



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261256

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 15 05 87
(21) PV 3527-87.M

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 220/06
C 08 F 2/06

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

MANDÍK LUMÍR ing., PARDUBICE, VRBACKÝ IVAN ing., HRADEC KRÁLOVÉ,
ČEJGL JIŘÍ, CHRUDIM, HLOUŠEK ZDENĚK, PARDUBICE

(54) Roztoková akrylová pojiva pro keramické fólie a způsob jejich přípravy

Polymerní složkou pojiva je kopolymer alkylesterů kyseliny akrylové, alkylesterů kyseliny methakrylové a popřípadě ještě funkčních akrylových monomerů ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou a methakrylovou a jejich amidy případně substituované na dusíku methylolovými, alkylovými nebo alkoxy-methylovými skupinami, hydroxyalkylestery a glycidylestery. Roztoková pojiva se připravují 2 až 3 fázovou radikálovou polymerací směsi monomerů v organických rozpouštědlech, a to tak, že první fáze polymerace se vede při nižší teplotě a s nižším obsahem rozpouštědel a v každé další fázi se teplota polymerace a/nebo obsah rozpouštědel zvýší.

Vynález se týká roztokových akrylátových pojiv vhodných pro přípravu keramických fólií určených k laminování a následné výrobě keramických vícevrstevných struktur a pro přípravu keramických fólií pro výrobu substrátu, plošných dielektrik a dalších plochých keramických výrobků.

Tyto výrobky se obvykle připravují z výseků vláčné keramické fólie, v níž soudržnost jednotlivých částic anorganického plniva zabezpečuje vhodné makromolekulární pojivo. I když toto pojivo působí jen dočasně jako zpevňující prostředek základního keramického práškového materiálu, musí splňovat řadu významných technologických požadavků. V první fázi výroby se vyžaduje, aby pojivo umožnilo dokonalou homogenizaci licí směsi a dosažení hydrodynamických vlastností potřebných ke zpracování směsi na licím stroji. Rozpouštědlový systém nesmí napadat podložku licího stroje a musí zajistit vysušení fólie v požadovaném technologickém čase. Makromolekulární složka pojiva musí zabezpečit soudržnost částic práškového keramického materiálu a dát fólii potřebné technologické vlastnosti, zejména pevnost a ohebnost, a umožnit ražení či řezání požadovaných plošných tvarů, jejich další úpravu a laminování. Zbytky fólie po vyražení úložných výseků musí být schopny opětného zpracování po dispergaci v nové licí směsi. V závěrečné fázi technologického procesu musí být pojivo ze systému kvantitativně odstraněno vypálením při vysokých teplotách, aniž by došlo k nepřípustným deformacím případně jinému poškození výrobků. Objemová kontrakce, ke které dochází při výpalu výrobků, má být co nejmenší. Pojivovou složkou licí směsi pro keramické fólie je obvykle roztok termoplastického polymeru v těkavých organických rozpouštědlech. Za účelem dosažení potřebných mechanických vlastností fólie může pojivový systém obsahovat také plastifikační přísady. Přehled vhodných polymerů je uveden v US pat. č. 2 966 719. Nejčastěji se používají různé deriváty celulózy, dále polyvinylbutyral (US pt. č. 4 104 345) a také kopolymery připravené blokovou nebo roztokovou polymerací akrylových monomerů. Tyto materiály však obvykle neumožňují získat jednoduchým postupem dostatečně homogenní a integrované keramické fólie, s minimálním množstvím pórů a s minimální objemovou kontrakcí při výpalu.

Uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou jednak roztoková akrylová pojiva pro keramické fólie, obsahující 40 až 65 % hmot. organických rozpouštědel, 35 až 60 % hmot. akrylového kopolymeru a případně až 10 % hmot. plastifikátoru a jednak jejich způsobu přípravy vedený 2 až 3 fázovou radikálovou polymerací směsi monomerů v organických rozpouštědlech v přítomnosti iniciátorů polymerace. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že pojiva obsahují akrylový kopolymer o polydisperzitě vyšší než 4, připravený 2 až 3 fázovou radikálovou kopolymerací směsí monomerů, sestávající ze 30 až 90 % hmot. alkylsesterů kyseliny akrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8, 10 až 80 % hmot. alkylesterů kyseliny methakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8 a popřípadě až 8 % hmot. funkčních akrylových monomerů ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou a methakrylovou, jejich amidy, případně substituované na dusíku metylolovými, alkylovými nebo alkoxy-metylovými skupinami s počtem uhlíkových atomů 1 až 5 a hydroxyalkylestery s počtem uhlíkových atomů v hydroxyalkylové skupině 2 až 4 a glycidylestery těchto kyselin. Způsob přípravy těchto akrylových pojiv spočívá v tom, že první fáze polymerace se vede při teplotě nejméně 53 °C a obsahu rozpouštědel v reakční směsi 20 až 40 % hmot. a v každé další fázi se teplota polymerace a/nebo obsah rozpouštědel v reakční směsi zvýší tak, aby poslední fáze polymerace probíhala při teplotě 70 °C až bodu varu reakční směsi a s obsahem rozpouštědel v této směsi 40 až 65 % hmot.

Roztoková akrylová pojiva podle tohoto vynálezu mají ve srovnání s ostatními polymerními pojivy pro keramické fólie řadu výhod. Tak především tím, že obsahují v polymerním řetězci jak segmenty měkkých alkylesterů kyseliny akrylové, tak i segmenty tvrdých alkylesterů kyseliny methakrylové, umožňující získání keramické fólie potřebných mechanických vlastností. Tím, že je pojivo připravováno stupňovitou polymerací, vyznačuje se vzniklý kopolymer nestandardní a širokou distribucí molekulových hmotností, což jednak významně přispívá k vyvážení mechanických a dalších aplikačních vlastností keramické fólie a jednak umožňuje získat homogenní a vysoce integrovanou fólii, vyznačující se velmi malou objemovou kontrakcí při výpalu.

K přípravě roztokových akrylových pojiv podle tohoto vynálezu se používají estery kyseliny akrylové a methakrylové s alifatickými alkoholy s výjimkou terciálních, s nejvýše 8 atomy uhlíku, jako např. metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, 3-pentanol, n-hexanol, 1-metylpentanol, 2-metylpentanol, 2-etylbutanol, 3-metylpentanol, n-heptanol, 1-metylhexanol, 2-metylhexanol, 3-metylhexanol, 3-heptanol, 2-ethylpentanol, n-oktanol, isooktanol, 2-hydroxyetanol. Další složkou kopolymeru mohou být také akrylové monomery s karboxylovými, hydroxylovými, amidickými či oxiranovými funkčními skupinami, a to buď jednotlivě nebo v libovolné kombinaci, nejvýše však v množství 8 % hmot. ve směsi všech monomerů. Z monomerů obsahujících karboxylové skupiny se v tomto vynálezu používají kyselina akrylová a kyselina methakrylová. Nositeli hydroxylové skupiny jsou hydroxyalkyl-deriváty kyseliny akrylové a methakrylové s počtem atomů uhlíku v alkylové skupině 2 až 4, z nichž se zejména používají 2-hydroxyethylakrylát, 2-hydroxypropylakrylát, 4-hydroxybutylakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát, 2-hydroxypropylmethakrylát, 4-hydroxybutylmethakrylát. Z monomerů obsahujících amidické skupiny se používají akrylamid, methakrylamid, dále metylolamidy kyseliny akrylové a methakrylové, metylolamidy těchto kyselin etherifikované alkoholy o 1 až 4 atomech uhlíku, popřípadě také N-alkylsubstituované amidy kyseliny akrylové a methakrylové s 1 až 5 atomy uhlíku v alkylovém substituentu. Z monomerů obsahujících oxiranovou skupinu jsou vhodné glycidylakrylát a glycidylmethakrylát.

Organická rozpouštědla, která tvoří 40 až 65 % hmot. roztokového akrylového pojiva podle tohoto vynálezu, se volí podle požadavků technologie výroby pojiva a jeho aplikace. Z hlediska technologie je třeba při výběru rozpouštědel přihlížet zejména k přenosovým konstantám, rozpouštěcí schopnosti a teplotám varu. Přenos řetězců může vhodným způsobem ovlivnit v některé fázi polymerace molekulovou hmotnost právě vznikajícího polymeru a tím i šířku distribuce molekulových hmotností výsledné polymerní složky pojiva. Z hlediska aplikace lze s výhodou použít aromatické uhlovodíky (např. toluen, xylen, etylbenzen), dále estery (např. etylacetát, propylacetát, n-butylacetát, isobutylacetát), ketony (např. aceton, metyletylketon, metylisobutylketon), ethery (např. tetrahydrofuran), alifatické alkoholy (např. etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol) a další. V omezené míře lze použít alifatická rozpouštědla s bodem varu do 110 °C. Vhodný je např. hexan.

Další složkou roztokového akrylového pojiva podle tohoto vynálezu může být až 8 % hmot. plastifikátorů, přidávaných za účelem zvýšení ohebnosti keramické fólie. Z organických plastifikátorů jsou k tomuto účelu doporučovány zejména estery kyseliny ftalové s alifatickými alkoholy s více než 4 atomy uhlíku, jako je např. n-butanol, isobutanol, 3-pentanol, n-hexanol, 1-metylpentanol, 2-metylpentanol, 2-etylbutanol, 3-metylpentanol, n-heptanol, 1-metylhexanol, 2-metylhexanol, 3-metylhexanol, 3-heptanol, 2-ethylpentanol, n-oktanol, isooktanol, 2-ethylhexanol a další.

Příprava roztokového akrylového pojiva podle tohoto vynálezu se uskutečňuje 2 až 3 fázovou polymerací směsi akrylových monomerů s iniciátorem v organických rozpouštědlech, přičemž v jednotlivých fázích přípravy se stupňovitě zvyšuje teplota nebo obsah rozpouštědel v reakční směsi nebo obojí současně. Iniciátor se může přidávat i v dalších fázích přípravy buď společně s přidávanými rozpouštědly nebo samostatně při dokončování polymerace, nejvýše však do celového množství 3 % hmot. na monomery. Polymerace se zpravidla zahajuje při teplotě 55 ± 2 °C v celém nebo jen v částečném množství předepsaných rozpouštědel. Touto nízkou teplotou, případně i omezeným množstvím rozpouštědel, jsou vytvořeny podmínky pro vznik dlouhých makromolekulárních řetězců. Vznikající kopolymer se vyznačuje vysokou molekulovou hmotností při klasické distribuci molekulových hmotností. V dalších fázích se podmínky polymerace mění ve prospěch vzniku krátkých makromolekulárních řetězců, a to jednak stupňovitým zvyšováním teploty, nejvýše však do teploty varu reakční směsi, jednak přidáváním dalších rozpouštědel, čímž se výrazně sníží koncentrace reagujících monomerů. V těchto fázích vznikají až 2 další kopolymery chemicky shodné s polymerem z první fáze výroby, avšak s podstatně nižší molekulovou hmotností a zpravidla i s vyšší polydisperzitou. Výsledkem takto vedeného polymeračního procesu jsou 2 až 3 chemicky shodné kopolymery, lišící se zejména hodnotami průměrných molekulových hmotností, u nichž distribuce molekulových hmotností se vzájemně

pronikají, takže makromolekulární složka produktu vystupuje jako jediný polymer s širokou distribucí molekulových hmotností.

Jako iniciátory polymerace se používají organické peroxidy, hydroperoxidy, estery perkyselin nebo diazosloučeniny, jako např. dibenzoylperoxid, di-terc.butylperoxid, terc.butylhydroperoxid, dikumylperoxid, kumenhydroperoxid, terc.butylperbenzoát, azo-bis-isobutyronitril, azo-bis-2,4-dimethylvaleronitril apod., které se obvykle přidávají v množství 0,1 až 30 hmot vztaženo na obsah monomerů. Lze však použít i jiných iniciátorů radikálové polymerace.

Složení roztokových akrylových pojiv pro keramické fólie a způsob jejich přípravy jsou doloženy následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

Směs 60 hmot. dílů butylakrylátu, 40 hmot. dílů metylmethakrylátu, 4 hmot. díly kyseliny akrylové a 0,3 hmot. dílu dibenzoylperoxidu se podrobí polymeraci ve směsi organických rozpouštědel sestávající ze 40 hmot. dílů n-butanolu a 30 hmot. dílů xylenu při teplotě 70 až 72 °C. Po 3 hodinách se přidá 90 hmot. dílů n-butylacetátu a pokračuje se v polymeraci při teplotě 70 až 72 °C. Za 3 hodiny od přidání n-butylacetátu se teplota zvýší na bod varu směsi, při němž se dokončuje polymerace po dobu 6 hodin, přičemž se ve dvouhodinových intervalech přidávají dvě dávky kumenhydroperoxidu v množství 0,3 % hmot. na množství monomerů.

Připravené roztokové akrylové pojivo má viskozitu 3 až 6 Pa.s při 25 °C, obsah netěkavých složek 38 až 40 % hmot. Polymerní složka má teplotu skelného přechodu kolem -10 °C a polydisperzitu 4,4 až 5,2.

P ř í k l a d 2

Směs 80 hmot. dílů etylakrylátu, 20 hmot. dílů metylmethakrylátu a 0,25 hmot. dílu 2,2'-azo-bis-isobutyronitrilu se při teplotě 55 až 57 °C podrobí polymeraci v prostředí 64 hmot. dílů etylacetátu. Polymerace se provádí pod inertní atmosférou dusíku až do dosažení viskozity roztoku 4 až 6,5 Pa.s. V tomto okamžiku se pomalu přidá 82 hmot. dílů toluenu a pokračuje se v polymeraci při 55 až 57 °C až do dosažení viskozity 8 až 12 Pa.s. Pak se přeruší přívod dusíku a směs se vyhřeje na teplotu varu, při níž se reakce dokončuje po dobu 6 hodin. V závěru se přidá 8 hmot. dílů dibutylftalátu.

Připravené roztokové akrylové pojivo má viskozitu 25 až 35 Pa.s při 25 °C, obsah netěkavých složek 41 až 43 % hmot. Polymerní složka má teplotu skelného přechodu kolem -4 °C a polydisperzitu vyšší než 5.

P ř í k l a d 3

Směs 40 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, 33 hmot. dílů butylmethakrylátu, 27 hmot. dílů metylmethakrylátu, 2 hmot. dílů kyseliny methakrylové, 0,2 hmot. dílu glycidylmethakrylátu a 9,4 hmot. dílu azo-bis-2,4-dimethylvaleronitrilu ve směsi 30 hmot. dílů isopropanolu a 30 hmot. dílů etylacetátu se při teplotě 54 až 57 °C podrobí polymeraci v inertní atmosféře dusíku. Polymerace v první fázi trvá 5 hodin, pak se zastaví přívod dusíku a teplota se zvýší na 70 až 74 °C. Při této teplotě se polymerace dokončuje po dobu 6 hodin, přičemž se ve dvouhodinových intervalech přidají 2 dávky terc.butylhydroperoxidu v celkovém množství 0,4 % hmot. na množství monomerů. V závěru se přidá 11 hmot. dílů hexanu a 6 hmot. dílů diisooktylftalátu.

Připravené roztokové akrylové pojivo má viskozitu při 25 °C v rozsahu 4 až 8 Pa.s, obsah netěkavých složek 56 až 60 % hmot. Polymerní složka má teplotu skelného přechodu kolem -4 °C a polydisperzitu 4,5 až 5,8.

P ř í k l a d 4

Směs 35 hmot. dílů etylakrylátu, 65 hmot. dílů butylmethakrylátu a 0,55 hmot. dílu dibenzoylperoxidu se podrobí polymeraci ve směsi organických rozpouštědel sestávající z 50 hmot. dílů n-butanolu a 20 hmot. dílů toluenu při teplotě 65 až 70 °C. Při této teplotě probíhá polymerace až do dosažení viskozity produktu 1,5 až 2,5 Pa.s. Pak se přidá 30 hmot. dílů isobutylacetátu a pokračuje se v polymeraci při 65 až 70 °C po dobu 4 hodin. V závěrečné fázi se reakční směs vyhřeje na teplotu varu, při níž se reakce dokončuje po dobu 8 hodin za postupného přidávání 3 dávek terc.butylperbenzoátu v celkovém množství 0,4 % hmot. na množství monomerů.

Připravené roztokové akrylové pojivo má viskozitu 5 až 10 Pa.s při 25 °C, obsah netěkavých složek 48 až 53 % hmot. Polymerní složka má teplotu skelného přechodu kolem -8 °C a polydisperzitu 5,5 až 6,8.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Roztoková akrylová pojiva pro keramické fólie, obsahující 40 až 65 % hmotnostních organických rozpouštědel, 35 až 60 % hmotnostních akrylového kopolymeru a případně až 10 % hmotnostních plastifikátorů, vyznačující se tím, že akrylovým kopolymerem je kopolymer o polydisperzitě vyšší než 4, připravený 2 až 3 fázovou radikálovou kopolymerací směsí monomerů sestávající ze 30 až 90 % hmotnostních alkylesterů kyseliny akrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8, 10 až 70 % hmotnostních alkylesterů kyseliny methakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8 a popřípadě až 8 % hmotnostních funkčních akrylových monomerů ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou a methakrylovou, jejich amidy, případně substituované na dusíku metylolovými, alkylovými nebo alkoxy-metylovými skupinami s počtem uhlíkových atomů 1 až 5 a hydroxyalkylestery s počtem uhlíkových atomů v hydroxyalkylové skupině 2 až 4 a glycidylestery těchto kyselin.

2. Způsob přípravy roztokových akrylových pojiv podle bodu 1, 2 až 3 fázovou radikálovou polymerací směsí monomerů v organických rozpouštědlech v přítomnosti iniciátorů polymerace, vyznačující se tím, že první fáze polymerace se vede při teplotě nejméně 53 °C a obsahu rozpouštědel v reakční směsi 20 až 40 % hmotnostních a v každé další fázi se teplota polymerace a/nebo obsah rozpouštědel v reakční směsi zvýší tak, aby poslední fáze polymerace probíhala při teplotě 70 °C až bodu varu reakční směsi a s obsahem rozpouštědel v této směsi 40 až 65 % hmotnostních.