

KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY

E0102636

Új védőkolloidok alacsony hőmérsékleteken javít-  
ott filmképző tulajdonsággal rendelkező  
latexekben

## K I V O N A T

A jelen találmány szerinti emulziós polimerizációs eljárás etilénesen telítetlen monomereken alapuló monomerkészítmény polimerizálását tartalmazza víz és legalább egy védőkolloid jelenlétében. A védőkolloidot úgy választják meg, hogy az emulzióban polimerizált termék üvegesedési hőmérséklete és a legkisebb filmképző hőmérséklete közötti különbség jelentősen nagyobb legyen a hagyományos védőkolloidokkal előállított emulziós polimerizációs termékekéhez hasonlítva.

felkeltő dr. Kovács J.

1981. 07. 26.



50 02536

Új védőkolloidok alacsony hőmérsékleteken javított filmképző  
tulajdonsággal rendelkező latexekben

A filmképző tulajdonság a latexek egyik legfontosabb tulajdonsága. Ez a leglényegesebb funkció, amikor a latexeket festékekben és ragasztókban alkalmazzuk. Az alkalmazási hőmérsékleten a festék vagy ragasztó nem megfelelő filmképzése gyenge kivitelezést eredményez.

A filmképzés a latex természetétől, a hőmérséklettől, valamint a környezet és a szubsztrát nedvességétől függ.

Számos elmélet létezik a filmképzésről és azokról a tényezőkről, amelyek hatással vannak rá.

A legtöbb elmélet három lépésre osztja a folyamatot:

- I. a víz elpárolgása, a latex részecskéi közvetlen érintkezésbe kerülnek
- II. az összes víz elpárolgása után a latex részecskék deformálódni kezdenek és egy háromdimenziós hexagonálisszerű szerkezetet képeznek (koaleszcencia vagy összenövés)
- III. a részecskékben lévő polimer-molekulák behatolnak a másik részecskékbe (autohézió, interdiffúzió)

A levegő nedvességtartalma az I. fázis számára nagyon fontos paraméter.

A latex legkisebb filmképzési hőmérséklete (MFT - minimum film formation temperature) a II. fázisban kritikus. Az MFT, a környezeti hőmérséklettel együtt határozzák meg, hogy megtörté-

10.01.2001. 07.20.



nik-e a deformáció vagy sem. A koaleszcencia lényege, hogy a latex-polimernek megfelelő mozgékonyága legyen.

A polimer mozgékonyága (azaz az üvegesedési hőmérséklet (T<sub>g</sub>) a környezeti hőmérséklettel együtt) az autohézió számára (III. fázis) még kritikusabb. Az interdiffúzió fogja megadni a polimer-film szilárdságát.

Általában a filmképzéshez vezető erőket az alábbiak szerint osztályozzák (Prog. Org. Coat. **23**, 387 (1994); Trends Polym. Sci. **4**, 145 (1996); Surface Coatings. Vol I. Raw Materials and their Usage, Chapman & Hall 1993, 325-331):

*filmképzést elősegítő:*

- \* van der Waals erők
- \* gravitációs erő
- \* felületi energia, termodinamikai szempontból a minimális felületi energia az előnyös.
- \* kapilláris erők
- \* növekedés a szerkezeti entrópiában a polimer láncok diffúziója által.
- \* a víz elpárolgása által okozott kompressziós munka (Sheetz-féle)

*filmképzés ellen ható:*

- \* elektrosztatikus taszítás
- \* sztérikus taszítás
- \* ellenállás az elasztikus vagy viszkózus deformációval szemben (latex polimer modulus)



Néhány irodalomban a kisebb részecskeméretű diszperziót az MFT értéket csökkentő tényezőként említik (J. Coat. Techn. **68**, 63 (1996); J. Appl. Pol. Sci. **42**, 2845, 1991), amely a részecskék közötti kisebb átmérőjű kapillárisokkal és a latex részecskéinek nagyobb tömörítési sűrűségével magyarázható. Mások (Langmuir **10**, 2619 (1994)) állítása szerint a latex részecskék hatása a választott időléptékből ered. Egy latex térközi üregei annál nagyobbak, minél nagyobbak a részecskék, és hosszabb időt vesz igénybe az eltűnésük.

Számos módszert ismertettek, amely hatással van a filmképzésre. Miután jelenleg szükség van alacsony VOC bevonatokra, valamint arra a lehetőségre, hogy megközelítőleg 0°C-on tudjuk alkalmazni, számos kísérletet tettek ezen együttes igények megvalósítására.

A lehetőségek egyikét a szokásos díszítő alkalmazásban találjuk, amelyben a film alacsony hőmérsékletű képzését javító, koaleszcenciát vagy egybeolvadást elősegítő anyagot szoktak használni. Mindamellett, hogy a trend szerint különböző alkalmazásokban kerüljük az oldószert, szükség van olyan latex kötőanyagra, amely más alacsony hőmérsékleten filmet képez anélkül, hogy szükség lenne koaleszcenciát elősegítő anyagokra.

Ezt könnyen elérhetjük a kötőanyag összetételének megváltoztatásával (azaz a latex kötőanyag üvegesedési hőmérsékletének az alkalmazási hőmérséklet alá csökkentésével) (US-A-5346948; US-A-5367018). Azonban a legfőbb probléma abban a nagy összetapadási hajlam esetében keletkezik. Amennyiben a latex üvegesedé-



si hőmérséklete szobahőmérséklet alatti, a polimer normál körülmények között gumyszerű állapotban van, ragacsos lesz és könnyen szed majd fel szennyeződést.

- A bevonatokban a filmképződést gyakran lágyítók (viszonylag nem illékony szerves oldószer, amely feloldódik a polimerben és a keménységet csökkenti) hozzáadásával javítják
- társoldószer (szerves folyadék, amely segít a polimert vízben oldani) és
- koaleszcenciát segítő anyag (ideiglenes lágyító, amely segít a filmképződésben, majd a keményebb film kialakulása után elpárolog) (European Coatings J., 96 (10), 720-730 (1996)).

Egy polimer lágyításához szükség van az adalékanyag és a polimer kompatibilitására. Abszorbeált víz lágyítószerként működhet. Gyakori lágyítószer kis molekulatömegű polimereket vagy oligomereket tartalmaznak. Ezek az adalékanyagok nem párolognak és nem járulnak hozzá a VOC (illékony szervesanyag-tartalom), azonban a végső polimer-filmben marad, a lágyítatlan filmhez képest a polimer-film alacsonyabb üvegesedési hőmérsékletét eredményezi.

A lágyítás másik módja olyan szerves észterek adagolása, amelyek centrális poláros szakaszt és olajos szubsztituenseket tartalmaznak. Az olajos szubsztituensek fejtik ki a lágyító hatást. Az alacsony molekulatömeg következtében, azok inkább ha-



sonlítanak az illékony vagy extrahálható anyagokra. (European Coatings J., 96(10), 720.730 (1996)).

Lágyítószeres bedolgozása zavaró lehet, a lágyítószer felúszhat a felületre, valamint a lágyítószeret néha vízben előemulgeálni szükséges mielőtt hozzáadnánk a bevonó-készítményhez. Ezek a követelmények szükségessé teszik felületaktív anyagok használatát a lágyítószeres emulgeálásához és ez még több felületaktív anyag jelenlétéhez járul hozzá a végső bevonatban. Ez az extrémennyiségű felületaktív anyag ugyancsak problémákat okozhat a viszkozitás stabilitásában, a pigment flokkulálásában, stb. Egy, az elméletnek alávető feltételezés szerint a lágyítószeret ténylegesen a polimer-mátrixba kell bedolgozni, belefoglalni.

A segédoldószeres megváltoztatják a száradást a víz elpárolgásának felgyorsításával az azeotrópia segítségével, valamint a kapillárisnyomás növelésével, vagy a száradás lassításával azaz, hogy később hagyják el a filmet, mint a víz. A segédoldószer a polimer részecskéket egészen addig nem engedi összeolvadni, amíg a rendszer teljesen meg nem szárad. A segédoldószer másik funkciója az is lehet, hogy javítja a kötőanyag duzzadását vízben.

Mind a segédoldószeresek, mind pedig a koaleszcenciát elősegítő anyagok általában etilén-glikolból származnak (éterek és észterek), hozzájárulnak a VOC-hez és mérgezők is lehetnek. (European Coatings J., 96(10), 720-730 (1996)).



Szintén ismert, hogy a latex készítésben felhasznált felületaktív anyagok hatással vannak a filmképzésre. Eckersley és Rudin csökkenést figyeltek meg a latex polimer modulusában, amikor nonil-fenol-etoxilezett felületaktív anyagot adtak hozzá. Ez lágyító hatást jelez. Mindazonáltal a legtöbb esetben ez nem eredményez alacsonyabb MFT értéket a rendszer felületek közötti energiájában bekövetkező csökkenés miatt. Ez a csökkenés (a felületek közötti energiában) ellentétes a filmképződéssel (J. Appl. Pol. Sci. **48**, 1369 (1993)).

Különböző etoxilezett nemionos felületaktív anyagok összehasonlítása során Vandezande és Rubin a polimerek lágyulását figyelték meg etoxilezett alkil-fenol nemionos felületaktív anyagok hatására. Növekedést figyeltek meg mind az MFT értékben, mind pedig az üvegesedési hőmérsékletben, amikor nagyobb mértékben etoxilezett alkil-fenol nemionos felületaktív anyagokat használtak, jelezve, hogy a kevésbé etoxilezett nemionos lágyítószerek jobbak (J. Coat. Tech. **68**, 63 (1996)).

Az alábbi 1. táblázat azt mutatja, hogy egy koaleszcenciát elősegítő anyag vagy lágyítószer egyszerű hozzáadásával a filmképzés hőmérséklete valóban csökkenhet. Azonban, ugyanakkor az üvegesedési hőmérséklet is drasztikusan csökken. A T<sub>g</sub> és az MFT közötti különbség kisebb lesz, amikor több koaleszcenciát elősegítő anyagot vagy lágyítószert adunk hozzá. Az etilén-oxid lánc hosszúságának hatása ugyancsak megfigyelhető, ha nemionos felületaktív anyagokat adunk hozzá. A hosszabb etoxilát lánc a legkevésbé hatékony nemionos anyag az MFT csökkentésére. Ezt a



hosszabb etoxilát nemionos felületaktív anyag polimeresebb jellegével lehet magyarázni, amelyet ezeknek a felületaktív anyagoknak a magasabb olvadáspontjával is ki lehet fejezni.

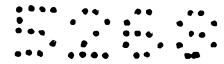
1. táblázat: Egy, a találmány szerinti védőkolloiddal stabilizált vinil-acetát-Veova latexhez adagolt nemionos felületaktív anyag és poli(etilén-glikol)-ok hatása.

adalékanyag	koncentráció (latex t%-ában)	MFT (°C)	Tg (°C)	Delta (Tg-MFT)
nincs	-	11,3	27	15,7
NP4	1	12	25	13
NP4	2	8,6	20,8	12,2
NP4	5	7,5	14	6,5
NP10	1	12,8	24,4	11,6
NP10	2	12,1	21	8,9
NP10	5	10,3	14,1	3,8
NP20	1	13,9	23,9	10
NP20	2	12,2	17	4,8
NP20	5	13,7	13,1	0
PEG 8000	1	13,9	26	12,9
PEG 8000	2	13,6	22,7	8,9
PEG 8000	5	15,3	21,4	6,1
PEG 15000	1	13,8	26,1	12,3
PEG 15000	2	14,5	21,8	7,3
PEG 15000	5	15,4	20,6	6,1

NP4 = nonil-fenol-etoxilát négy etilén-oxid láncsal

NP10 = nonil-fenol-etoxilát tíz etilén-oxid láncsal

NP20 = nonil-fenol-etoxilát húsz etilén-oxid láncsal



Megfigyelték, hogy a nemionos felületaktív anyagok növelik az interdiffúziós sebességet, legvalószínűbben a polimer lágyítása következtében, miáltal hatékonyan csökkentik annak Tg-jét, ezzel növekedést eredményezve az interdiffúziós sebességben. Az anionos felületaktív anyagoknál azt figyelték meg, hogy ellenkező hatást fejtenek ki: a részecskehatárokon és a térközti területeken maradván az interdiffúzió gátjaként csökkentik az interdiffúziós sebességet (Polym. Mat. Sci. Eng. **73**, 8 (1995)).

A víz szintén egy ismert lágyítószer (J. Coat. Tech. **68**, 63 (1996); Langmuir **10**, 2619 (1994); J. Appl. Pol. Sci. **48**, 1369 (1993); J. Pol. Sci. Phys. **33**, 1395 (1995)). Ez különösen a hidrofil polimerekhez alkalmazható. A mag-héj polimerek hidrofil héja szintén lágyítható vízzel.

A két-lépcsős vagy mag-héj polimerizáció egy másik technika a filmképzés biztosítására elfogadhatóan alacsony hőmérsékleten, miközben viszonylag magas Tg-t tartunk meg (US-A-4455402). A koaleszcenciát vagy összeolvadást elősegítő anyagok használata ezekben a latexekben korlátozott a hidrofób koaleszcens anyagoknak a hidrofób héjba való diffúziója miatt és ezzel nem képes a filmképzésekhez hozzájárulni. Ezekhez a rendszerekhez a koaleszcenciát elősegítő anyagnak hidrofilnek kell lennie (L. S. Smith: Predicting cosolvent efficiency for coalescing latex films. Water-borne & high-solids Coatings Symposium, Feb 25-27, 1987, 104. oldal, New Orleans, USA).



Szintén ismertek latexek keverékei, amelyek képesek kombinálni az alacsony MFT értéket egy viszonylag magas Tg-vel (EP0466409 A1; EP0118252 A1).

Egyik szabadalmi leírás degradált keményítő használatát ismerteti védőkolloidként teljesen akril latexekben, amelyben az MFT értékét nem növeli a védőkolloid, azonban a blokkoló ellenállás (a tapadás kialakulása ellen) javul. A jelenségre nem adtak magyarázatot (DE-A-2659133).

Ennek megfelelően a jelen találmánynak egyik célja egy latex készítmény biztosítása, amely nem mutatja a szakterület eddigi készítményeinek problémáit. Különösen egy olyan latex készítményt kell biztosítani, amelynek a gyakorlati célokhoz kellően alacsony a legkisebb filmképzési hőmérséklete (MFT) és amelynek azonban elegendően magas az üvegesedési hőmérséklete, hogy elkerülje azokat a problémákat, amelyek gyakran keletkeznek, ha az üvegesedési hőmérséklet túl alacsony (latex bevonó-készítményekben tapadási hajlam).

A jelen találmány további célja jelentősen megnövelni a különbséget a latex üvegesedési hőmérséklete és legkisebb filmképzési hőmérséklete között, miáltal VOC-k mennyisége (illékony szervesanyag-tartalom) a latexben és a latexet kialakító eljárás alatt nem növekszik, hanem előnyösen még csökken is a technika állása szerinti eljárásokhoz hasonlítva.

A jelen találmány további célja a technika állása szerinti latexekkel és azok előállítására szolgáló eljárásokkal kapcsolatos problémák megoldása.



Ezeket a célokat azon a váratlan felismerésen alapulva értük el, amely legalább egy etilénesen telítetlen monomert és különleges védőkolloidot tartalmazó monomerelegy emulziós polimerizációjának kivitelezésekor azt eredményezi a polimer-termékben, latex bevonó-készítményként való felhasználáskor, hogy jelentősen csökken az MFT értéke, miközben a latex készítmény polimerének üvegesedési hőmérséklete nem lesz alacsonyabb.

A találmány ennek megfelelően az egyik megvalósításban egy olyan emulziós polimerizálási eljárást biztosít, amely etilénesen telítetlen monomereken alapuló monomerkészítmény polimerizálásából áll víz és legalább egy védőkolloid jelenlétében, amely védőkolloid előnyösen a hidroxietil-cellulóz, az etilhidroxietil-cellulóz, a hidrofóbosan módosított hidroxietil-cellulóz, a karboximetil-cellulóz, a karboximetilhidroxietil-cellulóz, a metilhidroxipropil-cellulóz, a metilhidroxietil-cellulóz, a metil-cellulóz, a szulfoetilezett hidroxietil-cellulóz, a hidroxipropilhidroxietil-cellulóz és a szulfoetilezett karboximetil-cellulóz és ezeknek a védőkolloidoknak a keverékei közül valamelyik, amelyet az jellemez, hogy a védőkolloidot úgy választjuk ki, hogy az emulziós polimerizáció termékének a legkisebb filmképzési hőmérséklete és az üvegesedési hőmérséklete közötti különbség

10°C vagy magasabb, ha a monomerkészítmény legalább 50 tömeg% vinil-acetátot és legalább 15 tömeg% vinil-verzatátot tartalmaz,



15°C vagy magasabb, ha a monomerkészítmény legalább 50 tömeg% vinil-acetátot és legalább 5 tömeg% etilént tartalmaz,

15°C vagy magasabb, ha a monomerkészítmény legalább 50 tömeg% vinil-acetátot és legalább 5 tömeg% butil-akrilátot, etil-hexil-akrilátot és/vagy butil-metakrilátot tartalmaz és

5°C vagy több az összes többi monomer-összetétel esetében.

Egy további megvalósításban, a jelen találmány tárgya etilénesen telítetlen monomereken alapuló monomerkészítmény polimerizálását tartalmazó emulziós polimerizálási eljárás víz és legalább egy védőkolloid jelenlétében, amely védőkolloid előnyösen a hidroxietil-cellulóz, az etil-hidroxietil-cellulóz, a hidrofóbusan módosított hidroxietil-cellulóz, a karboximetil-cellulóz, a karboximetilhidroxietil-cellulóz, a metilhidroxipropilcellulóz, a metilhidroxietilcellulóz, a metilcellulóz, a szulfoetilezett hidroxietilcellulóz, a hidroxipropilhidroxietilcellulóz és a szulfoetilezett karboximetilcellulóz és ezeknek a védőkolloidoknak a keveréke közül valamelyik, és jellemző módon a védőkolloidot úgy választjuk meg, hogy az emulziós polimerizáció termékének az üvegesedési hőmérséklete és a minimális filmképzési hőmérséklete feleljen meg a következő (I) képletnek:

$$(T_G - MFT)_p - (T_G - MFT)_{np} \geq 2^\circ\text{C} \quad (\text{I})$$

amely képletben

p = védőkolloiddal előállított emulziós polimerizációs termék



$n_p$  = védőkolloid nélkül előállított emulziós polimerizációs termék

$T_g$  = az emulziós polimerizációs termék üvegesedési hőmérséklete

MFT = az emulziós polimerizációs termék legkisebb filmképzési hőmérséklete

Előnyösen, a találmány szerinti emulziós polimerizációs eljárás két követelménynek tesz eleget, nevezetesen

1. követelmény: az emulziós polimerizációs eljárás termékének legkisebb filmképzési hőmérséklete és az üvegesedési hőmérséklete közötti különbségnek van egy a fentiekben meghatározott konkrét latexről függő konkrét legkisebb értéke és

2. követelmény: a fentiekben meghatározott (I) képlet.

A jelen találmánynak tárgya továbbá a fentiekben meghatározott emulziós polimerizációs termékek mellett latex készítmények, különösen latex bevonó-készítmények, amelyek ezeket a termékeket tartalmazzák. A jelen találmány vonatkozik még azokra a termékekre, amelyeket a fentiekben meghatározott latex bevonó-készítményekkel vontunk be.

Nagyon fontos a jelen találmány számára a védőkolloid, amelyet a monomerkészítmény emulziós polimerizációjában használunk. Úgy találtuk, hogy a védőkolloidot úgy választhatjuk meg, hogy az emulziós polimerizációval kapott polimer terméknek alacsony



nyabb legyen a legkisebb filmképzési hőmérséklete (MFT), de közel változatlan maradjon az üvegesedési hőmérséklete, amely az MFT és az üvegesedési hőmérséklet közötti nagyobb különbséghez vezet. Ennek megfelelően lehetséges olyan latex bevonó-készítményt biztosítani, amelynek elfogadhatóan magas üvegesedési hőmérséklete van, hogy a készítményben a tapadásra való hajlam csökkenjen, miközben a latex bevonó-készítmény legkisebb filmképzési hőmérséklete megfelelően alacsony, a modern technikáknak megfelelően, a készítmény nagyon alacsony hőmérsékletű felhasználásához. Továbbá, ezekben a latex készítményekben csökkenthető a VOC tartalom.

A kiválasztandó konkrét védőkolloid az aktuális esetben az etilénesen telítetlen monomer típusától függ, amelyet az emulziós polimerizációs eljárásban polimerizálunk.

A védőkolloidot általában a poliszacharidok, különösen az etoxilezett keményítőszármazékok, a poliakrilsav és annak sói, különösen annak alkálifém-sói, a részlegesen vagy teljesen hidrolizált poli(vinil-alkohol), a poli(akril-amid), a poli(vinil-pirrolidon), a poli(vinil-éter)-ek, a zselatin, a kazein, a poli(metil-viniléter-maleinsavanhidrid), a vízoldható keményítő enyv, a vízoldható alginátok, az agar és a semleges és szintetikus gumik és származékok valamint ezek keverékei közül választjuk ki. A védőkolloidok lágyító szubsztituenseket tartalmaznak és a mennyiség beállításával és a lágyító szubsztituensek meghatározásával olyan védőkolloidok állítható elő, amelyek a találmány szerinti emulziós polimerizációs eljárásban történő alkal-



mazáskor olyan polimerizációs terméket eredményeznek, amelyben szükséges különbség van a legkisebb filmképzési hőmérséklet és az üvegesedési hőmérséklet között.

Egy általános szabály szerint azt állíthatjuk, hogy ha egy lágyító szubsztituenst tartalmazó konkrét védőkolloid nem valószínűsíti meg az olyan polimerizációs terméket, amelyben elegendően nagy eltérés van a legkisebb filmképzési hőmérséklet és az üvegesedési hőmérséklet között, akkor ennek a védőkolloidnak a lágyító szubsztituens tartalmát meg kell növelni. A szakterületen jártas szakember túlzott kísérletezés' nélkül könnyen kitalálhatja, hogyan módosítsa egy védőkolloid szubsztituensét, hogy alkalmassá tegye a jelen találmány megvalósítására.

Ismeretes védőkolloidok alkalmazása etilénese telítetlen polimerek emulziós polimerizációs eljárásában (például US-A-WO96/14357). Azonban az nem volt ismeretes a szakterületen, hogy megfelelő mennyiségű lágyító szubsztituenst tartalmazó védőkolloidok kiválasztásával olyan polimerizációs terméket kaphatunk, amelyben elegendően nagy eltérés van a legkisebb filmképzési hőmérséklet és az üvegesedési hőmérséklet között, hogy megoldja azokat a problémákat, amelyek a technika állása szerinti készítményekkel fordultak elő. Ennek megfelelően a szakterületen az eddig alkalmazott védőkolloidok nem voltak megfelelően szubsztituálva, hogy a találmány szerinti nagyon előnyös eltérést érjük el a legkisebb filmképzési hőmérséklet és az üvegesedési hőmérséklet között.



Ezen kívül, amennyiben hagyományos védőkolloidokat használunk az emulziós polimerizálási eljárásban, az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképzési hőmérséklet közötti eltérés a kapott polimerizált termékben körülbelül ugyanolyan, mint amikor egy olyan polimerizált termékben, amelyet védőkolloid nélkül állítottunk elő.

Másrészről, amennyiben az emulziós polimerizációs eljárásban egy olyan védőkolloidot használunk, amelynek megfelelő szubsztituense (azaz nagymennyiségű hidroxietil szubsztituenst tartalmazó cellulózszármazék) van, ezután az előállított polimer-termékben sokkal nagyobb lesz az eltérés az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképzési hőmérséklet között, mint a védőkolloid nélkül előállított polimer termékben.

A találmány egyik megvalósítása szerint megfelelően szubsztituált védőkolloid alkalmazásával lehetséges, hogy az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképzési hőmérséklet közötti eltérést 2-re vagy még nagyobbra, előnyösen 4-re vagy nagyobbra, még előnyösebben 6-ra vagy nagyobbra, legelőnyösebben 8-ra nagyobbra növeljük:

$$(T_G - MFT)_p - (T_G - MFT)_{np} \geq 2^\circ\text{C} \quad (\text{I})$$

$$\text{előnyösen} \quad \geq \quad 4^\circ\text{C}$$

$$\text{még előnyösebben} \quad \geq \quad 6^\circ\text{C}$$

$$\text{legelőnyösebben} \quad \geq \quad 8^\circ\text{C}$$

amelyben

p = védőkolloiddal előállított emulziós polimerizációs termék



np = védőkolloid nélkül előállított emulziós polimerizációs termék

$T_G$  = az emulziós polimerizációs termék üvegesedési hőmérséklete

MFT = az emulziós polimerizációs termék legkisebb filmképzési hőmérséklete

Előnyösen, a védőkolloidok poliszacharidok, különösen cellulózszármazékok.

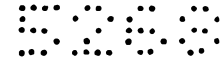
A találmány szerinti előnyös poliszacharid védőkolloid etilén-oxiddal, metil-kloriddal, propilén-oxiddal, monoklór-ecetsavval, stb., vagy ezek keverékével módosított vízdoldható cellulóz-éter. Különösen előnyös 3-7 molárisan szubsztituált, még előnyösebben 4-7, legelőnyösebben 4-6 molárisan szubsztituált (MS) hidroxietil-cellulóz és a hidrofóbosan módosított, 4-7, előnyösen 4-6 molárisan szubsztituált hidroxietil-cellulóz.

Ezen kívül különösen előnyös néhány cellulóz-éter, nevezetesen az etil-hidroxietil-cellulóz (EHEC), a hidrofóbosan módosított hidroxietil-cellulóz, a karboxietil-cellulóz (CMC), a metilhidroxietil-cellulóz (MHEC), a metilhidroxipropil-cellulóz (MHPC), a hidroxipropil-cellulóz (HPC), szulfoetilhidroxietil-cellulóz (SHEC), a szulfoetilmetilhidroxietil-cellulóz (SMHEC), a szulfoetilhidroxipropil-cellulóz (SHPC), a szulfoetilmetilhidroxipropil-cellulóz (SMHPC).



Ismeretes cellulózszármazékok használata védőkolloidként latex készítmények előállítására (például W096/14357). Azonban a jelen találmánynak megfelelően úgy találtuk, hogy ezen cellulózszármazékok moláris szubsztitúciójának adaptálásával nyerhetünk olyan védőkolloidokat, amelyeket egy emulziós polimerizációs eljárásban az etilénesen telítetlen monomerekkel együtt használva olyan polimerizációs terméket kapunk, amelynek az üvegesedési hőmérséklete és a legkisebb filmképzési hőmérséklete közötti különbség nagy lesz. Ez a hatás nem volt várható a fentiekben hivatkozott technika állása szerinti leírásokból. Az sem volt várható, hogy a szubsztituált cellulózszármazékoknak az etilénesen telítetlen monomerek emulziós polimerizációjában történő használatával megvalósítható olyan polimerizációs termék, amelyben jelentősen megnövekszik a különbség az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképzési hőmérséklet között.

A jelen találmány alapján, megismerve, hogy a cellulózszármazékok szubsztitúciója adaptálható a fentiekben meghatározott probléma megoldására, egy szakterületen jártas szakember könnyen ki tudja választani a megfelelő szubsztitúciós mintát minden védőkolloid számára úgy, hogy elérhető legyen az előállított polimerizációs termékben az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképzési hőmérséklet közötti szükséges különbség. Konkrétan, amennyiben hidroxietil-cellulózt vagy etilhidroxietil-cellulózt használunk védőkolloidként a jelen találmány szerint, ezen cellulózszármazékok hidroxietil moláris szubsztitúciójának (MS) 3-nak vagy nagyobbnak, előnyösen 4 vagy nagyobbak kell



lenni. Amennyiben hidrofóbosan módosított hidroxietil-cellulózt alkalmazunk védőkolloidként a jelen találmány szerint, ezen cellulózszármazék hidroxietil moláris szubsztitúciójának (MS) 4-nek vagy nagyobbak kell lennie.

Az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképzési hőmérséklet közötti nagy különbség következtében, amelyet a jelen találmány szerint el tudunk érni, olyan latex készítményeket, különösen latex bevonó-készítményeket tudunk előállítani, amelyeknek alacsonyabb az illóanyag komponens tartalma (VOC).

Bár a találmány szerinti latex bevonó-készítmények tartalmazhatnak bizonyos mennyiségű koaleszcens anyagot, lágyítószer és/vagy társoldószer a technika eddigi állása szerinti latex bevonó-készítményekhez hasonlóan, a jelen találmány szerint lehetőség van jelentős mértékben csökkenteni a koaleszcenciát elősegítő anyag, a lágyítószernek vagy a társoldószernek a latex bevonó-készítmény sikeres alkalmazásához szükséges mennyiségét. Egy előnyös megvalósításban, a találmány szerinti latex bevonó-készítmények nem tartalmaznak semmilyen koaleszcens anyagot, lágyítószer vagy társoldószer. A koaleszcenciát elősegítő anyag, a lágyítószer és/vagy a társoldószer mennyiségének csökkentésével, a latexben lévő VOC tartalmat jelentősen le tudjuk csökkenteni.

A módosított cellulóz, előnyösen, hidroxietil-cellulóz magas HE-MS értékkel ( $\geq 3$ ). A HE-MS értéket egy anhidroglükóz molekulában lévő átlagos etilén-oxid szubsztituensként definiáljuk.



Glikolok és módosított glikolok, köztük nem-ionos felületaktív anyagok adagolásával szemben, ezeknek az új védőkolloidoknak a használata nem vezet csökkenésre a latex polimer üvegesedési hőmérsékletében, miközben az MFT érték drasztikusan lecsökken.

A védőkolloidokat előnyösen a találmány szerinti latex rendszer stabilizálására hatásos mennyiségben alkalmazzuk. Ebből a szempontból hatásos mennyiség az a mennyiség, amely a latex rendszert stabilizálja a vizes emulziós polimerizálás alatt és a polimerizálás teljessé tételét követően.

Különösen a védőkolloid koncentrációt tudjuk széles tartományban változtatni a találmány szerinti emulziós polimerizációs eljárásban, csak a végtermék kívánt tulajdonságain alapuló gazdasági és gyakorlati megfontolások által meghatározott felső határral. Előnyös, ha a felső határ körülbelül 5,0 tömeg%, még előnyösebben 3,5 tömeg% és legelőnyösebben körülbelül 2,5 tömeg% a reakciótömegben lévő teljes, etilénesen telítetlen monomertartalomra vonatkoztatva. Az előnyös alsó határ körülbelül 0,005 tömeg%. Még előnyösebb alsó határ körülbelül 0,5 tömeg% és legelőnyösebben 1 tömeg% a teljes, etilénesen telítetlen monomertartalomra vonatkoztatva.

A találmány szerinti védőkolloidot alkalmazhatjuk önállóan vagy keverékben más védőkolloidokkal vagy felületaktív anyagokkal.

A jelen találmány szerint, a monomerek, amelyeket a találmányban alkalmazunk, legalább egy etilénesen telítetlen monomer, mint például a vinil-észterek vagy éterek, sztirol és egyéb. Az



akrilátok, amelyeket a jelen találmányban használunk, akrilsav, metakrilsav, butil-akrilát, metil-metakrilát és egyéb akrilát vagy metakrilát észterek. A maleinsav észtereit is, mint pl. a dibutil-maleátot használhatjuk a jelen találmányban.

Általában, bármely etilénesen telítetlen monomer, amely adott esetben ciklusos is lehet, amelyet szabadgyökös iniciálásal tudunk polimerizálni, használhatjuk a jelen találmány gyakorlatában. Az előnyös etilénesen telítetlen monomerek közé tartoznak azok, amelyeknek legfeljebb 23 szénatomjuk van.

Az alkalmas monomerek példái között vannak a vinil-észterek, a vinil-éterek, a vinil- és vinilidén-halogenidek, az N-vinil-pirrolidon, az etilén, a C<sub>3</sub> vagy hosszabb  $\alpha$ -olefinek, az allil-aminok, a telített monokarbonsavak allil-észterei ezek amidjai és diének és ezek származékai.

Alkalmas vinil-észterek közé tartoznak az alifás vinil-észterek, mint például a vinil-formát, a vinil-acetát, a vinil-propionát,, a vinil-butirát, a vinil-izobutirát, a vinil-valerát, a vinil-kapronát és a vinil-verzatát.

A tipikus vinil-éterek közé tartozik a metil-vinil-éter, az etil-vinil-éter és az n-butyl-vinil-éter.

Az alkalmas C<sub>3</sub> vagy hosszabb  $\alpha$ -olefinek közé tartozik a propilén, az 1-butén, az 1-pentén, a ciklopentén, az 1-hexén, a ciklohexén és az 1-decén.

Az allil-amin és az N-szubsztituált allil-aminok az allil-aminok tipikus példái.



Alkalmas diének a butadién, a ciklopentadién és a diciklopentadién.

A telített monokarbonsavak alkalmas allil-észterei között lehet az allil-acetát, az allil-propionát és az allil-laktát, valamint ezek amidjai és köztük hasonlóak.

A találmány szerinti polimereket egy vagy több etilénesen telítetlen monomerből tudjuk előállítani. Ebben a vonatkozásban, megjegyezzük, hogy a „polimer” kifejezés” homopolimereket és kopolimereket is jelent, amelyeket két vagy több eltérő monomerral polimerizálunk.

A jelen találmány különösen hasznos vinil-acetát latex rendszerekhez. A vinil-acetátot használhatjuk egyedüli monomerként vagy keverékben más monomerekkel, mint például VeoVa (vinil-verzatát), etilén-butil-akrilát vagy dibutil-maleát. Előnyösen, a monomerkészítmény vinil-acetáton alapul, amely azt jelenti, hogy a monomerkészítmény legalább 50 tömeg% vinil-acetátot tartalmaz. A polimerizációs termékeknek általában alacsonyabb minimális filmképzési hőmérséklete van azzal együtt, hogy lényegesen nem csökken az üvegesedési hőmérséklet, előnyösen nem csökken az üvegesedési hőmérséklet annak a polimernek az üvegesedési hőmérsékletéhez képest, amelyhez az emulziós polimerizációs eljárást megelőzően nem adtunk védőkolloidot. A végső polimerizációs termékekben szokatlanul nagy az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképzési hőmérséklet közötti különbség. Ez szintén megmutatkozik a tapadással szembeni magasabb ellenállásban, össze-



hasonlítva azokkal a rendszerekkel, amelyben koaleszcens anyagokat használunk a filmképzés javítására.

Létezik néhány, a szakterületen ismert latex készítmény, amelynek alacsonyabb a minimális filmképzési hőmérséklete, mint az üvegesedési hőmérséklete. Azonban ez különbség a legkisebb filmképzési hőmérséklet és az üvegesedési hőmérséklet között jelentősen megnövekszik, ha a latex készítményt a jelen találmány szerint állítjuk elő. Ennek megfelelően a jelen találmánnyal lehetséges olyan emulziós polimerizációs termékeket biztosítani, amelyek üvegesedési hőmérséklete és legkisebb filmképzési hőmérséklete közötti különbség nagyobb, mint a technika állása szerinti készítményeknél.

Különösen, ha a jelen találmány szerinti emulziós polimerizációs eljárásban alkalmazott monomerkészítmény vinil-acetát bázisú (legalább 50 tömeg% vinil-acetát) és komonomerként legalább 15 tömeg% vinil-verzatátot tartalmaz, a jelen találmány szerint az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképzési hőmérséklet közötti különbség elérheti a 10°C-ot vagy többet (előnyösen 15°C-ot). Amennyiben a monomerkészítmény vinil-acetáton alapszik (legalább 50 tömeg% vinil-acetát) és legalább 5 tömeg% etilént tartalmaz komonomerként, akkor az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképző hőmérséklet között 15°C vagy még nagyobb (előnyösen 20°C) különbséget lehet elérni. Amennyiben a monomerkészítmény vinil-acetáton alapszik (legalább 50 tömeg% vinil-acetát) és legalább 5 tömeg% butil-akrilátot, etil-hexil-akrilátot és/vagy butil-metakrilátot tartalmaz komonomerként,



akkor az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképző hőmérséklet között  $15^{\circ}\text{C}$  vagy még nagyobb (előnyösen  $20^{\circ}\text{C}$ ) különbséget lehet elérni.

Minden más esetben (minden más monomerkészítmény esetében, köztük a vinil-acetátot tartalmazó monomerkészítmény és vinil-acetátot nem tartalmazó monomerkészítmény esetében) a polimerizált termék üvegesedési hőmérséklete és legkisebb filmképzési hőmérséklete közötti különbség  $5^{\circ}\text{C}$  vagy nagyobb, előnyösen  $10^{\circ}\text{C}$  vagy nagyobb, még előnyösebben  $15^{\circ}\text{C}$  vagy nagyobb és a legelőnyösebben  $20^{\circ}\text{C}$  vagy nagyobb.

Egy különösen előnyös megvalósításban a találmányban módosított cellulózt használunk védőkolloidként a vinil-acetát, (vinil-acetát)-etilén és (vinil-acetát)-(butil-akrilát) kopolimerizálásában.

A jelen találmány szerint különösen előnyös a fentiekben definiált vinil-acetáton és egy a fentiekben definiált vízoldható cellulóz-éteren alapuló monomerkészítmény egyik kombinációja.

A találmány viszonylag magas - azaz körülbelül  $50^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$  - üvegesedési hőmérsékletű polimereit „kemény”-ként jellemezhetjük; a viszonylag alacsony - körülbelül  $-100^{\circ}\text{C}$ - $0^{\circ}\text{C}$  - üvegesedési hőmérsékletű polimereket pedig „lágymé”-ként. Az alkalmazott etilénesen telítetlen monomerek hatnak a keménység és lágyság mértékére.

A jelen találmány szerinti polimerizációs termék latex bevonó-készítményként történő előnyös, alacsony hőmérsékletű használatával összhangban a polimerizációs termék üvegesedési hőmér-



séklete előnyösen 10-100°C. Az alacsony üvegesedési hőmérsékletű polimerek tapadásra való hajlama tekintetében, különösen előnyös a 15-50°C-os üvegesedési hőmérséklet. A találmány szerinti polimerizált készítmények legkisebb filmképző hőmérséklete előnyösen (-10)-20°C, még előnyösebben 0-15°C (természetesen szükséges, hogy az üvegesedési hőmérséklet és a legkisebb filmképző hőmérséklet között fennmaradjon egy elfogadható különbség).

Az etilénesen telítetlen monomerek eltérő szintű alkalmazása különböző mértékben járul hozzá a keménységhez és a lágysághoz, és ezek „kemény” és „lágú” monomerként ismeretesek. A különböző monomerek relatív keménysége és lágysága ismert a szakterületen. Egy polimer keménységének és lágyságának a foka összhangban van a polimerben lévő monomerek keménysége és lágysága által okozott hatással, és ezeknek a monomereknek a relatív arányával.

Egy kopolimer latex készítésekor, a „kemény” és „lágú” monomer arányokat úgy választjuk meg, hogy az alkalmazandó hőmérsékleten folyamatos film alakuljon ki.

A jelen találmányban ismertetett latexek, előnyösen viszonylag alacsony hőmérsékleten (<20°C) képeznek filmet. A vinil-akrilátokat körülbelül (1:1)-(10:1), előnyösen (7:3)-(9:1) vinil-acetát/akrilát monomer tömegarányban tudjuk előállítani. A vinil-acetát/vinil-verzatát latexeket körülbelül (1:1)-(10:1), előnyösen (6:4)-(9:1) vinil-acetát/vinil-verzatát tömegarányban tudjuk előállítani.

A jelen találmányban a szakterületen ismert anionos, kationos, nem-ionos és amfoter felületaktív anyagok és azok keveréke-



it használhatjuk. Alkalmas felületaktív anyagok közé tartoznak a poliglikol-éterek, a szulfonált paraffin szénhidrogének, a hosszabb alkil-szulfátok, mint például a lauril-szulfát, a zsírsavak alkálifém-sói, mint például a nátrium-sztearát és a nátrium-oleát, a zsíralkoholok kénsavészterei, az etoxilezett C<sub>4-50</sub> alkil-fenolok és azok szulfonált termékei, valamint a szulfoborostyánkősav-észterek, mint például a nátrium-dioktilszulfoszukcinát; ezeket a felületaktív anyagokat vagy emulgeátorokat adott esetben használjuk és nem mindig szükségesek, de amikor használjuk, akkor azok általában 0,1-0,5 tömeg%, előnyösen 0,1-0,2 tömeg% mennyiségben vannak jelen az eljárásban jelenlévő etilénesen telítetlen monomerek teljes mennyiségére vonatkoztatva.

Az emulziós polimerizálásra bármelyik ismert módszert alkalmazhatjuk, köztük a szakaszos, a félfolyamatos vagy a folyamatos és a termikus vagy redox technikákat. A félfolyamatos monomeradagolás az iniciátornak vagy katalizátornak akár szakaszos, akár folyamatos adagolása előnyös. A polimerizációt elvégezhetjük nagy nyíróhatás alatt, így például alkalmazhatunk egy hurokreaktort a polimerizáció végrehajtására. Az etilénesen telítetlen monomer vagy monomerek körülbelül 0-40 tömeg%-át - még előnyösebben 21-25 tömeg%-át és a legelőnyösebben 5-15 tömeg%-át a kiindulási töltetben adhatjuk a reaktorba. Szintén előnyös, ha az iniciátor körülbelül 0-60 tömeg%-át - még előnyösebben körülbelül 50-60 tömeg%-át a kiindulási töltetben adjuk a reaktorba. Bármely reakció alapanyag folyamatos adagolását 2-5 óra alatt



elvégezzük. A szakaszos vagy késleltetett iniciátor- vagy katalizátor-adagolást alkalmazhatunk, azonban ezek a változatok nem szükségesek a jelen találmány sikerességéhez.

Az eljárásban több lépcsőt is alkalmazhatunk, például maghéj polimerizálást. A többlépcsős megoldás különböző monomerelemek egymást követő adagolását jelenti.

Általában, a monomereket vizes-emulziós technikával polimerizáljuk 20-120°C-on, előnyösen 45-95°C-on, szabadgyökös polimerizációs iniciátor jelenlétében, különösen vízoldható peroxid, például hidrogén-peroxid, perszulfátok, mint például kálium-nátrium- és ammónium-perszulfátok vagy néhány esetben perborátok jelenlétében. A szakterületen ismert más módszereket szintén alkalmazhatunk a monomerek polimerizálására, így például redox polimerizációs katalizátorrendszert, mint például kálium-perszulfátot és nátrium-biszulfitot. Az iniciátort a monomerre vonatkoztatva 0,2-2,0 tömeg%-os koncentrációban, előnyösen 0,3-1,0 tömeg% mennyiségben használjuk.

A találmány szerint kapott termék egy latex, amely az előálított diszpergált polimer részecskéit tartalmazza nem-folytonos fázisként folytonos vizes-fázisban, valamint benne van a védőkolloid is. Az említett részecskék, előnyösen kisebbek, mint 500 nanométer - még előnyösebben kisebbek, mint 300 nanométer.

Továbbá, találmány szerinti latexet különböző alkalmazásokban használhatjuk fel, így vízbázisú tinták, papír-bevonók, papírenyvezés, textil, kötő készítmények, kötőanyagok nem szövött anyagokhoz, festékek és (burkolólap) ragasztók. A találmány sze-



rint előnyösen bevonatokban használjuk, ahol a tapadás természetesen egy eredmény. Ennek a találmánynak az alkalmazása lehetővé teszi az oldószer vagy koaleszcens anyagok nélküli festékgyártást.

A következő példák csak az illusztrálást szolgálják és nem korlátozzák a találmány oltalmi körét.

#### Példák

1. példa D jelű (találmány szerinti) védőkolloiddal előállított vinil-acetát/VeoVa 10<sup>®</sup> latex.

Ez a példa a találmány vizes diszperzióinak egyikét, valamint az előállítás módját mutatja be. A polimerizálásokat 2 l-es üveg reakcióedényben hajtottuk végre, amelyet termoelemmel, reflux-hűtővel, monomer-bevezetővel, iniciátor-bevezetővel és félholdalakú keverővel szereltünk fel. A reakcióedénybe 460 g sómentesített vizet, 0,8 g Disponil<sup>®</sup> SUS IC 680 (=dihexil-szulfoszukcinát, nátrium-só a Henkel-től), 3 g Atpol E 5720-t (=etoxilezett alkanol, HLB=16,2 az ICI-től), 1,6 g nátrium-hidrogén-karbonátot és 12 g 2. táblázatban szereplő D jelű védőkolloidot töltöttünk. A reaktor tartalmát egy éjszakán át hagytuk állni. A felületaktív anyagok és a védőkolloid teljes feloldódása után a hőmérsékletet 72°C-ra emeltük vízfürdő segítségével. A monomerelegy következő 5%-át (a teljes monomerelegy 450 g vinil-acetátot és 150 g VeoVa 10<sup>®</sup>-t /versaticsav vinil-észtere, Shell gyártmány/) 1 perc alatt adtuk a reaktorba. Az egyensúly után 2 perccel, 25% iniciátoroldatot adtunk még be 60 sec alatt.



Az iniciátoroldat 2 g kálium-perszulfátot tartalmazott 60 g vízben. Ahogy ismét elérte a hőmérséklet a 72°C-ot, elkezdtek a maradék monomerelegy és iniciátoroldat adagolását. A monomerelegy adagolási sebessége 240 ml/óra (216 g/óra), ami azt jelentette, hogy az összes monomert 2,5-3 óra alatt fokozatosan beadagoltuk.

Az iniciátoroldatot ugyanez alatt az idő alatt adagoltuk be. A monomert és az iniciátort egy dugattyús szivattyúval és egy perisztaltikus szivattyúval adagoltuk be külön-külön. A reakcióhőmérsékletet 1 órán át 80-82°C-on tartottuk állandóan. A polimerizálást úgy fejeztük be, hogy az iniciátor és a monomer beadagolása után a hőmérsékletet 1 órán át 80°C-on tartottuk, ezt követően a latexet 90°C-ra melegítettük és a latexet 15 percen keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk. Ezután a latexeket szobahőmérsékletre hűtöttük. A reakció alatt a keverő sebessége 200 ford/perc volt.

Összehasonlító A példa. 'A' jelű (összehasonlító) védőkolloiddal előállított vinil-acetát/VeoVa 10<sup>®</sup> latex (összehasonlító).

Az összetétel és az eljárás az 1. példában leírtak szerinti volt az alkalmazott védőkolloid kivételével. Ebben a példában az alkalmazott védőkolloid a 2. táblázatban szereplő 'A' jelű volt.

Összehasonlító B példa. B jelű (összehasonlító) védőkolloiddal előállított vinil-acetát/VeoVa 10<sup>®</sup> latex

Az összetétel és az eljárás az 1. példában leírtak szerinti volt az alkalmazott védőkolloid kivételével. Ebben a példában az alkalmazott védőkolloid a 2. táblázatban szereplő B jelű volt.



Összehasonlító C példa. C jelű (összehasonlító) védőkolloidokkal előállított vinil-acetát/VeoVa 10<sup>®</sup> latex.

Az összetétel és az eljárás az 1. példában leírtak szerinti volt az alkalmazott védőkolloid kivételével. Ebben a példában az alkalmazott védőkolloid a 2. táblázatban szereplő C jelű volt.

2. példa. E jelű (összehasonlító) védőkolloidokkal előállított vinil-acetát/VeoVa 10<sup>®</sup> latex (találmány szerinti).

Az összetétel és az eljárás az 1. példában leírtak szerinti volt az alkalmazott védőkolloid kivételével. Ebben a példában az alkalmazott védőkolloid a 2. táblázatban szereplő E jelű volt.

3. példa. F jelű (összehasonlító) védőkolloidokkal előállított vinil-acetát/etilén latex (találmány szerinti).

A polimerizálást 2 l-es rozsdamentes acél reakcióedényben végeztük el, amelyet termoelemmel, monomer-bevezetővel, iniciátor-bevezetővel és keverővel szereltünk fel. A reakcióedénybe 452 g sómentesített vizet, 0,8 g Disponil<sup>®</sup> SUS IC 680 (=dihexil-szulfoszukcinát, nátrium-só a Henkel-től), 4,6 g Disponil APE 257 (=etoxilezett lineáris zsíralkoholok elegye a Henkel-től) és 12 g 2. táblázatban szereplő F jelű védőkolloidot töltöttünk. Az összetevők teljes feloldódása után a hőmérsékletet 80°C-ra növeltük. Ezután az iniciátoroldat 15%-át (2,5 g kálium-perszulfát 100 g sómentesített vízben) adtuk hozzá 30 sec alatt egyenletesen.

Egy perccel később, elkezdtük a monomer és az iniciátor maradékának adagolását. 534 g vinil-acetátot adagoltunk be fokoza-



tosan 120 perc alatt egy nagynyomású szivattyú alkalmazásával, valamint a reaktorban az etilén nyomásának 21 bar-on tartása mellett. Az iniciátort ugyanannyi idő alatt adagoltuk be, mint a monomert egy HPLC szivattyú segítségével. A reaktorhőmérséklet 80°C-os volt.

A polimerizációt a monomer és az iniciátor teljes beadagolását követően a hőmérséklet további egy órán keresztül 80°C-on tartásával tettük teljessé. Ezután a latexeket szobahőmérsékletre lehűtöttük.

D összehasonlító példa. G jelű (összehasonlító) védőkolloiddal előállított vinil-acetát/etilén latex

Az összetétel és az eljárás az 3. példában leírtak szerinti volt az alkalmazott védőkolloid kivételével. Ebben a példában az alkalmazott védőkolloid a 2. táblázatban a G jelű minta volt.

4. példa. H jelű (találmány szerinti) védőkolloiddal előállított vinil-acetát/butil-acetát latex.

Ez a példa a találmány szerinti vizes diszperziók egyik megvalósítását és elkészítési módját mutatja be. A polimerizálásokat 2 l-es üveg reakcióedényben hajtottuk végre, amelyet termoelemmel, reflux-hűtővel, monomer-bevezetővel, iniciátor-bevezetővel és félholdalakú keverővel szereltünk fel. A reakcióedénybe 420 g sómentesített vizet, 13,7 g Disponil® MGS 156 (=felületaktív anyagok keveréke a Henkel-től), 5 g Atpol E 5720-t (=etoxilezett alkanol, HLB=16,2 az ICI-től), 2 g nátrium-hidrogén-karbonátot és 10 g 2. táblázatban szereplő H jelű védőkol-

loidot töltöttünk. A reaktor tartalmát egy éjszakán keresztül hagytuk állni. A felületaktív anyagok és a védőkolloid teljes feloldódása után a hőmérsékletet 80°C-ra emeltük vízfürdő segítségével. Az iniciátoroldat következő 40%-át egyenletes sebességgel 60 sec alatt beadagoltuk. Az iniciátoroldat 2 g káliumpersulfátot tartalmazott 50 g vízben. Ahogy ismét elérte a hőmérséklet a 80°C-ot, elkezdtuk a monomerelegy (425 g vinil-acetát és 75 g butil-akrilát) és a maradék iniciátoroldat adagolását. A monomer adagolási sebessége 180 ml/óra volt, ami azt jelentette, hogy az összes monomert 3-3,5 óra alatt fokozatosan beadagoltuk. Az iniciátoroldatot ugyanez alatt az idő alatt adagoltuk a reaktorba. A monomert és az iniciátort egy dugattyús szivattyúval és egy perisztaltikus szivattyúval adagoltuk be külön-külön. A reakcióhőmérsékletet állandó értéken, 80-82°C-on tartottuk. A polimerizálást úgy fejeztük be, hogy az iniciátor és a monomer beadagolása után a hőmérsékletet 1 órán át 80°C-on tartottuk. Ezután a latexeket szobahőmérsékletre hűtöttük. A reakció alatt a keverő sebessége 200 ford/perc volt.

E összehasonlító példa. Védőkolloid nélkül előállított vinil-acetát/VeoVa 10<sup>®</sup> latex (összehasonlító).

Az összetétel és az eljárás az 1. példában leírtak szerinti volt a felületaktív anyagok mennyiségének kivételével. Ebben az összehasonlító példában 15 g Disponil SUS IC 680-t és 12 g Atpol E 5720-t oldottuk fel. Védőkolloidot nem használtunk.



5. példa. I jelű (találmány szerinti) védőkolloiddal előállított vinil-acetát/VeoVa 10<sup>®</sup> latex.

Az összetétel és az eljárás az 1. példában leírtak szerinti volt az alkalmazott védőkolloid kivételével. Ebben a példában a 2. táblázatban szereplő J jelű védőkolloidot használtuk.

7. példa. H jelű (találmány szerinti) védőkolloiddal, mag-héj polimerizálással előállított vinil-acetát/butil-akrilát latex, a védőkolloidot csak a héjban használtuk.

Ez a példa a találmány szerinti vizes diszperziók egyik megvalósítását és elkészítési módját mutatja be. Az összehasonlítás a 8. és 9. példával azt mutatja, hogy az MFT a kolloid legnagyobb részét a héjban tartalmazó latexek esetében a legalacsonyabb. A 7. példa egy kis különbséget mutat a több anionos felületaktív anyag használatából következően, amely magyarázatul szolgálhat a 10°C-os MFT-re.

A polimerizálásokat 2 l-es üveg reakcióedényben hajtottuk végre, amelyet termoelemmel, reflux-hűtővel, monomer-bevezetővel, iniciátor-bevezetővel és félholdalakú keverővel szereltünk fel. A reakcióedénybe 350 g sómentesített vizet, 12,5 g Disponil<sup>®</sup> SUS IC 680 (=dihexil-szulfoszukcinát, nátrium-só a Henkel-től), 7,7 g Disponil<sup>®</sup> APE 257-t (=etoxilezett lineáris zsíralkoholok keveréke, Henkel-től), 2,0 g nátrium-hidrogén-karbonátot töltöttünk.

A reaktor tartalmát egy éjszakán át hagytuk állni. A felületaktív anyagok és a puffer teljes feloldódása után a hőmérsékle-



tet 80°C-ra emeltük vízfürdő segítségével. Az iniciátoroldat következő 40%-át egyenletes sebességgel 30 sec alatt beadagoltuk. Az iniciátoroldat 2 g kálium-perszulfátot tartalmazott 50 g vízben. Ahogy ismét elérte a hőmérséklet a 80°C-ot, elkezdtek a magnak szánt monomer (400 g vinil-acetát) és a maradék iniciátoroldat adagolását. A monomer adagolási sebessége 180 ml/óra volt, ami azt jelentette, hogy az összes monomert 3-3,5 óra alatt fokozatosan beadagoltuk. Az iniciátoroldatot ugyanez alatt az idő alatt adagoltuk a reaktorba. A monomert és az iniciátort egy dugattyús szivattyúval és egy perisztaltikus szivattyúval adagoltuk be külön-külön. A reakcióhőmérsékletet állandó értéken, 80-82°C-on tartottuk. Miután az összes, magnak szánt monomert beadagoltuk, 80 g védőkolloid oldatot adagoltunk a reaktorba. Az oldat 12.5 tömeg% 2. táblázatban szereplő H jelű védőkolloidot tartalmazott sómentesített vízben. Ezután a héjat képező monomert (100 g butil-akrilát) adagoltuk be dugattyús szivattyú segítségével. A polimerizálást úgy fejeztük be, hogy az iniciátor és a monomer beadagolása után a hőmérsékletet 1 órán át 80°C-on tartottuk. Ezután a latexeket szobahőmérsékletre hűtöttük. A reakció alatt a keverő sebessége 200 ford/perc volt.

8. példa. H jelű (találmány szerinti) védőkolloiddal, mag-héj polimerizálással előállított vinil-acetát/butil-akrilát latex, a védőkolloidot a magban és a héjban egyaránt használtuk.

Ez a példa a találmány szerinti vizes diszperziók egyik megvalósítását és elkészítési módját mutatja be. A polimerizáláso-



kat 2 l-es üveg reakcióedényben hajtottuk végre, amelyet termoelemmel, reflux-hűtővel, monomer-bevezetővel, iniciátor-bevezetővel és félholdalakú keverővel szereltünk fel. A reakcióedénybe 359 g sómentesített vizet, 6,25 g Disponil® SUS IC 680 (=dihexil-szulfoszukcinát, nátrium-só a Henkel-től), 7,7 g Disponil® APE 257-t (=etoxilezett lineáris zsíralkoholok keveréke, Henkel-től), 2,0 g nátrium-hidrogén-karbonátot és 1,25 g a 2. táblázatban szereplő H jelű védőkolloidot töltöttünk.

A reaktor tartalmát egy éjszakán át hagytuk állni. A felületaktív anyagok és a védőkolloid teljes feloldódása után a hőmérsékletet 80°C-ra emeltük vízfürdő segítségével. Az iniciátoroldat következő 40%-át egyenletes sebességgel 30 sec alatt beadagoltuk. Az iniciátoroldat 2 g kálium-perszulfátot tartalmazott 50 g vízben. Ahogy ismét elérte a hőmérséklet a 80°C-ot, elkezdtek a magnak szánt monomer (400 g vinil-acetát) és a maradék iniciátoroldat adagolását.

A monomer adagolási sebessége 180 ml/óra volt, ami azt jelentette, hogy az összes monomert 3-3,5 óra alatt fokozatosan beadagoltuk. Az iniciátoroldatot ugyanez alatt az idő alatt adagoltuk a reaktorba. A monomert és az iniciátort egy dugattyús szivattyúval és egy perisztaltikus szivattyúval adagoltuk be külön-külön. A reakcióhőmérsékletet állandó értéken, 80-82°C-on tartottuk. Miután az összes, magnak szánt monomert beadagoltuk, 70 g védőkolloid oldatot adagoltunk a reaktorba. Az oldat 12.5 tömeg% 2. táblázatban szereplő H jelű védőkolloidot tartalmazott sómentesített vízben. Ezután a héjat képező monomert (100 g



butil-akrilát) adagoltuk be dugattyús szivattyú segítségével. Az iniciátor és a monomer beadagolása után polimerizálást úgy fejeztük be, hogy a hőmérsékletet 1 órán át 80°C-on tartottuk. Ezután a latexeket szobahőmérsékletre hűtöttük. A reakció alatt a keverő sebessége 200 ford/perc volt.

9. példa. H jelű (találmány szerinti) védőkolloiddal, mag-héj polimerizálással előállított vinil-acetát/butil-akrilát latex, a védőkolloidot a magban és a héjban egyaránt használtuk.

A 8. példában ismertetett összetételt és reakciófolyamatot alkalmaztuk, kivéve az alábbi változtatásokkal.

359 g sómentesített víz helyett, a felületaktív anyagokat és kolloidot 387,5 g vízben oldottuk fel. A mag stabilizálására 2,5 g H jelű védőkolloidot használtunk, és ezt követően a héjhoz ebben az esetben 60 g 12,5 tömeg%-os oldatot használtunk.



2. táblázat: A példákban és az összehasonlító példákban használt védőkolloidok meghatározása

pl.	Védőkolloid	A védőkoll. HE-MS értéke	A védőkoll. móltömege (kb)	
1	D (HEC)	5,69	2 000 000	(találmány szerinti)
2	E (HEC)	4,62	2 000 000	(találmány szerinti)
5	I (CMHE, CMDS=0,05)	5,52	250 000	(találmány szerinti)
6	J (MHEC, MDS=1,38)	0,22	300 000	(találmány szerinti)
A	A (HEC)	3,12	2 000 000	(összehasonlító)
B	B (HEC)	3,04	700 000	(összehasonlító)
C	C (HEC)	3,03	1 000 000	(összehasonlító)
E	nincs	-		(összehasonlító)
3	F (HEC)	3,50	180 000	(találmány szerinti)
D	G (HEC)	2,07	150 000	(összehasonlító)
4	H (HEC)	5,60	250 000	(összehasonlító)
7	H (100% a héjban)	5,60	250 000	(találmány szerinti)
8	H (12,5% magban, 87,5% héjban)	5,60	250 000	(találmány szerinti)
9	H (25% magban, 75% héjban)	5,60	250 000	(találmány szerinti)



3. táblázat: A 2. táblázatban szereplő védőkolloidokkal stabilizált latexek analízise

Pl.	Sza. (t%)	szemcse (ppm)	Pn (nm)	fény. (% refl)	MFT (°C)	Tg (°C)	Tg-MFT
latex rendszer = vinil-acetát/vinil-verzatát (Veova 10 <sup>®</sup> )							
1	51,9	100	330	78	7,1	18,9	16,4
2	51,7	85	400	75	8,5	21,3	12,8
5	51,9	70	320	70	5,3	23	17,7
6	52,8	140	510	45	8,5	26	17,5
A	51,6	60	320	80	10,4	18,0	7,6
B	52,3	200	400	77	10,1	18,5	8,4
C	52,1	120	420	74	10,6	n.d.	n.d.
E	52,2	90	220	-	16	24,4	8,4
latex rendszer = vinil-acetát/etilén							
3	48,7	190	220	82	1	24,1	23,1
D	44,5	90	200	81	3,1	17,5	14,4
latex rendszer = vinil-acetát/butil-akrilát							
4	50,9	100	950	58	12,3	28	15,7
7	49,3	130	1430	44	10	36,3	26,3
8	48,5	60	3110	22	9,5	36,8	27,3
9	48,7	80	2560	73	12,7	35,7	23

n.d. = nincs meghatározva

- = filmzsugorodás

Tulajdonságok meghatározása:

A filmfényességet Byk fényességmérővel határoztuk meg 60°-os beesési szög mellett 23°C-on 24-órán keresztül szárított latex filmen. A szemcseképződést a latex 200# jelű szitán történő szitálásával és a szitán maradó szemcse mennyiségének lemérésével határoztuk meg. A szilárdanyag-tartalmat a latex 120°C-on történő szárítását követően gravimetriásan határoztuk meg.

Az MFT és Tg értékét DSC-vel határoztuk meg 20°C/perc fűtési sebesség mellett. A legkisebb filmképző hőmérséklet meghatározására a latexet-mintát 20°C-os fűtési sebességgel -20°C-tól 70°C-



ig szkenneltük. A minta  $-20^{\circ}\text{C}$ -ra hűtése után a fűtési ciklust megismételtük. A legkisebb filmképző hőmérsékletet a polimer nedves körülmények között mért üvegesedési hőmérsékletei két középpontjának az átlagaként határoztuk meg.

Az üvegesedési hőmérséklet meghatározására a latex mintát  $60^{\circ}\text{C}$ -os kemencében egy éjszaka alatt megszáritottuk és ezt követően  $-20^{\circ}\text{C}$ -tól  $100^{\circ}\text{C}$ -ig ugyancsak  $20^{\circ}\text{C}$ -os felfűtési sebességgel szkenneltük. Ezt a vizsgálatot szintén megismételtük. Az üvegesedési hőmérsékletet a két szkennelés során kapott üvegesedési hőmérséklet átlagolásából számítottuk ki. Minden esetben nitrogént használtunk a DSC készülék átöblítésére.

#### Szabadalmi igénypontok

1. Emulziós polimerizációs eljárás, amely etilénesen telítetlen monomereken alapuló monomerkészítmény polimerizálásából áll víz és legalább egy védőkolloid jelenlétében, *azzal jellemezve, hogy a védőkolloidot úgy választjuk meg, hogy az emulziós polimerizáció terméke feleljen meg a következő (I) képletnek:*

$$(T_G - MFT)_p - (T_G - MFT)_{np} \geq 2^{\circ}\text{C} \quad (\text{I})$$

amely képletben

p = védőkolloiddal előállított emulziós polimerizációs termék

np = védőkolloid nélkül előállított emulziós polimerizációs termék

$T_G$  = az emulziós polimerizációs termék üvegesedési hőmérséklete



MFT = az emulziós polimerizációs termék legkisebb filmképzési hőmérséklete

2. Emulziós polimerizációs eljárás, amely etilénesen telítetlen monomereken alapuló monomerkészítmény polimerizálásából áll víz és legalább egy védőkolloid jelenlétében, *azzal jellemezve, hogy a védőkolloidot úgy választjuk meg, hogy az emulziós polimerizáció termékének a legkisebb filmképzési hőmérséklete és az üvegesedési hőmérséklete közötti különbség*

10°C vagy több, ha a monomerkészítmény legalább 50 tömeg% vinil-acetátot és legalább 15 tömeg% vinil-verzatátot tartalmaz,

15°C vagy több, ha a monomerkészítmény legalább 50 tömeg% vinil-acetátot és legalább 5 tömeg% etilént tartalmaz,

15°C vagy több, ha a monomerkészítmény legalább 50 tömeg% vinil-acetátot és legalább 5 tömeg% butil-akrilátot, etil-hexil-akrilátot és/vagy butil-metakrilátot tartalmaz és

5°C vagy több az összes többi monomer-összetétel esetére.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a védőkolloid a hidroxietil-cellulóz, az etil-hidroxietil-cellulóz, a hidrofóbosan módosított hidroxietil-cellulóz, a karboximetil-cellulóz, a karboximetil-hidroxietil-cellulóz, a metil-hidroxipropil-cellulóz, a metil-hidroxietil-cellulóz, a metil-cellulóz, a szulfoetilezett hidroxietil-cellulóz, a hidroxipropilhidroxietil-cellulóz és*

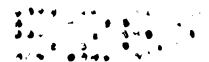


a szulfoetilezett karboxi-metil-cellulóz és ezeknek a védőkolloidoknak a keverékei közül valamelyik.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a polimerizálást két egymást követő lépésben hajtjuk végre mag-héj polimer kialakítása céljából és a védőkolloid a két lépés legalább az egyikében jelen van.*

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy az etilénesen telítetlen monomer az akrilsav, a metakrilsav, a butil-akrilát, a metilmetakrilát, az akrilsav-észterek, a sztírol-vinil-észterek, az etilén, a vini-acetát, a verzatiksav vinil-észterei, a vinilidén-halogenidek, az N-vinilpirrolidon, a C<sub>3</sub> vagy hosszabb  $\alpha$ -olefinek, a telített monokarbonsavak allil-aminjai, allil-észterei és azok amidjai, a propilén, az 1-butén, az 1-pentén, az 1-hexén, az 1-decén, az allil-aminok, az allil-acetát, az allil-propionát, az allil-laktát, ezek imidjei és mindezek származékai közül valamelyik.*

6. A 3-5. igénypontok bármelyike szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a hidroxietil-cellulóz hidroxietil moláris szubsztitúciója (MS) nagyobb, mint 3, az etilhidroxietilhidroxietil-cellulóz hidroxietil moláris szubsztitúciója (MS) nagyobb, mint 3 és a hidrofóbusan módosított hidroxietil-cellulóz hidroxietil moláris szubsztitúciója (MS) nagyobb, mint 4.*



7. Az 5 vagy 6. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy az etilénesen telítetlen monomereken alapuló monomerkészítmény vinil-acetáton és adott esetben egy vagy több komonomeren alapuló monomerkészítmény.*

8. A 7. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a monomerkészítmény 50 tömeg% vagy több vinil-acetátot tartalmaz.*

9. A 8. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a készítmény vini-verzatátot, butil-akrilátot és/vagy etilént tartalmaz komonomerként.*

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a védőkolloid molekulatömege ( $M_w$ ) 1500000 vagy kevesebb.*

11. A 10. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a védőkolloid molekulatömege ( $M_w$ ) 900000 vagy kevesebb.*

12. A 11. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a védőkolloid molekulatömege ( $M_w$ ) 300000 vagy kevesebb.*

13. A 1-12. igénypontok bármelyike szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a védőkolloid molekulatömege ( $M_w$ ) 10000 vagy több.*

14. A 13. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve, hogy a védőkolloid molekulatömege ( $M_w$ ) 50000 vagy több.*



15. A 14. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, azzal jellemezve, hogy a védőkolloid molekulatömege ( $M_w$ ) 80000 vagy több.
16. A 15. igénypont szerinti emulziós polimerizációs eljárás, azzal jellemezve, hogy a védőkolloid molekulatömege ( $M_w$ ) 100000 vagy több.
17. A 3-16. igénypontok bármelyike szerinti emulziós polimerizációs eljárás, azzal jellemezve, hogy a hidroxietil-cellulóz, az etilhidroxietil-cellulóz és a hidrofóbusan módosított hidroxietil-cellulóz hidroxietil moláris szubsztitúciós foka (MS) 7 vagy kisebb.
18. Polimerizációs termék, amelyet az 1-17. igénypontok bármelyike szerinti emulziós polimerizációs eljárással állítottunk elő.
19. Latex-készítmény, amelyet a 18. igénypont szerinti polimerizációs terméket tartalmazza.
20. A 19. igénypont szerinti latex-készítmény, amely latex bevonó-készítmény.
21. A 20. igénypont szerinti latex bevonó-készítmény, amely koaleszcens anyagtól mentes.
22. A 20. vagy 21. igénypont szerinti latex bevonó-készítmény, amely lágyítószerrel mentes.
23. A 20-22. igénypontok bármelyike szerinti latex bevonó-készítmény, amely társoldószerrel mentes.



24. A 20-23. igénypontok bármelyike szerinti latex bevonó-készítmény, azzal jellemezve, hogy a készítmény 50% vagy annál kisebb pigment térfogat koncentrációjú fényes festék.

25. A 20-23. igénypontok bármelyike szerinti latex bevonó-készítmény, azzal jellemezve, hogy a készítmény 50% vagy annál nagyobb pigment térfogat koncentrációjú falfesték.

26. A 20-25. igénypontok bármelyike szerinti latex bevonó-készítménnyel bevont termék.

*A meghatalmazott.*

**ADVOPATENT**  
SZABADALMI ÉS VÉDELMI IRODA  
KARÁCSONYI BÉLA  
szabadalmi ügyvivő

*40 oldal dbre*

*Bécsi  
2001. 07. 26.*