

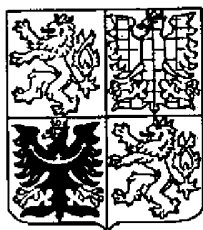
ČESKÁ
REPUBLIKA

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) 1993-93

(13) A3

(19)



(12)

(22) 24.09.93

(32) 25.09.92

(31) 92/1906

(33) AT

(40) 13.04.94

5(51)

C 08 F 220/12

C 08 F 222/12

C 04 B 26/04

// (C 08 F 220/12, .

C 08 F 222:12, C 08 F 222:40)

ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(71) Chemie Linz Gesellschaft m.b.H., Linz, AT;

(72) Albrecht Gerhard dr., Leonding, AT;
Leitner Hubert, Haus/Ennstal, AT;
Werenska Christian, Ansfelden, AT;

(54) Polymerní látky a disperse polymerů a jejich
použití v hydraulických pojívech

(57) Řešení se týká polymerních látek a vodných dispersí polymerů, jež jsou složeny z monomerů ze skupiny nenasyčených kyselin karboxylových, nenasyčených esterů kyselin karboxylových, nenasyčených kyselin sulfonových a nenasyčených N-substituovaných cyklických imidů kyselin dikarboxylových a jejich použití jako přísad k hydraulickým pojívům.

č.j.	64369
DOS	15. XI. 93
URAD ROMANSKÉHO LASTNICTVÍ	

Polymerní látky a disperse polymerů a jejich použití v hydraulických pojivech

Oblast techniky

Vynález se týká polymerních látek a dispersí polymerů na bázi kyselin karboxylových, esterů kyselin karboxylových, kyselin sulfonových a cyklických imidů, způsobu jejich výroby, jakož i jejich použití jako přísady k hydraulickým pojivům.

Dosavadní stav techniky

Polymerní látky na bázi butadienu, vinylacetátu, vinylchloridu, vinylidenchloridu a esterů kyseliny akrylové jako přísady k hydraulickým pojivům, například k cementu, sádře nebo anhydritu jsou známy. Pro výrobu ohebných protažitelných spojení cementu a plastické hmoty jako jsou povlaky, tmely, těsnicí hmoty, pružné usazeniny a lepidla, se přednostně používá měkkých polymerů s teplotami skelného přechodu (T_g) popřípadě zamrznutí pod 0°C .

V DOS 15 69 910 jsou například popsány polymery ethylenicky nenasycených sloučenin jako pojiva ve tmelech a těsnicích hmotách. Jde přitom o směsi emulsních polymerních látek z nenasycených esterů kyseliny karboxylové, butadienu, isoprenu, isobutenu, vinylalkyletheru, atd., jejichž T_g leží vesměs pod -5°C . Z DOS 25 24 064 jsou známy vodné disperse kopolymerů látek s T_g -15 až -75°C , jež sestávají z nejméně jednoho esteru kyseliny akrylové nebo methakrylové, vinylacetátu, maximálně 1,5 % hmotnostních kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové a dalších monomerů, jako akrylnitrilu, styrenu a vinylchloridu. Tyto disperse plastických

hmot slouží jako lepidla v lepicích, na tlak citlivých pás-kách, které dobře lpí na pryskyřicových plochách, papíru a kovu. Nevýhoda těchto dispersí tkví především v jejich špat-né snášenlivosti s cementem.

V DOS 32 20 384 jsou popsány vodné disperse plastic-kých hmot na bázi kopolymeru olefinicky nenasycených mono-merů, monomerů obsahujících amidové skupiny a nenasycených kyselin sulfonových, u nichž je sulfoskupina vázána na ky-selinu akrylovou nebo methakrylovou buď přes esterovou sku-pinu nebo přes amidovou skupinu. Zvláště vhodné monomery jsou 2-ethylhexylakrylát jako změkčovací základní monomer, jakož i akrylnitril, methylmethakrylát nebo styren jako tvrdé ko-monomery. Disperse se snášejí s cementem a ve spojení s ce-mentem jeví dobré mechanické vlastnosti, jako například pev-nost v tahu a roztlačnost. Odolnost polymerových filmů vůči vodě a trvanlivost ztvrdlých cementových stavebních hmot, obsahujících plastickou hmotu, po 28 denním uložení střída-vě ve vodě a na vzduchu je však neuspokojivá, zejména pak jejich dlouhodobá pružnost není dostačující pro většinu oblastí jejich použití.

Disperse plastické hmoty, které je možno získat emulsní polymerací esterů nenasycených karboxylových kyselin, styrenu nebo vinyltolueňu a olefinicky nenasycené kyseliny sulfonové na bázi kyseliny akrylové nebo methakrylové, jsou známy z DOS 38 38 294. Zvláště vhodná kombinace je 2-ethylhexylakry-lát, styren a kyselina 2-akrylamido-2,2-dimethylethansulfono-vá. Polymerů se používá ve směsích s cementem, pískem a dal-šími přísadami pro tvorbu povrchových vrstev jako hmoty, přemostňující trhliny, a jako hmoty spárovací. Takto vyrobené stavební hmoty mají však jen velmi malou pevnost.

Z JP-A 62-108 759 jsou známa složení polymerních látek a cementu na bázi vodných kopolymerů dispersí, které obsahují

derivát maleinimidu, který na atomu dusíku nese Cl až C4-alkylový, cyklohexylový nebo maximálně monosubstituovaný fenylový zbytek, jakož i monomery, jako například 2-ethylhexylakrylát, n-butylakrylát, vinylidenchlorid, styren, akrylnitril, methylmethakrylát, vinylacetát, ethylen, vinylchlorid, kyselinu akrylovou, akrylamid, methakrylamid, jež se kombinují tak, že minimální teplota tvoření filmu získaného kopolymeru leží pod 0 °C. Jako maleimidy se užívají N-fenylmaleimid, N-methylfenylmaleimid, N-hydroxyfenylmaleimid, N-methoxyfenylmaleimid, N-maleimid kyseliny benzoové, N-terc.butylmaleimid, N-methylmaleimid, atd. Disperse polymerních látek se používají v podobě směsí s cementem jako nátěrové látky pro vrstvy ze dřeva, betonu, malty, břidlice, oceli, hliníku, vláken a plastických hmot. Nevýhodné však je, že polymerní látky obsahují akrylamid, popřípadě methakrylamid, jež v silně alkalické cementové směsi uvolňují čpavek a tím vedou k extrémnímu obtěžování okolí zápachem.

Z výtahů japonských patentů Kokai 63-81477 a Kokai 63-117056 jsou známy polymerní látky nenasycených kyselin karboxylových a N-substituovaných maleimidů, jichž se používá k zábraně růstu řas, popřípadě společně s halogenovanými sloučeninami fosforu jako ohnivzdorných plastických hmot.

Podstata vynálezu

Vynález vychází z úlohy vytvořit polymery, popřípadě polymerní látky a jejich disperse na bázi elastických kopolymerů, které nemají shora uvedené nevýhody. Takové kopolymerby byly podle vynálezu získány kopolymerací různých nenasycených monomerů na bázi kyselin karboxylových, esterů kyseliny karboxylové, sulfonových kyselin a cyklických imidů.

Předmětem vynálezu jsou tedy polymerní látky, které se získají polymerací

- a) 70 až 98 % hmotnostních esterů alfa,beta-monoethylenicky nenasycených karboxylových kyselin a alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku, nebo směsi takových esterů,
- b) 0,05 až 15 % hmotnostních N-substituovaných cyklických imidů kyselin dikarboxylových, alfa,beta-monoethylenicky nenasycených,
- c) 0,05 až 5 % hmotnostních karboxylových kyselin, alfa,beta-monoethylenicky nenasycených,
- d) 0 až 28 % hmotnostních dalších kopolymerisovatelných monomerů,
- e) 0,05 až 1 % hmotnostní olefinicky nenasycených kyselin sulfonových.

Polymerní látky jsou s výhodou sestrojeny z

- a) 85 až 96 % hmotnostních esterů z alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových a alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku nebo směsi takových esterů,
- b) 0,5 až 7,5 % hmotnostních N-substituovaných cyklických imidů od alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin dikarboxylových,
- c) 0,25 až 2,0 % hmotnostních alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových,
- d) 0 až 13 % hmotnostních dalších kopolymerovatelných monomerů,
- e) 0,25 až 0,75 % hmotnostních olefinicky nenasycených kyselin sulfonových.

Předmětem vynálezu jsou dále vodné polymerové disperse, ve kterých jsou polymerní látky podle vynálezu dispergovány ve vodném prostředí, které případně může obsahovat dispergující prostředky, emulgátory, ochranné koloidy, jakož i další obvyklé přísady. Polymerní disperse obsahují dále s výhodou asi 40 až 75 % hmotnostních, zejména pak 50 až 70 % hmotnostních pevných látek.

Volba monomerů, jakož i jejich hmotnostní rozložení se s výhodou provede tak, aby směsný polymer měl teplotu skelného přechodu maximálně 0°C , s výhodou maximálně -20°C , aby hydraulickým, z nich formulovaným složeninám po jídle propůjčil vysokou pružnost i při velmi nízkých teplotách. Podle T. G. Foxe (Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, 1, 1956, str. 123) může být teplota skelného přechodu u směsných polymerů s dobrým přiblížením zjištěna z teplot skelného přechodu u homopolymerů jednotlivých složek. Pro nastavení žádané teploty skelného přechodu se proto monomery skupiny a), jejichž homopolymery mají teplotu skelného přechodu obvykle pod 0°C , většinou pod -40°C , kombinují s monomery ze skupin b) až d), popřípadě e), jejichž homopolymery mají teplotu skelného přechodu obvykle přes $+20^{\circ}\text{C}$, většinou $+60^{\circ}\text{C}$.

Jako monomery skupiny a) se s výhodou použijí C_1 - až C_{12} -alkylestery olefinicky nenasycených mono- nebo dikarboxylových kyselin se 3 až 5 atomy uhlíku. Příklady pro takové estery jsou ethylakrylát, n-butylakrylát, n-hexylakrylát, 2-ethylakrylát, n-dodecylakrylát, 2-ethylhexylmethakrylát, methylmethakrylát, n-butylkrotonát, dibutylfumarát, dioktylfumarát, dibutylmaleinát, dioktylmaleinát, dibutylitakonát, dioktylitakonát. Zvláště výhodné jsou 2-ethylhexylakrylát a n-butylakrylát, případně v kombinaci s methylmethakrylátem.

Jako monomerů skupiny b) se užije cyklických imidů, které se odvozují od alfa,beta-monoethylenicky nenasycených

kyselin dikarboxylových, s výhodou od kyseliny maleinové, a na dusíku imidu nesou alkylový, cykloalkylový nebo arylový zbytek, který může být popřípadě substituován. Jako příklady pro takové monomery přicházejí v úvahu N-methylmaleimid, N-ethylmaleimid, N-terc.butylmaleimid, N-cyklohexylmaleimid, N-hydroxyethylmaleimid, N-fenylmaleimid, N-methylfenylmaleimid, N-hydroxyfenylmaleimid, N-methoxyfenylmaleimid, N-(2,6-dimethylfenyl)maleimid. Monomery, použité s výhodou, jsou N-fenylmaleimid, jakož i N-(2,6-dimethylfenyl)maleimid.

Monomery skupiny c) zlepšují zejména stabilitu vodných dispersí polymerů. Jedná se přitom o ve vodě rozpustné, alfa,beta-monoethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny, jde například o kyselinu akrylovou, kyselinu krotonovou, kyselinu fumarovou, kyselinu maleinovou, kyselinu itakonovou. Jako zvlášť vhodné se osvědčují kyselina akrylová a kyselina methakrylová.

Pro optimalizaci těch vlastností polymerových dispersí, jež umožňují jejich technické použití, se případně současně použijí další monomery. Příklady pro takové monomery jsou akrylnitril, styren, vinylchlorid, vinylacetát, vinylpropionát, 2-chlorbutadien, jakož i di- nebo trifunkční monomery, jako ethylenglykoldiakrylát, divinylbenzen, pentaetythrit-triakrylát, triethylenglykoldimethakrylát, 2-hydroxyethylakrylát, N-methylolakrylamid, glycidylmethakrylát a gamma-methakryloxypropyltrimethoxysilan.

Monomery skupiny e), obsahující skupiny kyselin sulfonových, přinášejí především předavné stabilizační účinky pro dispergované polymerové částice při výrobě a skladování polymerových dispersí. Nadto zvyšují snášlivost dispersí s cementem a tím i homogenitu spřažení z organických a nerostných součástí. Příklady pro vhodné olefinicky nenasy-

sycené kyseliny sulfonové jsou 4-styrensulfony kyselina, 3-sulfopropylakrylát, 3-sulfopropylmethakrylát, 2-sulfoethylakrylát, 2-sulfoethylmethakrylát, kyselina 2-akrylamido-2,2-dimethylethansulfonová a kyselina 2-methakrylamido-2,2-dimethylethansulfonová. Zvláště výhodné je použít kyseliny 2-akrylamido-2,2-dimethylethansulfonové.

Výroba polymerů, popřípadě polymerových dispersí podle vynálezu se provádí polymerací příslušných monomerů skupin a) až d), popřípadě e) ve vodném prostředí v přítomnosti radikály tvořících iniciátorů, dispergátorů, emulgátorů, jakož i popřípadě regulátorů a ochranných koloidů. Polymerace se může provádět buď jako dávkovací proces nebo také v podobě přívodního postupu, přičemž v obou případech lze polymerovat také stupňovitě. Přednost je dávana příváděcímu postupu, při kterém se předem uloží část polymerační vsázky, zahřeje se na reakční teplotu a potom se z oddělených přívodů plynule přivádějí na jedné straně monomery v čisté nebo emulgované podobě a iniciátor, jakož i případně na druhé straně koiniciátor a další pomocné polymerační látky. Přívod monomerů se děje s výhodou ve formě vodné emulze. Po ukončení přidávání se polymerace dokončí zahřátím při teplotě případně vyšší o 5 až 10 °C, reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a přidáním zásady ve vodě rozpustné, s výhodou hydroxidu alkalického kovu, se upraví na pH 8 až 9. Polymerační teplota leží mezi asi 20 a 100 °C, s výhodou při 40 až 90 °C. Teplota polymerace se nastaví tak, aby iniciátory, které se zavedou, se dostatečně rychle rozpadly na reakce schopné radikály, jichž je k přeměně zapotřebí. Množství iniciátorů, tvořících radikály, činí asi 0,1 až 1 % hmotnostní, vztaženo na celkové množství zavedených monomerů. Zvláště výhodné jsou anorganické, ve vodě rozpustné peroxidy, z nichž zvláště výhodné jsou peroxydisířany, jako persíran sodný (natrium peroxydisulfát) a persíran draselný

(kaliumperoxydisulfát). Zavedení iniciátorů se s výhodou provádí v kombinaci s redukčními činidly, jako formaldehydnatriumsulfoxylát, siřičitan sodný, hydrogen siřičitan sodný, pyrosiřičitan sodný, dithiosiřičitan sodný, thiosíran sodný a/nebo kyselina askorbová, hydroxylamin nebo hydrazin. Redukční činidlo může být přídavně kombinováno s určitým množstvím soli těžkého kovu, působícím jako akcelerátor, jako se solemi železa, ceru nebo vanadylu. Po dokončení přeměny a pro snížení zbytkových podílů monomerů lze také provést dodatečné přidání přídavných množství iniciátoru, popřípadě kombinovaných systémů.

Průměrná molekulová hmotnost dispergovaného polymeru je vedle teploty skelného přechodu a vedle hustoty zesíťování nejdůležitější molekulární příčinkovou veličinou pro rozhodující vlastnosti technické použitelnosti výrobků, jako například lepivost, adheze, viskosní pružnost, pevnost v tahu.

Nedosáhne-li se žádoucí oblasti molekulové hmotnosti změnou polymerační teploty, popřípadě množství iniciátoru, lze použít přídavných, molekulovou hmotnost regulujících látek, jako je například n-butylmerkaptan, terc.butylmerkaptan, n-dodecylmerkaptan, thioglykol, kyselina thioglykolová a pod. v množství až do asi 2 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství použitých monomerů. S výhodou se přitom zavede terc.dodecylmerkaptan. Přidání regulátoru se provede podle libosti, s výhodou však společně s monomery.

U způsobu polymerace podle vynálezu lze použít aniontové, neiontové nebo kationtové, v emulsní polymeraci obvyklé emulgátory nebo jejich kompatibilní směsi za předpokladu, že jsou jak ve vodné fázi, tak i v monomerní fázi dostatečně rozpustné a nenastanou žádná rušivá vzájemná

působení s monomery a jinými přísadami. Jako iontových emulgátorů se s výhodou použije aniontových tenzidů. Zejména se osvědčily emulgátory, vyrobené ethoxylací nebo sulfatací alkylfenolů o 8 až 10 atomech uhlíku. Odvozují se například od nonylfenolu, isononylphenolu, isooktylphenolu, triisobutylphenolu a triterc.butylphenolu a nesou 3 až 30 jednotek ethylenoxidu. Další příklady pro možné aniontové emulgátory jsou soli alkalických kovů kyselin alkylsulfonových, jako například dodecylsulfonan sodný, kyseliny alkylarylsulfonové, jako například dodecylbenzensulfonát sodný, jakož i ethoxylované a sulfatované vyšší alifatické alkoholy s alkylovým zbytkem o 8 až 25 atomech uhlíku a stupněm ethoxylace od 5 do 50, jako například laurylalkoholethersíran sodný se 3 jednotkami EO.

Jako neiontové emulgátory jsou výhodné produkty přeměny alkylfenolů o 8 až 10 atomech uhlíku se 3 až 30 moly ethylenoxidu. Kromě toho jsou vhodné ethoxylační produkty alkanolu o 10 až 20 atomech uhlíku, jako například laurylalkoholpolyglykoether a produkty přeměny polypropylenglykolu a ethylenoxidu.

Žádaná průměrná velikost částic dispersní fáze se známým způsobem dá řídit typem a množstvím použitých emulgátorů, přičemž polymerové částice se zvětšují tím více, čím menší je použité množství emulgátoru. Vztaheno na množství monomeru se užíje asi 0,2 až 10 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 7 % hmotnostních emulgátoru, přičemž se zvláště dobře osvědčují směsi aniontového, ve schodku zavedeného, a neiontového emulgátoru.

Pro výrobu bezvodých polymerních látek se polymerové disperse suší zahříváním, případně za použití vakua. Zvláště vhodné je sušení rozprašováním, popřípadě lyofilizací.

Polymerní látky podle vynálezu, jakož i látky, zkonstruované pouze z monomerních složek a) až d), zejména v podobě jejich polymerových dispersí, jsou přednostně používány jako přísady k hydraulickým pojivům. Snášejí se dobře s hydraulickými pojivy, jako je například cement, vápno, sádra nebo anhydrid, a jsou proto s výhodou použitelné ve stavebních hmotách, jež mohou obsahovat také ještě jiné anorganické nebo organické složky, jako například písek, štěrk, vyztužovací vlákna. Takové stavební hmoty na bázi hydraulických pojiv, obsahujících takové polymerní látky, které mají zvýšenou ohebnost, popřípadě pružnost i při velmi nízkých teplotách a jsou vhodné například jako stavební hmoty, spárovací hmoty, těsnicí hmoty, opravárenské hmoty, potahové hmoty, hmoty pro ochranu před hlukem, krycí hmoty pro vozovky, stavební lepidla, mezivrstvy nebo vyrovnávací vrstvy.

Polymerní látky a polymerní disperse podle vynálezu, jakož i polymery a jejich disperse na bázi monomerních složek a) až d) se hodí zvláště jako pojiva ve směsích s obsahem cementu. Pro výrobu takových směsí se například započne s příslušným množstvím hydraulických pojiv, například cementu, s výhodou portlandského cementu, a případně se za sucha předem smísí s dalšími přísadami, jako je písek, vlákna plastických hmot a pod. Potom se přidá polymerová disperse, zředěná například roztělovací vodou. Je však také možno začít s polymerními látkami v bezvodém stavu společně s hydraulickými pojivy.

Výhodnost výrobků podle vynálezu záleží mimo jiné v tom, že cyklický, jako komonomerní složka obsažený N-substituovaný imid dikarboxylových, alfa-, beta-monoethylenicky nenasycených kyselin se za silně alkalických podmínek čerstvě vyrobené cementové suspenze hydrolyzuje na pří-

slušný monoamid kyseliny dikarboxylové, což vede k thixotropii stavební, z nich zhotovené hmoty v průběhu jejího zpracování. Obdrží se měkce plastické, dobře zpracovatelné čerstvé směsi, které nemají sklon k usazování a segregaci a mají homogenní rozložení částic plastické hmoty v minerální matici. Není proto nutný přídavek pomocných prostředků pro modifikaci rheologie zejména thixotropii, kterýžto přídavek často vede také k nežádoucím vedlejším jevům, jako je zvýšené přijímání vody, případně za nabobtnání ztvrdlé stavební hmoty.

Vztaženo na množství hydraulického pojiva se s výhodou zavede 10 až 150, zvláště výhodně 50 až 100 % hmotnostních polymerních látek podle vynálezu, počítáno jako pevná pryskyřice. To odpovídá faktoru pojiva s plastickou hmotou v hodnotě 0,1 až 1,5, nejvýhodněji 0,5 až 1,0.

Pojivo obsahující směsi na bázi polymerních látek a polymerních dispersí podle vynálezu jsou bez zápachu a hodí se mimo jiné zejména pro výrobu onebných, trhliny přemostujících povlaků při sanaci například betonu, kde mimo jiné působí jako ochrana proti korozi a jako brzda karbonace, jakož i při sanaci budov, například při utěsnění a konzervování fasád a střech. Dále jsou použitelné pro výrobu stavebních hmot tlumících zvuk, například pro kolejiště, aby se snížil hluk působený kolejovými vozidly.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Ve dvoustěnném, 2,5 litrovém polymerizačním zařízení s míchadlem, zpětným chladičem, přívodem ochranného plynu, teploměrem a oddálenými přípoji pro přítokové nádoby bylo

umístěno 260 g deionisované vody a za průchodu dusíku zahřáto na 80 °C. K tomu bylo za promíchávání přidáno 17,5 g monomerní emulze, připravené předem za proplachování N₂ a sestávající ze:

418,1 g	demineralisované vody
16,5 g	70% vodného roztoku ethoxylovaného a-sulfatovaného nonylfenolu (stupeň EO 4)
27,2 g	ethoxylovaného monylfenolu (stupeň EO 10)
25,7 g	(2,0 % hmotnostních) kyseliny methakrylové (monomer C)
1,6 g	(0,12 % hmotnostních) kyseliny 2-akrylamido-2,2-dimethylethansulfonové (monomer E, Fa Lubrizol)
32,1 g	(2,5 % hmotnostních) N-fenylmaleimidu (monomer B, fa Chemie Linz)
1,6 g	(0,12 % hmotnostních) triethylenglykoldimethylakrylátu (monomer D)
1233,4 g	(95,26 % hmotnostních) 2-ethylhexylakrylátu (monomer A).

Po nastavení konstantní počáteční teploty na 80 °C se po dobu 5 hodin přivádí roztok 6,42 g persíranu sodného v 64 g deionisované vody, jakož i po dobu 3 hodin se z oddělených přívodních nádob přivádí zbytek emulze monomerů. Po dokončení přívodu se v polymeraci pokračuje v průběhu dalších 2 hodin při 80 °C.

Získaná disperze polymeru byla ochlazená na teplotu místnosti a přidáním 10% vodného hydroxidu sodného nastavena na hodnotu pH 8,0. Disperze, prostá sraženiny, měla obsah pevných látek 62,0 % hmotnostních. Další údaje o získané dispersi polymeru jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklady 2 až 5

Analogicky k příkladu 1 byly vyrobeny disperse polymerů, přičemž však bylo užito monomerů uvedených v tabulce 1. Obsah pevných látek, teplota skelného přechodu a dynamická viskozita získaných dispersí polymerů jsou uvedeny v tabulce 2.

Srovnávací příklad VI

Analogicky k příkladu 1 v DE-OS^{32 20 384} byla vyrobena disperse polymeru, jejímž základem bylo následující složení monomerů:

27,0 g	(2,75 % hmotnostních)	methakrylamidu
18,0 g	(1,83 % hmotnostních)	kyseliny 2-akrylamido-2,2-dimethylethansulfonové
900,0 g	(91,61 % hmotnostních)	2-ethylhexylakrylátu
18,0 g	(1,83 % hmotnostních)	kyseliny methakrylové
9,0 g	(0,92 % hmotnostních)	2-hydroxyethylmethakrylátu
1,4 g	(0,14 % hmotnostních)	butandiol-(1,4)-dimethakrylátu.

Vlastnosti dispersí polymerů jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 1

Složení polymerních látek (v % hmotnostních)

Příklad	monomery ^x				
	a	b	c	d	e
1	95,26A	2,5B	2,0C	0,12D	0,12E
2	92,78A	5,0B	2,0C	0,12D	0,1E
3	94,88A	2,5B	2,0C	0,12D	0,5E
4	80,28A	2,5B	2,0C	0,12D	0,1E
	15,00AA				
5	95,38 A	2,5B	2,0C	0,12D	-

^x Použité monomery:

- A 2-ethylhexylakrylát
- AA n-butylakrylát
- B N-fenylmaleimid (Chemie Linz)
- C kyselina methakrylová
- D triethylenglykoldimethakrylát
- E kyselina 2-akrylamido-2,2-dimethylethansulfonová (Lubrizol).

T a b u l k a 2

Vlastnosti dispersí polymerů

příklad	obsah ₁ pevné látky ₁ (% hmot.)	teplota skel- ného přechodu ₂ (°C)	dynamická ₃ viskozita ₃ (mPa.s)
1	62,0	-55	52
2	59,9	-52	54
3	59,5	-54	135
4	62,2	-53	595
5	61,7	-56	58
V1	62,4	-45	248

- 1 zjištěno podle DIN 53 189
- 2 podle T.G. FOX, Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, 1 (1956), 123
- 3 podle DIN 53019, ISO 3219 při 23 °C a 250 s⁻¹.

Vlastnosti polymerních látek

1. Schopnost přijímat vodu u polymerních filmů

Pro průkaz trvanlivosti polymerních látek podle vynálezu podle příkladů 1 až 5 ve srovnání s polymerní látkou podle příkladu VI, zejména v ohledu jejich použití jako konzervující a těsnicí složka u krycích vrstev obsahujících pojivo, pro sanaci betonu a budov zvláště ve venkovním prostředí, byla určena nasákavost disperzních filmů vodou. Velmi vysoká nasákavost vodou znamená špatnou odolnost stavebních hmot proti atmosférickým vlivům.

Průzkum se provedl podle DIN 53495 na polymerových filmech s povrchovou plochou 63 cm² a tloušťkou vrstvy 0,6 mm. Polymerové filmy byly získány z polymerových disperzí, které byly zředěny na 50 % hmotnostních a sušeny v sušicí peci v okolním vzduchu při teplotě 40 °C. Po stanovení jejich hmotnosti byly polymerové filmy uloženy na 24 hodin v deionisované vodě o teplotě 23 °C. Potom byly pečlivým dotýkáním celulosovými utěrkami zbaveny ulpívající vody a byl vypočten příbytek hmotnosti v procentech. Výsledky zkoušek jsou shrnuty v tabulce 3.

2. Pevnost ve stříhu a tažnost stavebních hmot, obsahujících polymerní látky

Posouzení mechanického chování polymerních látek podle vynálezu ve srovnání se známými polymerními látkami jako

součástí stavebních, cement obsahujících hmot pro ohebné krycí vrstvy a jejich trvanlivosti ve vazbě s cementem se provedlo určením pevnosti ve stříhu a tažnosti jak na vzduchu tak i na zkušebních tělesech, uložených ve vodě.

Pro výrobu zkušebních těles bylo 50 g disperze polymeru, zředěné na obsah pevných látek 58 % hmotnostních, za míchání přidáno k 50 g portlandského cementu (PZ 375H, Mannersdorf). Po dvouminutovém míchání při 350 ot/min byla získaná cementová směs o poměru voda/cement (W/Z hodnota) 0,42 a poměru polymer/cement (hodnota P/Z) 0,58 nalita do pravoúhelníkovité formy z plastické hmoty, uhlazena a sušena na vzduchu 24 hodiny. Ohebná zkušební tělesa byla odloupnuta a ponechána na vzduchu další 3 dny. Nato proběhlo dělení zkušebních těles o tloušťce 2 mm, přičemž jedna polovina byla dále ponechána na vzduchu (23 °C) až do 28. dne. Druhá polovina byla až do 28. dne podrobována kombinovanému, ve 12 hodinovém rytmu se měnícím uložení na vzduchu a ve vodě (tvrdost vody: 6° dH). Po 24 hodinovém sušení vzorků, uložených ve vodě, při 23 °C na vzduchu se provedlo zkoumáním obou polovin zkušebních těles uložených odlišným způsobem. Jako měřítko pro pevnost spojení cement-polymerní látka proti dynamickým namáháním byla určena pevnost ve stříhu popřípadě povnost v tahu v závislosti na protažení popřípadě deformaci.

Zkouška byla provedena obchodně dostupným rotačním galvanometrem dešá-deska fy. Physica (UM-MC 20) při 23 °C za užití zkušebních vzorků o průměru 5 mm. Přitom byly zkušební vzorky za použití měřicí soustavy MP 5 PP vystaveny deformačním zatížením, oscilačně vzrůstajícím při konstantním kmitočtu 0,2 Hz. Byla provedena registrace vznikajících pevností ve stříhu proti deformaci a přepočtení na protažení, popřípadě tažnosti, jak jsou známy z DIN 53455. Výsledky zkoušek jsou shrnuty v tabulce 3.

Ze srovnávacích měření je patrna menší nasákavost vodou a tudíž lepší odolnost proti povětrnostním vlivům u polymerních látek podle vynálezu ve srovnání se známými polymerními látkami. Cementové směsi, obsahující polymerní látky podle vynálezu, jeví dále na základě jejich větších pevností ve stříhu a tažnosti, zejména pak také po dlouhodobém, vlivy povětrnosti simulujícím střídavém uložení za vlhka a za sucha, lepší trvanlivost a dlouhodobou pružnost popřípadě dlouhodobou ohebnost ve srovnání s cementovými směsemi, obsahující známé přísady polymerů.

T a b u l k a 3

Vlastnosti polymerních látek a cementů s polymerními látkami

příkl.	příjem vody polymerní látkou (% hmot)	pevnost cementu s přísadou polymeru ve stříhu N ₂ mm uložení střídavé za sucha uložení		tažnost cementu s přísadou polymeru (%) uložení střídavé za sucha uložení	
1	7,7	0,66	0,47	90	117
2	6,9	1,05	0,84	77	107
3	11,0	0,59	0,48	134	180
4	8,8	0,55	0,82	120	213
5	7,8	0,41	0,61	90	123
VI	56,9	0,37	0,27	44	32

Zastupuje:

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Polymerní látky, získatelné polymerací

- a) 70 až 98 % hmotnostních esterů z alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových a alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku, nebo směsi takových esterů,
- b) 0,05 až 15 % hmotnostních N-substituovaných cyklických imidů, alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin dikarboxylových,
- c) 0,05 až 5 % hmotnostních alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových,
- d) 0 až 28 % hmotnostních dalších kopolymerovatelných monomerů,
- e) 0,05 až 1 % hmotnostní olefinicky nenasycených kyselin sulfonových.

2. Polymerní látky podle nároku 1, získatelné polymerací

- a) 85 až 96 % hmotnostních esterů z alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových a alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku, nebo směsi takových esterů,
- b) 0,5 až 7,5 % hmotnostních N-substituovatelných cyklických imidů alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin dikarboxylových,
- c) 0,25 až 2,0 % hmotnostních alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových,
- d) 0 až 13 % hmotnostních dalších kopolymerovatelných monomerů,
- e) 0,25 až 0,75 % hmotnostních olefinicky nenasycených kyselin sulfonových.

3. Vodné disperze polymerů, ve kterých jsou polymerní látky podle nároku 1 nebo 2 dispergovány ve vodném prostředí.

4. Způsob výroby polymerních látek, v y z n a č u j í - c í s e t í m , že se ve vodné emulzi polymeruje

- a) 70 až 98, s výhodou 85 až 96 % hmotnostních esterů z beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových a alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku nebo směsi takových esterů,
- b) 0,05 až 15, s výhodou 0,5 až 7,5 % hmotnostních N-substituovaných imidů alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin dikarboxylových,
- c) 0,05 až 5 % s výhodou 0,25 až 2,0 % hmotnostních alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin dikarboxylových.
- d) 0 až 28, s výhodou 0 až 13 % hmotnostních dalších kopolymerovatelných monomerů,
- e) 0,05 až 1 % hmotnostní, s výhodou 0,25 až 0,75 % hmotnostních olefinicky nenasycených sulfonových kyselin.

5. Použití vodných disperzí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, jako přísada k hydraulickým pojivům.

6. Použití vodných disperzí, jež se obdrží polymerací

- a) 70 až 98 % hmotnostních esterů alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových a alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku, nebo směsi takových esterů,
- b) 0,05 až 15 % hmotnostních N-substituovaných cyklických imidů alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových,

- c) 0,05 až 5 % hmotnostních alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových,
- d) 0 až 28 % hmotnostních dalších kopolymerovatelných monomerů,

jako přísady k hydraulickým pojivům.

7. Hydraulická pojiva s obsahem polymerních látek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4.

8. Hydraulická pojiva s obsahem polymerních látek, získaných polymerací

- a) 70 až 98 % hmotnostních esterů s alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových a alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku, nebo směsí takových esterů,
- b) 0,05 až 15 % hmotnostních N-substituovaných cyklických imidů alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin dikarboxylových,
- c) 0,05 až 5 % hmotnostních alfa,beta-monoethylenicky nenasycených kyselin karboxylových,
- d) 0 až 28 % hmotnostních dalších kopolymerovatelných monomerů.

Zastupuje: