní látky se nacházejí přednostně na hraniční vrstvě mezi polymerními částicemi a vodnou lázní. Tím je těmito stabilizátory výrazně ovlivněn celkový povrch systému a tím následně i charakter vlastností polymerní disperze. Volba vhodného emulgačního pomocného prostředku tak konečně podmiňuje požadované konečné vlastnosti polymerní disperze.

Použití povrchově aktivních polymerů jako ochranných koloidů se často popisuje také v novější patentové literatuře. Na rozdíl od klasických polymerních ochranných koloidů jako je polyvinylalkohol, deriváty celulozy nebo želatina se přitom používají nové způsoby syntézy a jako ochranné koloidy se používají ve vodě rozpustné polymery s ionickými skupinami, tak zvané polyelektrolyty.

Z DE 4212768 (US-A 538971) je známý nenasycený polyester z polyethylenglykolesteru kyseliny maleinové případně kyseliny fumarové, který se používá ke stabilizaci emulzních polymerů. Polymerní disperze z něj vyrobené se vyznačují dobrou protimrazovou stabilitou a elektrolytickou stabilitou. V DE-A 4304014 (WO-A 94/18249) se popisuje způsob kontinuální polymerace akrylových polymerů s nízkým stupněm polymerace ve vodném mediu. Takto získané polymery jsou vhodné jako pomocné dispergační prostředky pro pigmenty a pojiva. Nevýhodou u těchto produktů je však určitý zahušťovací účinek, který je pro mnohé aplikace nežádoucí.

Stabilizace disperzí s polyelektrolyty je též známá z DE 2540468 (GB-A 1551126), kde je výsledné disperzi připisována dobrá stabilita z hlediska zatěžování solemi a namáhání střihem. V WO-A 92/03482 se jako stabilizátory pro emulzní polymery z radikálově polymerovatelných monomerů popisují oligomerní karboxylové kyseliny, které jsou údajně obzvláště vhodné k výrobě pojiv pro tiskařské barvy. Disperzní pojiva pro použití v oblasti textilu se nárokuje v US-A 5314943. Zde popsané polymerní disperze se stabilizují pomocí ochranného koloidu obsahujícího karboxylové skupiny. Je jim připisován rychlý pojicí účinek.

K výrobě pojiv, která vedou k velmi stabilním polymerním filmům, příkladně při použití jako lepicí nebo

povlakovací prostředky se používají často vodné polymerní disperze zesíťovatelných polymerů. Široce rozšířené jsou zesíťovatelné polymery s N-methylolfunkčními komonomerními jednotkami jako zesíťujícími skupinami. Zesíťující polymery tohoto druhu jsou příkladně známy z DE-C 2512589 (US-A 4044197). Pevnost polymerních filmů, které se takto nechají připravit se ale bez dalšího nechá zvýšit stoupnutím podílu N-methylolfunkčních jednotek v polymeru. Proto bylo podle stavu techniky navrženo zvýšit zesíťující účinek polymerů tohoto druhu speciálními výrobními postupy (EP-B 205862) nebo polymerovat komonomery s blokovanou N-methylolovou funkcí (EP-A 261378).

Vycházejíce z tohoto stavu techniky vznikl proto úkol dát k dispozici polymery, případně vodné polymerní disperze, které tvoří polymerní filmy s vysokou mechanickou pevností a vysokou odolností vůči vodě a rozpouštědlům.

Podstata vynálezu

Úkol byl vyřešen přípravou ve vodě rozpustného, zesíťovatelného polymeru s vlastnostmi ochranného koloidu, který má v molekulovém řetězci vestavěny funkční skupiny schopné samozesíťení, obzvláště N-methylolové skupiny.

Ve vodě rozpustné polymery s vysokým obsahem NMA mají tendenci ke vzniku příliš vysokých molekulových hmotností s odpovídajícími vysokými viskozitami vodného roztoku. Ve vodě rozpustné akrylové sloučeniny jako kyselina akrylová nebo jako zesíťující prostředek obvykle používaný N-methylolakrylamid mají totiž sklon k velmi vysokým polymeračním stupňům, což na základě výsledné vysoké viskozity negativně ovlivňuje široce rozšířené používání.

07.09.98

Příkladně popisuje EP-B 94898 (US-A 4736005) výrobu vysoce molekulárních (molekulární hmotnost $> 1\,000\,000$) terpolymerů z 30 až 90 % dimethylakrylamidu (DMA), 0,1 až 10 % N-methylolakrylamidu (NMA) a 4 až 50 % akrylamidomethylpropansulfonátu (AMPS) a jejich použití jako reologických aditiv při těžbě ropy.

Další nevýhoda polyelektrolytů na bázi ve vodě rozpustných monomerů spočívá v tom, že takové polyelektrolyty jsou často nemísitelné s polymerní disperzí a roztok polyelektrolytu se odděluje jako sérum od polymerní disperze.

Překvapivě bylo objeveno, že kopolymerací N-methylolakrylamidu s akrylovými sloučeninami obsahujícími skupiny kyseliny sulfonové nebo sulfonátové je možné docílit výrazně nižších molekulových hmotností. Kromě toho bylo překvapivě objeveno, že již kopolymerací jen nepatrných množství hydrofobních komonomerů se dosáhne výrazně nižších povrchových napětí a nižších viskozit.

Předmětem vynálezu jsou ve vodě rozpustné, zesíťovatelné ochranné koloidy s molekulovou hmotností $\leq 500\,000$ obsahující

- a) 20 až 95 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících skupiny kyseliny sulfonové nebo sulfonátové,
- b) 4 až 80 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících N-methylolové nebo N-alkoxymethylskupiny,
- c) 0,1 až 20 % hmotnostních hydrofobních monomerních jednotek ze skupiny ve vodě nerozpustných ethylenicky nenasycených sloučenin a hydrofobních koncových skupin iniciačních zbytků nebo regulačních molekul,

příčemž podíly v % hmotnostních jsou vztaženy na celkovou hmotnost kopolymeru a
příčemž podíl monomerních jednotek obsahujících sulfonovou kyselinu/sulfonátovou skupinu může být substituován případně až do 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnostní podíl monomerních jednotek a) monomerními jednotkami obsahujícími karboxylové skupiny d) nebo monomerními jednotkami obsahujícími amidové skupiny e).

Výhodné jsou ve vodě rozpustné, zesíťovatelné ochranné koloidy s molekulovou hmotností $\leq 500\ 000$ obsahující

- a) 30 až 87 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících skupiny kyseliny sulfonové nebo sulfonátové,
- b) 12 až 60 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících N-methylolové nebo N-alkoxymethylskupiny,
- c) 0,1 až 10 % hmotnostních hydrofobních monomerních jednotek ze skupiny ve vodě nerozpustných ethylenicky nenasycených sloučenin a hydrofobních koncových skupin iniciačních zbytků nebo regulačních molekul,

příčemž podíly v % hmotnostních jsou vztaženy na celkovou hmotnost kopolymeru.

Obzvláště výhodné jsou ve vodě rozpustné, zesíťovatelné ochranné koloidy s molekulovou hmotností $\leq 500\ 000$ obsahující

- a) 70 až 87 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících kyselinu sulfonovou nebo sulfonátové skupiny,
- b) 12 až 25 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících N-methylolové nebo N-alkoxymethylskupiny,

- c) 1 až 5 % hmotnostních hydrofobních monomerních jednotek ze skupiny ve vodě nerozpustných ethylenicky nenasycených sloučenin a hydrofobních koncových skupin iniciačních zbytků nebo regulačních molekul,

přičemž podíly v % hmotnostních jsou vztaženy na celkovou hmotnost kopolymeru.

Vhodnými monomerními jednotkami a) jsou příkladně ve vodě rozpustné, radikálově polymerovatelné, ethylenicky nenasycené sloučeniny, které obsahují skupiny kyseliny sulfonové nebo sulfonátové skupiny $-SO_3M$, kde $M = H$, ion alkalického kovu, amoniový ion nebo ion kovů alkalických zemin. Výhodné jsou kyselina 2-akrylamido-2-methylpropan-sulfonová (AMPS), kyselina styrensulfonová, sulfoalkylester kyseliny (met-)akrylové, sulfoalkylester kyseliny itakonové, s výhodou vždy s alkylovým zbytkem s 1 až 6 uhlíkovými atomy, kyselina vinylsulfonová a její amonné soli, soli s alkalickými kovy nebo kovy alkalických zemin. Obzvláště výhodné jsou kyselina 2-akrylamido-2-methylpropansulfonová (AMPS), kyselina styrensulfonová, sulfopropylester kyseliny akrylové, sulfopropylester kyseliny itakonové, kyselina vinylsulfonová a její amonné, sodné, draselné a vápenaté soli.

Vhodnými monomerními jednotkami b) jsou příkladně ve vodě rozpustné, radikálově polymerovatelné, ethylenicky nenasycené sloučeniny, které obsahují N-methylolové skupiny $(-NH-CH_2OH)$ nebo jejich etherifikované deriváty $(-NH-CH_2OR)$ kde $R =$ alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy). Výhodné jsou N-methylolakrylamid (NMA), N-methylolmetakrylamid (NMMA), N-(isobutoxymethyl)-akrylamid (IBMA), N-(isobutoxymethyl)-metakrylamid, N-(n-butoxymethyl)-akrylamid (NBMA).

Obzvláště výhodné jsou N-methylakrylamid, N-(isobutoxy-methyl)-akrylamid.

Vhodnými monomerními jednotkami c) jsou radikálově (ko)polymerovatelné, ethylenicky nenasycené sloučeniny, které jsou při teplotě 23 °C ve vodě rozpustné méně než 2 % hmotnostní a hydrofobní koncové skupiny iniciačních zbytků nebo regulačních molekul vždy s více jak 8 uhlíkovými atomy. Výhodné jsou estery kyseliny akrylové nebo metakrylové s více jak 3 uhlíkovými atomy jako methylmetakrylát, vinylaromáty jako styren nebo vinyltoluen, olefiny jako ethylen nebo propylen, vinylhalogenidy jako vinylchlorid, vinylestery alifatických karboxylových kyselin s více jak 2 uhlíkovými atomy. Jako koncová skupina regulačních molekul je výhodný dodecylový zbytek dodecylmerkaptanu. Obzvláště výhodné jsou methylmetakrylát, styren, vinylpropionát, isopropenylacetát (1-methylvinylacetát), vinylaurát, vinylestery α -rozvětvených monokarboxylových kyselin s 5 až 10 uhlíkovými atomy jako VeoVa9^R nebo VeoVa10^R.

Vhodnými monomery d) obsahujícími karboxylové skupiny jsou ve vodě rozpustné, radikálově polymerovatelné, ethylenicky nenasycené sloučeniny, které obsahují karboxylové skupiny -COOM, kde M = H, ion alkalického kovu, amoniový ion nebo ion kovů alkalických zemin. Výhodné jsou kyseliny akrylová, metakrylová, krotonová, itakonová.

Vhodnými monomery e) obsahujícími amidovou skupinu jsou ve vodě rozpustné, radikálově polymerovatelné, ethylenicky nenasycené sloučeniny, které obsahují amidovou skupinu -CONH₂. Výhodné jsou akrylamid a metakrylamid, obzvláště výhodný je akrylamid.

Rozpustný ve vodě přitom obecně znamená, že rozpustnost ve vodě činí při teplotě 23 °C nejméně 10 % hmotnostních. Molekulová hmotnost se udává jako střední molekulová hmotnost, stanovená gelovou permeační metodou (GPC) proti standardu polystyrensulfonátu sodného.

Výroba ochranných koloidů podle vynálezu se s výhodou provádí radikálovou polymerací ve vodném roztoku při reakční teplotě s výhodou 40 °C až 80 °C. Polymerace se může provádět předložením všech nebo jednotlivých komponent reakční směsi, nebo za částečného předložení a následného dávkování složky nebo jednotlivých složek reakční směsi, nebo dávkováním bez předložení složek.

Iniciace se provádí pomocí obvyklých, ve vodě rozpustných látek tvořících radikály, které se s výhodou použijí v množství 0,01 až 3,0 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost monomeru. Příklady jsou persulfát amonný a draselný, peroxid vodíku, peroxodifosfát draselný, sodný a amonný. Případně se mohou uvedené radikálové iniciátory známým způsobem kombinovat s 0,01 až 1,0 % hmotnostních redukčních prostředků, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, přičemž se v tomto případě může polymerovat při nízkých teplotách. Vhodné jsou příkladně formaldehyd-sulfoxyláty alkalických kovů a kyselina askorbová. Při redoxní iniciaci se přitom s výhodou jedna nebo obě složky redoxního katalyzátoru během polymerace.

Rozsah pH, požadovaný pro polymeraci, který obecně činí $\text{pH} \geq 2,5$, se může nastavit známým způsobem bázei nebo obvyklými pufovacími solemi, jako fosfáty alkalických kovů nebo uhličitany alkalických kovů. K řízení molekulové hmotnosti se mohou při polymeraci přidávat obvykle používané

regulátory, příkladně merkaptany, aldehydy a chlorované uhlovodíky.

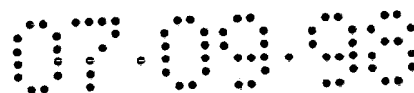
Při zvláště výhodné formě provedení se jako vodný roztok předloží část směsi komonomerů a), b), c) a případně d) a e) a tato předloha se zahřeje na reakční teplotu. Po dosažení teploty polymerace se pomalu nadávkuje radikálový starter a zbývající směs komonomerů, vždy ve vodném roztoku. Po nadávkování se polymerace dokončí zahřátím násady na teplotu 85 °C až 95 °C.

Při mimořádně výhodné formě provedení se předloží jako vodný roztok nejméně část komonomeru a), obsahujícího sulfonátové skupiny, obecně 5 až 60 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost komonomeru a) a nadávkuje se zbytková množství komonomerů a) a b).

Kopolyмеры se s výhodou používají ve formě jejich vodných roztoků. Podle použití se obsah pevné látky nastaví s výhodou od 15 do 25 % hmotnostních.

Dalším předmětem vynálezu je způsob výroby vodných polymerních disperzí stabilizovaných ochrannými koloidy radikálovou polymerací ethylenicky nenasyčených monomerů způsobem suspenzní nebo emulzní polymerace, vyznačující se tím, že polymerace se provádí v přítomnosti jednoho nebo několika ochranných koloidů, s molekulovou hmotností $\leq 500\ 000$ obsahující

- a) 20 až 95 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících skupiny kyseliny sulfonové nebo sulfonátové,
- b) 4 až 80 % hmotnostních monomerních jednotek



- c) obsahujících N-methylolové nebo N-alkoxymethylskupiny, 0,1 až 20 % hmotnostních hydrofobních monomerních jednotek ze skupiny ve vodě nerozpustných ethylenicky nenasycených sloučenin a hydrofobních koncových skupin iniciačních zbytků nebo regulačních molekul,

přičemž podíly v % hmotnostních jsou vztaženy na celkovou hmotnost kopolymeru a

přičemž podíl monomerních jednotek obsahujících sulfonovou kyselinu/sulfonátovou skupinu může být substituován případně až do 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnostní podíl monomerních jednotek a) monomerními jednotkami obsahujícími karboxylové skupiny d) nebo monomerními jednotkami obsahujícími amidové skupiny e).

Polymerace se provádí v přítomnosti jednoho nebo několika monomerů ze skupiny vinylesterů nerozvětvených nebo rozvětvených karboxylových kyselin s 1 až 18 uhlíkovými atomy, esterů kyseliny akrylové a metakrylové s nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkoholy s 1 až 18 uhlíkovými atomy, vinylaromátů, vinylhalogenidů a olefinů.

Výhodnými vinylestery jsou vinylacetát, vinylpropionát, vinylbutyrát, vinyl-2-ethylhexanoát, vinylaurát, 1-methylvinylacetát, vinylpivalát a vinylestery α -rozvětvených monokarboxylových kyselin s 5 nebo 9 až 10 uhlíkovými atomy, příkladně VV5^R, VeoVa9^R nebo VeoVa10^R. Obzvláště výhodný je vinylacetát.

Výhodnými estery kyseliny metakrylové nebo kyseliny akrylové jsou methylakrylát, methylmetakrylát, ethylakrylát, ethylmetakrylát, propylakrylát, propylmetakrylát, n-butylakrylát, n-butylmetakrylát, iso-butylakrylát, iso-butyl-

metakrylát, 2-ethylhexylakrylát, 2-ethylhexylmetakrylát. Obzvláště výhodné jsou methylakrylát, methylmetakrylát, n-butylakrylát a 2-ethylhexylakrylát.

Výhodnými vinylaromáty jsou styren, α -methylstyren, o-chlorstyren nebo vinyltolueny.

Výhodnými vinylhalogenidy jsou vinylchlorid a vinylidenchlorid.

Výhodnými olefiny jsou ethylen, propylen, 1,3-butadien, isopren.

Případně se může ještě přidat 0,05 až 30,0 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 15 % hmotnostních, vždy vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, jednoho nebo několika pomocných monomerů ke zlepšení rozpustnosti ve vodě, k zesílení nebo k modifikaci přilnavosti polymerů.

Vhodnými pomocnými monomery ke zlepšení rozpustnosti ve vodě jsou příkladně α, β -monoethylenicky nenasycené mono- a dikarboxylové kyseliny a jejich amidy jako kyselina akrylová, metakrylová, maleinová, fumarová, itakonová, akrylamid, metakrylamid; ethylenicky nenasycené sulfonové kyseliny případně jejich soli, s výhodou kyselina vinylsulfonová, 2-akrylamido-propansulfonát a/nebo N-vinylpyrrolidon.

Monomery způsobující zesílení se s výhodou přidávají v množství 0,5 až 5,0 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů. Příklady jsou zde N-methylolakrylamid, N-methylolmetakrylamid; N-(alkoxymethyl)akrylamid nebo N-(alkoxymethyl)metakrylamid s alkylovým zbytkem s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jako N-(isobutoxymethyl)akrylamid (IBMA),

N-(isobutoxymethyl)-metakrylamid (IBMMA), N-(n-butoxymethyl)-akrylamid (NBMA), N-(n-butoxymethyl)-metakrylamid (NBMMA); vícenásobně ethylenicky nenasycené komonomery jako ethylenglykoldiakrylát, 1,3-butylenglykoldiakrylát, 1,4-butylenglykoldiakrylát, propylenglykoldiakrylát, divinyladipát, divinylbenzen, vinylmetakrylát, vinylakrylát, allylmetakrylát, allylakrylát, diallylmaleát, diallylftalát, diallylfumarát, methylenbisakrylamid, cyklopentadienylakrylát nebo triallylkyanurát.

Komonomerními jednotkami vhodnými k modifikaci přilnavosti jsou příkladně hydroxyalkylestery kyseliny metakrylové a kyseliny akrylové jako hydroxyethyl-, hydroxypropyl- nebo hydroxybutylakrylát nebo metakrylát a sloučeniny jako diacetonakrylamid a acetylacetoxyethylakrylát nebo metakrylát.

Výroba vodných polymerních disperzí se provádí způsobem emulzní polymerace ve vodě nebo způsobem suspenzní polymerace ve vodě v přítomnosti 0,1 až 20 % hmotnostních, s výhodou 0,1 až 5,0 % hmotnostních jednoho nebo několika zesíťovatelných ochranných koloidů podle vynálezu, vždy vztaženo na celkovou hmotnost monomeru. S výhodou se postupuje způsobem emulzní polymerace, který bude dále blíže vysvětlen.

Teplota polymerace činí zpravidla 35 až 95 °C, s výhodou 40 až 80 °C. Polymerace se může provádět způsobem "batch", kdy se všechny složky předloží do reaktoru a dávkovacím způsobem, kdy se jedna nebo několik složek přidává v průběhu polymerace. Výhodné jsou smíšené typy se vsázkou a dávkováním.

Dávkování se může provádět odděleně (prostorově a ča-

sově) nebo se dávkované složky mohou všechny nebo částečně předem emulgovat.

Zesíťovatelné ochranné koloidy se předloží nebo dávkují nebo se mohou rozdělit na vsázku a dávkování. S výhodou se zesíťovatelné ochranné koloidy dávkují ve formě jejich vodných roztoků. Dávkování se může provádět s konstantním poměrem nebo proměnným poměrem. Pro použití iniciačních systémů platí stejné údaje jako pro použití ostatních reakčních složek.

Je-li příkladně třeba použít plynných reakčních složek, může se emulzní polymerace provádět také za zvýšeného tlaku. Pokud se pracuje za tlaku, příkladně při použití monomeru vinylchloridu nebo ethylenu, jsou výhodné tlaky od 0,5 MPa do 10 MPa. Rozhodující je příkladně konečné množství ethylenu, které se má zapolymerovat.

Zesíťovatelné ochranné koloidy, které se používají podle vynálezu se mohou pužit jak samotné tak i v kombinaci s emulgátory a/nebo dalšími ochrannými koloidy. Při výhodné formě provedení se vedle zesíťovatelných ochranných koloidů podle vynálezu použije ještě navíc jeden nebo několik emulgátorů.

Jako doprovodné emulgátory přicházejí v úvahu anionické, kationmické a také neionické emulgátory. Pokud se v přítomnosti emulgátorů polymeruje, činí jejich množství s výhodou až do 4 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost monomerní fáze. S výhodou se použijí anionické a neionické emulgátory. Běžnými emulgátory jsou příkladně ethoxylované mastné alkoholy s alkylovým zbytkem s 8 až 36 uhlíkovými atomy a stupněm ethoxylace (EO-stupeň) od 3 do

50; ethoxylované mono-, di a trialkylfenoly s alkylovým zbytkem se 4 až 10 uhlíkovými atomy a EO stupněm od 3 do 50; soli alkalických kovů dialkylesterů se 4 až 12 uhlíkovými atomy kyseliny sulfojantarové. Vhodné jsou také soli alkalických kovů a amonné soli alkylsulfátů s 8 až 12 uhlíkovými atomy, ethoxylovaných alkanolů s alkylovým zbytkem s 12 až 18 uhlíkovými atomy a stupněm EO 3 až 30, ethoxylovaných alkylfenolů se 4 až 10 uhlíkovými atomy a stupněm EO 3 až 50, alkylsulfonových kyselin s 12 až 18 uhlíkovými atomy, alkylarylsulfonových kyselin s 9 až 18 uhlíkovými atomy a sulfonátů ethoxylovaných, lineárních a rozvětvených alkylalkoholů s 8 až 36 uhlíkovými atomy se stupněm EO 3 až 50.

Vhodnými ochrannými koloidy, které se případně mohou použít navíc k zesíťovatelným ochranným koloidům podle vynálezu jsou polyvinylalkoholy, částečně zmýdelněné polyvinylacetáty, ethery celulozy jako methyl-, methylhydroxypropyl-, hydroxyethylceluloza, karboxymethylcelulozy.

Iniciace polymerace se provádí ve vodě rozpustnými termickými iniciátory nebo kombinacemi redox-iniciátorů obvyklými pro emulzní polymerace. Příklady termických iniciátorů jsou organické peroxidy jako terc.-butylhydroperoxid, kumylhydrperoxid, nebo peroxodisulfáty jako kaliumperoxodisulfát, amonimperoxodisulfát nebo peroxid vodíku nebo azosloučeniny jako azidiisobutyronitril. Jako redox iniciátory se s výhodou použije peroxid vodíku, terc.-butylhydroperoxid, kaliumperoxodisulfát nebo amoniumperoxodisulfát v kombinaci s kyselinou hydroxymethansulfonovou, askorbovou nebo natriumsulfitem jako redukčním prostředkem. Reaktivita iniciačního systému se účelně zvyšuje přidávkou kovových iontů, které se mohou vyskytovat v něko-

lika mocenčních stupních. S výhodou se použijí ionty Fe^{2+} nebo Ce^{2+} . Množství iniciátoru činí s výhodou 0,01 až 1,0 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost monomerní fáze.

K řízení molekulové hmotnosti se mohou během polymerace použít regulační látky. Používají se obvykle v množstvích mezi 0,01 až 5,0 % hmotnostních, vztaženo na polymerující monomery a dávkují se odděleně nebo také předem smíchané s reakčními složkami. Příklady takových látek jsou dodecylmerkaptan, kyselina merkaptopropionová, methylester kyseliny merkaptopropionové, isopropanol a acetaldehyd.

Vodné disperze, které se připraví způsobem podle vynálezu mají obsah pevné látky od 30 do 75 % hmotnostních, s výhodou od 40 do 65 % hmotnostních.

Dalším předmětem vynálezu jsou vodné polymerní disperze polymerů ethylenicky nenasyčených monomerů, které obsahují 0,1 až 20 % hmotnostních zesíťovatelného ochranného koloidu podle vynálezu, vztaženo na obsah pevného polymeru.

Tyto polymerní disperze se mohou vyrábět právě diskutovanými způsoby výroby podle vynálezu. Nadto se ale mohou vodné polymerní disperze podle vynálezu vyrábět také tak, že se ke konvenčně vyrobeným polymerním disperzím přidá 0,1 až 20 % hmotnostních, s výhodou 0,1 až 5 % hmotnostních zesíťovatelného ochranného koloidu podle vynálezu, vztaženo vždy na obsah pevného polymeru. Při dodatečném přídávku se může ochranný koloid přidat v pevné formě; s výhodou se přimíchá jako vodný roztok.

Výhodné jsou polymerní disperze následujících polymerů :

Výhodné vinylesterové polymery obsahují jako monomerní jednotky, vztaženo vždy na celkovou hmotnost polymeru :

50 až 100 % hmotnostních vinylesteru, obzvláště vinylacetátu;

50 až 95 % hmotnostních vinylesteru, obzvláště vinylacetátu a 5 až 50 % hmotnostních α -olefinu, obzvláště ethylenu;

20 až 79 % hmotnostních vinylesteru, obzvláště vinylacetátu a 1 až 30 % hmotnostních ethylenu a 20 až 49 % hmotnostních vinylchloridu;

50 až 75 % hmotnostních vinylacetátu, 1 až 30 % hmotnostních vinylaurátu nebo vinylesteru některé α -rozvětvené karboxylové kyseliny, obzvláště vinylesteru kyseliny versatkové a 5 až 40 % hmotnostních ethylenu;

70 až 99 % hmotnostních vinylacetátu a 1 až 30 % hmotnostních vinylaurátu nebo vinylesteru některé α -rozvětvené karboxylové kyseliny, obzvláště vinylesteru kyseliny versatkové;

70 až 99 % hmotnostních vinylesteru, obzvláště vinylacetátu a 1 až 30 % hmotnostních esteru kyseliny akrylové, obzvláště n-butylakrylátu nebo 2-ethylhexylakrylátu;

50 až 75 % hmotnostních vinylacetátu, 1 až 30 % hmotnostních esteru kyseliny akrylové, obzvláště n-butylakrylátu nebo 2-ethoxyakrylátu a 5 až 40 % hmotnostních ethylenu;

30 až 75 % hmotnostních vinylacetátu, 1 až 30 % hmotnostních vinylaurátu nebo vinylesteru některé α -rozvětvené karboxylové kyseliny, obzvláště vinylesteru kyseliny versatkové, 1 až 30 % hmotnostních esteru kyseliny akrylové, obzvláště n-butylakrylátu nebo 2-ethylhexylakrylátu a 5 až 40 % hmotnostních ethylenu.

Výhodné polymery esterů kyseliny (met)akrylové obsaují jako monomerní jednotky, vždy vztaženo na celkovou hmotnost polymeru :

35 až 65 % hmotnostních methylmetakrylátu, 65 až 35 % hmotnostních n-butylakrylátu a/nebo 2-ethylhexylakrylátu; 35 až 65 % hmotnostních styrenu a 65 až 35 % hmotnostních n-butylakrylátu a/nebo 2-ethylhexylakrylátu.

Obzvláště výhodné jsou vinylesterové polymery a polymery esterů kyseliny (met)akrylové uvedeného složení, které obsahují ještě 0,5 až 5,0 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru, komonomerních jednotek se zesíťujícím účinkem ze skupiny N-methylolakrylamid, N-methylolmetakrylamid; N-(alkoxymethyl)akrylamid nebo N-(alkoxymethyl)metakrylamid s alkylovým zbytkem s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jako N-(isobutoxymethyl)akrylamid (IBMA), N-(isobutoxymethyl)-metakrylamid (IBMMA), N-(n-butoxymethyl)-akrylamid (NBMA), N-(n-butoxymethyl)-metakrylamid (NBMMA).

Nejvýhodnější jsou kopolymery vinylacetát-ethylen s obsahem ethylenu 5 až 50 % hmotnostních a s obsahem 0,5 až 5,0 % hmotnostních jednoho nebo několika komonomerů ze skupiny N-methylolakrylamid, N-methylolmetakrylamid, N-(isobutoxymethyl)akrylamid (IBMA), N-(isobutoxymethyl)-metakrylamid (IBMMA), N-(n-butoxymethyl)-akrylamid (NBMA), N-(n-butoxymethyl)-metakrylamid (NBMMA).

Jmenované vodné polymerní disperze polymerů ethylenicky nenasycených monomerů, které obsahují 0,1 až 20 % hmotnostních zesíťovatelného ochranného koloidu podle vynálezu, vztaženo na obsah pevného polymeru, jsou také vhodné k výrobě polymerních prášků redispergovatelných ve

vodě.

K výrobě přípravků redispergovatelných polymerních prášků se vodné disperze vysuší. S výhodou se disperze suší rozstřikováním nebo se vymrazí.

Nejvýhodnější je rozstřikovací sušení disperzí. K tomu se mohou použít známá zařízení, jako příkladně rozstřikování jedno-, dvou- nebo vícelátkovými tryskami nebo pomocí rotujícího kotouče v případně vyhřívaném proudu suchého plynu, s výhodou vzduchu. Obecně se jako vstupní teplota suchého plynu nepoužívají teploty vyšší než 250 °C. Výstupní teplota suchého plynu leží obecně v oblasti od 45 do 100 °C, s výhodou 55 až 90 °C podle zařízení, složení polymeru a požadovaného stupně vysušení.

K sušení se nastaví obsah pevné látky v disperzi na 10 až 75 % hmotnostních, s výhodou 30 až 65 % hmotnostních. Obsah pevné látky závisí na zvoleném způsobu sušení a na druhu a množství dalších přísad, které se při sušení přidávají. Pro výhodné sušení rozstřikováním se osvědčila viskozita celého systému až do 1000 mPa.s.

Příkladně se mohou k disperzím před sušením přidávat pomocné prostředky pro rozstřikování. Přídavek se s výhodou provádí ve formě jejich vodných roztoků, v množství výhodně 5 až 40 % hmotnostních, obzvláště 5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na polymer. Optimální množství se řídí podle stabilizace disperze, teploty skelného přechodu obsaženého polymeru a požadovaných vlastností prášku.

Jako pomocné prostředky pro rozstřikování jsou mezi jiným vhodné buď samotné nebo v kombinaci, částečně degra-

dované nebo modifikované škroby, deriváty škrobu, deriváty celulozy a ve vodě rozpustné polymery, obzvláště takové, které mají vyšší teplotu skelného přechodu nejméně 50 °C. Příklady takových běžně dodávaných polymerů jsou :
kopolymery vinylalkoholu (polyvinylalkohol) se stupněm hydrolyzy 85 až 94 % molových a viskozitou podle Höpplera, stanovenou ve 4 % roztoku, 3 až 25 mPa.s; ve vodě rozpustné kondenzáty melaminu a formalde- hydu nebo naftalenu a formaldehydu obsahující sulfonátové skupiny; kondenzáty kyselina fenolsulfonová-formaldehyd; kopolymery styrenu a kyseliny maleinové a/nebo itakonové a jejich esterů; ve vodě rozpustné kopolymery olefinicky nenasycených kyselin a alkenů.

Při rozstříkávání se opakovaně příznivě projevil obsah až do 1,5 % hmotnostních prostředků proti pění, vztaženo na základní polymer. Kapalně prostředky proti pění se obvykle přidávají k disperzi před sušením, pevné se mohou přimíchat do suchého přípravku disperzního prášku.

Ke zlepšení skladovatelnosti zlepšením stability proti tvorbě bloků, obzvláště u prášků s nízkou teplotou skelného přechodu, se může k získanému prášku přidat prostředek proti tvorbě bloků (prostředek proti spékání), s výhodou do 30 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost polymerních složek. To se provádí s výhodou, dokud je ještě prášek jemně rozdělen, příkladně je ještě suspendován v suchém plynu. Obzvláště se prostředek proti tvorbě bloků přidává odděleně ale zároveň s disperzí do sušicího zařízení. Příklady prostředků proti tvorbě bloků jsou jemně mleté hlinitokřemičitany, křemelina, koloidní silikagel, pyrogení kyselina křemičitá, srážená kyselina křemičitá, Micro-Silica, lehký živec, kaolin, talek, cementy, infuzoriová

hlínka, uhličitan vápenatý nebo magnesiumhydrosilikát.

Polymerní disperze podle vynálezu, obsahující zesíťovatelné ochranné koloidy, nebo z těchto disperzí připravené disperzní prášky jsou vhodné jako pojiva do povlakových materiálů, omítek a nátěrů, obzvláště nátěrových barev; jako lepidla nebo pojiva pro dřevo, papír, textilie a netkané textilie; jako pojivo při výrobě papíru a k výrobě lisovacích hmot a tvarových těles; jako pojivo pro použití ve stavebním průmyslu, obzvláště jako přísada do betonu, stavebních pojiv, malt, stěrkových a rozlévacích hmot.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Výroba asi 16% polymerního roztoku AMPS-NMA-MMA

Příprava dávkovacího roztoku monomerů :

Do vhodné dávkovací nádoby se předloží 459 g vody a postupně se rozpouštějí následující látky : 81,5 g 25% roztoku hydroxidu sodného, 0,849 g kyseliny merkaptopropionové MPS, 4,18 g methylmetakrylátu, 180 g kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové AMPS a 69,5 g 45% roztoku N-methylolakrylamidu NMA.

Do 3 l laboratorního reaktoru vybaveného vrtulovým míchadlem, zpětným chladičem a vhodným dávkovacím zařízením se postupně předloží : 1,28 kg deionizované vody, 54,4 g 25% roztoku hydroxidu sodného, 0,849 g kyseliny merkaptopropionové MPS, 112 g pevné kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové AMPS, 36,2 g 45% roztoku N-methylolakryl-

amidu NMA a 2,62 g methylnetakrylátu. Roztok se míchá a zahřeje na teplotu 80 °C. Polymerace se nastartuje tak, že se přidá 2,2% roztok persíranu amonného APS v průběhu 3 hodin. 10 minut po nastartování roztokem APS se v průběhu 2 hodin nadávkuje výše popsáný dávkovací roztok monomerů. Následně se polymerace dokončí při teplotě 90 °C. Po ochlazení se roztok pomocí hydroxidu sodného upraví na pH = 7. Takto vyrobený čirý roztok má obsah pevné látky 16,1 %, hodnotu pH 7, viskozitu 88 mPas (Brookfield, 20 ot/min) a střední molekulovou hmotnost 162 000 (GPC, proti standardu polystyrensulfonátu sodného), povrchové napětí 5% vodného roztoku činí 57,5 mNm.

P ř í k l a d 2

Výroba asi 16% polymerního roztoku AMPS-NMA-STY

Příprava dávkovacího roztoku monomerů :

Do vhodné dávkovací nádoby se předloží 459 g vody a postupně se rozpouštějí následující látky : 81,5 g 25% roztoku hydroxidu sodného, 0,849 g kyseliny merkaptopropionové MPS, 4,18 g styrenu, 180 g kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové AMPS a 69,5 g 45 %roztoku N-methylolakrylamidu NMA.

Do 3 l laboratorního reaktoru vybaveného vrtulovým míchadlem, zpětným chladičem a vhodným dávkovacím zařízením se postupně předloží : 1,28 kg deionizované vody, 54,4 g 25% roztoku hydroxidu sodného, 0,849 g kyseliny merkaptopropionové MPS, 112 g pevné kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové AMPS, 36,2 g 45% roztoku N-methylolakrylamidu NMA a 2,62 g styrenu. Roztok se míchá a zahřeje na

teplotu 80 °C. Polymerace se nastartuje tak, že se přidá 2,2% roztok persíranu amonného APS v průběhu 3 hodin. 10 minut po nastartování roztokem APS se v průběhu 2 hodin nadávkuje výše popsaný dávkovací roztok monomerů. Následně se polymerace dokončí při teplotě 90 °C. Po ochlazení se roztok pomocí hydroxidu sodného upraví na pH = 7. Takto vyrobený čirý roztok má obsah pevné látky 15,8 %, hodnotu pH 7, viskozitu 48 mPas (Brookfield, 20 ot/min) a střední molekulovou hmotnost 450 000 (GPC, proti standardu polystyrensulfonylu sodného), povrchové napětí 5% vodného roztoku činí 61,6 mNm.

P ř í k l a d 3

Výroba asi 16% polymerního roztoku AMPS-NMA s hydrofobními koncovými dodecyllovými skupinami

Příprava dávkovacího roztoku monomerů :

Do vhodné dávkovací nádoby se předloží 455 g vody a postupně se rozpouštějí následující látky : 80,9 g 25% roztoku hydroxidu sodného, 0,843 g kyseliny merkaptopropionové MPS, 179 g kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropan-1-fonové AMPS a 68,9 g 45% roztoku N-methylolakrylamidu NMA.

Příprava regulačního dávkovacího roztoku :

Ve vhodné dávkovací nádobě se rozpustí 5,39 g dodecylmerkaptanu v 48,5 g acetonu.

Do 3 l laboratorního reaktoru vybaveného vrtulovým míchadlem, zpětným chladičem a vhodným dávkovacím zařízením se postupně předloží : 1,21 kg deionizované vody, 53,9 g

25% roztoku hydroxidu sodného, 12,1 g acetonu, 0,843 g kyseliny merkaptopropionové MPS, 111 g pevné kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové AMPS a 36,0 g 45% roztoku N-methylolakryl-amidu NMA a 1,35 g dodecylmerkaptanu. Roztok se míchá a zahřeje na teplotu 80 °C. Polymerace se nastartuje tak, že se přidá 2,2% roztok persíranu amonného APS v průběhu 3 hodin. 10 minut po nastartování roztokem APS se v průběhu 2 hodin nadávkuje výše popsany dávkovací roztok monomerů a regulační roztok. Následně se polymerace dokončí při teplotě 90 °C. Po ochlazení se roztok pomocí hydroxidu sodného upraví na pH = 7. Takto vyrobený čirý roztok má obsah pevné látky 16,3 %, hodnotu pH 7, viskozitu 49,5 mPas (Brookfield, 20 ot/min) a střední molekulovou hmotnost 148 000 (GPC, proti standardu polystyrensulfonátu sodného), povrchové napětí 5% vodného roztoku činí 63,9 mNm.

P ř í k l a d 4

Výroba asi 55% disperze ethylen-vinylacetát s polymery z příkladu 1 jako ochranným koloidem

Příprava dávkovacího roztoku monomerů :

V dávkovací nádobě se smísí 633 g vinylacetátu a 32,4 g butylakrylátu.

Příprava vodného dávkovacího roztoku :

Do dávkovací nádoby se předloží 26,6 g deionizované vody a následně se v ní rozpustí a míchá 2,94 g kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové (sodá sůl, 50% roztok ve vodě), 32,8 g 48% roztoku N-methylolakrylamidu, 11 g

i-tridecylalkoholpolyglykoetheru, 5,52 g kyseliny akrylové a 91,4 g 16% vodného roztoku polymerů z příkladu 1.

Do 2 l laboratorního autoklávu, vybaveného míchadlem a vhodným dávkovacím zařízením se postupně předloží : 521 g deionizované vody, 2,77 g 25% roztoku vinylsulfonátu sodného, 1,15 g 30% roztoku sulfosukcinátpoloesteru, 10,7 g 40% roztoku blokového kopolymeru ethylenoxid-propylenoxid-ethylenoxid, 2,21 g 48% roztoku N-methylolakrylamidu, 7,36 g butylakrylátu a 63,3 g vinylacetátu. Po zahřátí obsahu autoklávu na teplotu 45 °C se aplikuje ethylen za tlaku 6 MPa a polymerace se nastartuje pomocí 5% roztoku amonumpersulfátu a 2,5% roztoku kyseliny askorbové. Poměr dávkování se upraví tak, aby odpovídal celkové době dávkování 6 hodin. Počátek polymerace je indikován exotermním tepelným zabarvením. 10 minut po počátku reakce se započne s dávkováním monomeru a vodného emulgátoru. Poměr dávkování se volí tak, aby bylo dosaženo doby dávkování 4 hodiny. Po zpolymerování se reaktor odtlakuje a pH hodnota se upraví na asi 5.

Takto vyrobená polymerní disperze bez nečistot je charakterizována následovně : obsah pevné látky 56,1 %, pH 4,9, velikost částic asi 440 nm, viskozita 2980 mPas (Brookfield 20 ot/minuta), obsah ethylenu v polymerní pryskyřici 21,8 % hmotnostních, stupeň zesíťení polymerního filmu 81,3 %.

P ř í k l a d 5

Výroba asi 55% disperze ethylen-vinylacetát s polymery z příkladu 2 jako ochranným koloidem

Příprava dávkovacího roztoku monomerů :

V dávkovací nádobě se smísí 633 g vinylacetátu a 32,4 g butylakrylátu.

Příprava vodného dávkovacího roztoku :

Do dávkovací nádoby se předloží 42 ml deionizované vody a následně se v ní rozpustí a míchá 2,94 g kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové (sodá sůl, 50% roztok ve vodě), 32,8 g 48% roztoku N-methylolakrylamidu, 11 g i-tridecylalkoholpolyglykoetheru, 5,52 g kyseliny akrylové a 91,4 g 15,8% vodného roztoku polymerů z příkladu 2.

Do 2 l laboratorního autoklávu, vybaveného míchadlem a vhodným dávkovacím zařízením se postupně předloží : 521 g deionizované vody, 2,77 g 25% roztoku vinylsulfonátu sodného, 1,15 g 30% roztoku sulfosukcinátpoloesteru, 10,7 g 40% roztoku blokového kopolymeru ethylenoxid-propylenoxid-ethylenoxid, 2,21 g 48% roztoku N-methylolakrylamidu, 7,36 g butylakrylátu a 63,3 g vinylacetátu. Po zahřátí obsahu autoklávu na teplotu 45 °C se aplikuje ethylen za tlaku 6 MPa a polymerace se nastartuje pomocí 5% roztoku amonumpersulfátu a 2,5% roztoku kyseliny askorbové. Rychlost dávkování iniciátoru se upraví tak, aby odpovídala celkové době dávkování 6 hodin. Počátek polymerace je indikován exotermním tepelným zabarvením. 10 minut po počátku reakce se započne s dávkováním monomerů a vodného emulgátoru. Poměr dávkování se volí tak, aby bylo dosaženo doby dávkování 4 hodiny. Po zpolymerování se reaktor odtlačuje a pH hodnota se upraví na asi 5.

Takto vyrobená polymerní disperze bez nečistot je

charakterizována následovně : obsah pevné látky 55,2 %, pH 4,8, velikost částic asi 330 nm, viskozita 5450 mPas (Brookfield 20 ot/minuta), obsah ethyleny v polymerní pryskyřici 17,0 % hmotnostních, stupeň zesítnění polymerního filmu 73,1 %.

P ř í k l a d 6

Výroba asi 55% disperze ethylen-vinylacetát s polymery z příkladu 3 jako ochranným koloidem

Příprava dávkovacího roztoku monomerů :

V dávkovací nádobě se smísí 633 g vinylacetátu a 32,4 g butylakrylátu.

Příprava vodného dávkovacího roztoku :

Do dávkovací nádoby se předloží 42 ml deionizované vody a následně se v ní rozpustí a míchá 2,94 g kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové (sodá sůl, 50% roztok ve vodě), 32,8 g 48% roztoku N-methylolakrylamidu, 11 g i-tridecylalkoholpolyglykoetheru, 5,52 g kyseliny akrylové a 90,3 g 16,3% vodného roztoku polymerů z příkladu 3.

Do 2 l laboratorního autoklávu, vybaveného míchadlem a vhodným dávkovacím zařízením se postupně předloží : 526 g deionizované vody, 2,77 g 25% roztoku vinylsulfonátu sodného, 1,15 g 30% roztoku sulfosukcinátpoloesteru, 10,7 g 40% roztoku blokového kopolymeru ethylenoxid-propylenoxid-ethylenoxid, 2,21 g 48% roztoku N-methylolakrylamidu, 7,36 g butylakrylátu a 63,3 g vinylacetátu. Po zahřátí obsahu autoklávu na teplotu 45 °C se aplikuje ethylen za

tlaku 6 MPa a polymerace se nastartuje pomocí 5% roztoku amoniumpersulfátu a 2,5% roztoku kyseliny askorbové. Rychlost dávkování iniciátoru se upraví tak, aby odpovídala celkové době dávkování 6 hodin. Počátek polymerace je indikován exotermním tepelným zabarvením. 10 minut po počátku reakce se započne s dávkováním monomeru a vodného emulgátoru. Poměr dávkování se volí tak, aby bylo dosaženo doby dávkování 4 hodiny. Po zpolymerování se reaktor odtlačuje a pH hodnota se upraví na asi 5.

Takto vyrobená polymerní disperze bez nečistot je charakterizována následovně : obsah pevné látky 55,1 %, pH 4,8, velikost částic asi 320 nm, viskozita 5150 mPas (Brookfield 20 ot/minuta), obsah ethylenu v polymerní pryskyřici 21,6 % hmotnostních, stupeň zesítení polymerního filmu 88,7 %.

P ř í k l a d 7 (srovnávací příklad)

Výroba asi 55% disperze ethylen-vinylacetát bez ochranných koloidů podle vynálezu

Výroba se provádí analogicky jako v příkladech 4 - 6, avšak bez použití ochranného koloidu podle vynálezu.

Takto vyrobená polymerní disperze bez nečistot má následující vlastnosti : obsah pevné látky 53,9 %, pH 4,7, velikost částic asi 310 nm, viskozita 1380 mPas (Brookfield 20 ot/minuta), obsah ethylenu v polymerní pryskyřici 20,9 % hmotnostních, stupeň zesítení polymerního filmu 73,7 %.

Zkoušky technické způsobilosti :

Buněčná stříž-Tissue se napojí polymerními disperzemi z příkladů 4 až 7, vymačká se a následně se suší po dobu 3 minuty při teplotě 150 °C (nános pojiva 29,5 %). Pevnost takto pojeného rouna se zkouší v příčném směru. Zkoušky se provádí se suchým rounem a po setrvání jednu minutu ve vodě případně isopropanolu. K tomu se vždy tři proužky rouna délky 150 mm přes sebe přeloží v šířce 15 mm a zkouší se společně. Podmínky měření jsou následující : napínací délka 100 mm, napínací šířka 15 mm, rychlost měření 100 mm/min. Jako měřená hodnota se zaznamenává nejvyšší tahová síla, to znamená nejvyšší tah dosažený v rámci měření. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce I :

Tabulka I

Příklad	HZK (N) suchý	HZK (N) s vodou	HZK (N) s i-propanolem
4	19,0	9,8	5,9
5	20,6	11,6	8,0
6	21,6	11,9	7,7
7 srovnání	18,5	9,7	6,5

HZK = nejvyšší tahová síla

N = Newton

Z příkladů 4 - 6 na straně jedné a příkladu 7 (srovnávací příklad bez polyelektrolytového ochranného koloidu podle vynálezu) na straně druhé je zcela zřejmé, že zesíťovatelné kopolymery ethylen-vinylacetát vyrobené se zesíťovatelnými ochrannými koloidy podle vynálezu vykazují výrazně zlepšenou pevnost za vlhka s vodou a pevnost za

navlhčení isopropanolem ve srovnání se zesíťovatelnými
kopolymery ethylen-vinylacetát syntetizovanými obvyklým
způsobem.

07.09.98

PV 2853-98

UDL. MUD. VŠETČKA
advokát
220 00 POKA 2. Hlavy 2

P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

1. Ve vodě rozpustné, zesíťovatelné ochranné koloidy s molekulovou hmotností $< 500\ 000$ obsahující

- a) 20 až 95 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících skupiny kyseliny sulfonové nebo sulfonátové,
- b) 4 až 80 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících N-methylolové nebo N-alkoxymethylskupiny,
- c) 0,1 až 20 % hmotnostních hydrofobních monomerních jednotek ze skupiny ve vodě nerozpustných ethylenicky nenasycených sloučenin a hydrofobních koncových skupin iniciačních zbytků nebo regulačních molekul,

přičemž podíly v % hmotnostních jsou vztaženy na celkovou hmotnost kopolymeru a

přičemž podíl monomerních jednotek obsahujících skupiny sulfonové kyseliny/sulfonátové skupiny může být substituován případně až do 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnostní podíl monomerních jednotek a) monomerními jednotkami obsahujícími karboxylové skupiny d) nebo monomerními jednotkami obsahujícími amidové skupiny e).

2. Ve vodě rozpustné, zesíťovatelné ochranné koloidy podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují

- a) 70 až 87 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících skupiny kyseliny sulfonové nebo sulfonátové,

- b) 12 až 25 % hmotnostních monomerních jednotek obsahujících N-methylolové nebo N-alkoxymethylskupiny,
- c) 1 až 5 % hmotnostních hydrofobních monomerních jednotek ze skupiny ve vodě nerozpustných ethylenicky nenasycených sloučenin.

3. Ve vodě rozpustné, zesíťovatelné ochranné koloidy podle nároku 1 nebo 2,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako monomerní jednotky a) jsou obsaženy kyselina 2-akrylamido-2-methylpropansulfonová, kyselina styrensulfonová, sulfopropylester kyseliny akrylové, sulfopropylester kyseliny itakonové, kyselina vinylsulfonová nebo její amonné, sodné, draselné a vápenaté soli;

jako monomerní jednotky b) jsou obsaženy N-methylolakrylamid, N-methylolmetakrylamid, N-(isobutoxymethyl)-akrylamid, N-(isobutoxy-methyl)-metakrylamid nebo N-(n-butoxymethyl)-akrylamid;

a jako monomerní jednotky c) jsou obsaženy methylmetakrylát, styren, vinylpropionát, isopropenylacetát, vinyl Laurát nebo vinylestery α -rozvětvených monokarboxylových kyselin s 5 až 10 uhlíkovými atomy.

4. Způsob výroby vodných polymerních disperzí stabilizovaných ochrannými koloidy radikálovou polymerací ethylenicky nenasycených monomerů způsobem suspenzní nebo emulzní polymerace,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí v přítomnosti nejméně jednoho zesíťovatelného ochranného koloidu podle nároku 1 až 3.

5. Způsob podle nároku 4,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí

způsobem emulzní polymerace v přítomnosti jednoho nebo několika monomerů ze skupiny vinylesterů nerozvětvených nebo rozvětvených karboxylových kyselin s 1 až 18 uhlíkovými atomy, esterů kyseliny akrylové a metakrylové s nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkoholy s 1 až 18 uhlíkovými atomy, vinylaromáty, vinylhalogenidy a olefinů.

6. Vodné polymerní disperze polymerů z ethylenicky nenasycených monomerů, které obsahují 0,1 až 20 % hmotnostních jednoho nebo několika ochranných koloidů podle nároků 1 až 3, vztaženo na pevný polymer.

7. Vodné polymerní disperze podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují jeden nebo několik vinylesterových polymerů nebo polymerů esterů kyseliny (met)akrylové, které případně ještě obsahují 0,5 až 5,0 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru, komonomerní jednotky způsobující zesíťení ze skupiny N-methylolakrylamid, N-methylolmetakrylamid, N-(alkoxymethyl)-akrylamid nebo N-(alkoxymethyl)-metakrylamid s alkylovým zbytkem s 1 až 6 uhlíkovými atomy.

8. Vodné polymerní disperze podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují kopolymer vinylacetát-ethylen s obsahem ethylenu s 5 až 50 % hmotnostních a obsahem 0,5 až 5,0 % hmotnostních jednoho nebo několika komonomerů ze skupiny N-methylolakrylamid, N-methylolmetakrylamid, N-(isobutoxymethyl)-akrylamid, N-(isobutoxymethyl)-metakrylamid nebo N-(n-butoxymethyl)-akrylamid, N-(n-butoxymethyl)-metakrylamid.

9. Přípravky polymerních prášků redispergovatelné ve vodě, získatelné rozstříkovačím sušením vodné polymerní dis-

07.09.98

perze podle nároků 6 až 8.

10. Použití polymerních disperzí podle nároků 6 až 8 a přípravků redispergovatelných polymerních prášků podle nároku 9 jako pojiva do povlakových materiálů, omítek a nátěrů, obzvláště nátěrových barev; jako lepidla nebo pojiva pro dřevo, papír, textilie a netkané textilie; jako pojivo při výrobě papíru a k výrobě lisovacích hmot a tvarových těles; jako pojivo pro použití ve stavebním průmyslu, obzvláště jako přísada do betonu, stavebních pojiv, malt, stěrkových a rozlévacích hmot.