



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81713 (13) C2
(51) МПК (2006)
C08F 2/12
C08F 22/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ДИСПЕРСІЙ

1

(21) a200606519
(22) 13.06.2006
(24) 25.01.2008
(72) ВОЛОШИНЕЦЬ ВЛАДИСЛАВ АНТОНОВИЧ,
UA
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА", UA
(56) UA, 36247, A, 16.04.2001
RU, 2076109, C1, 27.03.1997
RU, 2223280, C1, 10.02.2004
US, 4492780, A, 08.01.1985
US, 5225474, A, 06.07.1993
US, 5556922, A, 17.09.1996
US, 20050196444, A1, 08.09.2005
JP, 11012311, A, 19.01.1999
(57) 1. Спосіб одержання полімерних дисперсій,
що включає взаємодію органічної кислоти з вініло-
вими мономерами в присутності ініціатора та емульгатора,

2

який відрізняється тим, що взаємодія здійснюють при співвідношенні вінілових мономерів та органічної кислоти 87,0-99,0:1,0-13,0мас. %, емульгатор використовують у кількості 0,6-8мас. % по відношенню до вінілових мономерів та органічних кислот, при цьому як органічну кислоту використовують (мет)акрилову або полі(мет)акрилову кислоту, як вінілові мономер використовують метилакрилат, бутилакрилат, метилметакрилат, стирол або їх суміші, як ініціатор використовують персульфат амонію або його суміші з динітрилом азобіс-ізомасляної кислоти або бензоїлпероксидом, як емульгатор - САФ 9-10 або сульфолон, або суміші сульфолону з неолоном.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що додатково вводять основу, яку вибирають з ряду: гідроксид літію, гідроксид натрію, гідроксид калію, водний розчин аміаку, триетаноламін, морфолін.

Винахід відноситься до хімії органічних високомолекулярних сполук, які отримують методом емульсійної полімеризації в присутності емульгатора та ненасиченої кислоти з подальшою обробкою продуктів полімеризації, зокрема дисперсій полімерів та може бути використаний для отримання на основі вінілових полімерів покриттів, плівок, будівельних композицій.

Відомий спосіб отримання полімерних дисперсій шляхом кополімеризації метилакрилату з моно(мет)акрилатами бутандіолу-1,4 [Патент України 36247 А, МПК C08F20/12, C08F16/26, Спосіб отримання акрилових покриттів та плівок, Бюл. №3, 2001]. Але в цьому способі відсутня можливість регулювання в'язкості дисперсій внаслідок відсутності карбоксильних груп у складі кополімерів.

Відомий спосіб отримання полімерних дисперсій, що включає взаємодію органічної кислоти з вініловими мономерами в присутності ініціатора та емульгатора [Патент України 62355 А, МПК C08F2/24, C08F22/02, Спосіб отримання полімерної дисперсії, Бюл. №12, 2003р.].

Але цей спосіб не дозволяє регулювати в широкому інтервалі в'язкість дисперсії, в зв'язку з

обмеженою кількістю карбоксильних груп в складі кополімеру, а велика кількість емульгатора (6мас. % по відношенню до маси вінілових мономерів) спричиняє неоднорідність структури плівок.

В основу винаходу поставлено завдання створити такий спосіб отримання полімерних дисперсій, в якому використання нових реагентів та нове їх співвідношення забезпечило б отримання дисперсії з меншою кількістю емульгатора по відношенню до маси мономерів, та достатньою кількістю карбоксильних груп, що дозволить регулювати в'язкість, структурну однорідність плівок та їх фізико-хімічні та фізико-механічні властивості.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі отримання полімерних дисперсій, що включає взаємодію органічної кислоти з вініловими мономерами в присутності ініціатора та емульгатора, згідно з винаходом, взаємодія здійснюють при співвідношенні вінілових мономерів та органічної кислоти 87,0-99,0мас. % : 1,0-13,0мас. %, емульгатор використовують у кількості 0,6-8мас. % по відношенню до мономерів та органічних кислот, при цьому як органічну кислоту використовують (мет)акрилову або полі(мет)акрилову кислоту, як

(13) C2

(11) 81713

(19) UA

вініловий мономер-метилакрилат, бутилакрилат, метилметакрилат, стирол або їх суміші, як ініціатор використовують персульфат амонію або його суміш з динітрилом азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК) або бензоїлпероксид (БП), як емульгатор використовують САФ 9-10, або сульфенол, або суміш сульфенолу з неолоном.

Це забезпечує введення достатньої кількості карбоксильних груп, що дає можливість регулювання в'язкості дисперсій та структурної однорідності, фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей їх плівок.

Можливо додатково вводити основу, яку вибирають з ряду, що включає гідроксид літію, гідроксид натрію, гідроксид калію, водний розчин аміаку, триетаноламін, морфолін.

Це забезпечує регулювання у широкому інтервалі в'язкості дисперсій та структурної однорідності, фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей плівок.

Для отримання полімерних дисперсій використовували: САФ 9-10 виробництва Ів.-Франківської фірми "Барва"

Сульфенол НП-3 ГОСТ 6247-72

Неолол 9-10 ТУ 38.103625-87

Метилакрилат (МА)- ОСТ 6-01-41-84

Бутилакрилат (БА) - ТУ 6-09-13-585-77

Метилметакрилат (ММА)- ТУ 6-09-08-156-85

Стирол - ТУ 6-09-3999-78

Акрилова кислота (АК)- ТУ 6-09-4131-83

Метакрилова кислота (МАК)- ТУ 6-02-59-89

Гідроксид літію - ТУ 6-09-3767-79

Гідроксид натрію ГОСТ 4328-77

Гідроксид калію - ГОСТ 24363-80

Аміак водний 25% - ГОСТ 3760-79

Триетаноламін - ТУ 6-09-14-1553-78

Морфолін - ТУ - 6-09-649-85

Бензоїлпероксид (БП) - реактив Науково-виробничої фірми "Синбас", осн. речовини 76,2%.

Динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК)- Т. пл. 105-106°C.

Персульфат амонію (ПСА) - ГОСТ 20478-75, мас. частка основної речовини 99,5%.

Емульсійну полімеризацію здійснювали в тригорлому реакторі при перемішуванні та температурі 70-75°C. За необхідності до полімерних дисперсій додавали водні розчини лугів або аміаку або триетаноламіну або морфоліну, що дозволило регулювати в'язкість дисперсій. Відносну в'язкість дисперсії визначали у віскозиметрі ВПЖ-2 при температурі 25°C.

Полімерну дисперсію з відповідним значенням рН середовища виливали на скляну або фторопластову підложку, на якій впродовж 24 годин формувалася плівка при кімнатній температурі.

Для отриманих плівок досліджували водопоглинання на протязі 24 годин [Горловский И.А., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным материалам. - 1990, с.249], визначали міцність на розрив (σ) та відносне видовження (ϵ) на розривній машині TRIA test 2200.

Суть винаходу пояснюється наступними прикладами.

Приклад 1. Готують водну фазу з персульфату амонію (0,25г), емульгатора САФ 9-10 (2,4г, 5,9%), МАК (4,1г, 10,9%), 60мл води в яку порціями вносять МА (34,4г, 89,1%) Температуру процесу підтримують в межах 70-75°C. Після загрузки останніх порцій реакційну масу витримують на протязі 1,5-2 годин при вказаній температурі. Сухий залишок дисперсії $41,0 \pm 1,0\%$, рН=2,2-2,4. Відносна в'язкість $2,43 \pm 0,2$. Міцність плівки $5,61 \cdot 10^6 \pm 2 \cdot 10^6$ Па, еластичність 380-520%. Водопоглинання плівки за 24 години 14%.

Приклад 2. Здійснюють аналогічно прикладу 1, але додатково МАК нейтралізують гідроксидом натрію до рН=7. При витримці у воді 24 години отримана плівка руйнується.

Приклад 3. Здійснюють аналогічно прикладу 1, але використовують суміш мономерів БА (68,3г, 73,4%), ММА (10,8г, 13,6%), МАК (11,5г, 13,0%), а також сульфенол НП-3 (1,08г, 1,1%), ПСА (0,47г) воду (119г). Сухий залишок дисперсії $42 \pm 1,5\%$. рН=2,0-2,4. відносна в'язкість $4,49 \pm 0,2$. Міцність плівки $5,34 \cdot 10^6 \pm 2,8 \cdot 10^5$ Па, еластичність $- 2,2 \cdot 10^2 \pm 0,33 \cdot 10^2\%$.

Приклад 4. Здійснюють аналогічно прикладу 3, але додатково нейтралізують дисперсію морфоліном до рН=7. Відносна в'язкість змінювалася в інтервалі 4,49-15,6. Водопоглинання плівки за 24 години 38-39%. Міцність плівки $3,74 \cdot 10^6 \pm 4,93 \cdot 10^5$ Па, еластичність $- 2,2 \cdot 10^2 \pm 0,33 \cdot 10^2\%$.

Приклад 5. Здійснюють аналогічно прикладу 3, але використовують суміш мономерів БА (17,4 г, 22,3%), МА (52,6г, 73,6%), МАК (3,2г, 4,1%), а також САФ 9-10 (4,93г, 5,9%), ПСА 0,38г, воду 143г. Сухий залишок дисперсії $37,0 \pm 1,0\%$, рН=2,2-2,4, відносна в'язкість $2,53 \pm 0,2$. Міцність плівки $0,76 \cdot 10^6 \pm 2,3 \cdot 10^5$ Па, еластичність $1,03 \cdot 10^3 \pm 0,01 \cdot 10^3\%$, Водопоглинання плівки 110-120% за 24 години.

Приклад 6. Здійснюють аналогічно прикладу 5, але додатково нейтралізують дисперсію гідроксидом калію до рН=7. Відносна в'язкість дисперсії при нейтралізації водним розчином гідроксиду калію (0,37 N) змінюється в межах 2,5-59,9. Водопоглинання плівки за 24 години 60%. Міцність плівки $1,4 \cdot 10^6 \pm 3,8 \cdot 10^5$ Па, еластичність $1,1 \cdot 10^3 \pm 0,18 \cdot 10^3\%$.

Приклад 7. Здійснюють аналогічно прикладу 6, але нейтралізують дисперсію триетаноламіном до рН=7. Відносна в'язкість дисперсії при нейтралізації водним розчином триетаноламіну (0,37 N) змінюється в межах 2,5-15,3. Водопоглинання плівки за 24 години 16%. Міцність плівки $1,42 \cdot 10^6 \pm 2,0 \cdot 10^5$ Па, еластичність $- 1,2 \cdot 10^3 \pm 0,11 \cdot 10^3\%$.

Приклад 8. Здійснюють аналогічно прикладу 6, але додають у дисперсію водний розчин гідроксиду літію до рН=10. Відносна в'язкість дисперсії при нейтралізації водним розчином гідроксиду літію (0,37 N) змінюється в межах 2,53-28,2. Водопоглинання плівки за 24 години $210 \pm 10\%$. Міцність плівки $3,2 \cdot 10^6 \pm 1,0 \cdot 10^6$ Па. Еластичність $- 8,7 \cdot 10^2 \pm 1,8 \cdot 10^2\%$.

Приклад 9. Здійснюють аналогічно прикладу 5, але використовують суміш БА (16,4г, 21,9%), МА (55,6г, 74,3%), МАК (2,8г, 3,7%), САФ 9-10 (4,93г, 6%), ПСА (0,38г), воду (150г), водний розчин аміа-

ку. Сухий залишок дисперсії $35,0 \pm 1,0\%$, $pH=8,7-9,0$, відносна в'язкість $10,5 \pm 1,6$. Міцність плівки $1,22 \cdot 10^5 \pm 3,3 \cdot 10^5$ Па, еластичність – $0,78 \cdot 10^3 \pm 0,25 \cdot 10^3\%$. Водопоглинання плівки 100-180% за 24 години.

Приклад 10. Здійснюють аналогічно прикладу 5, але використовують суміш БА (3,5г, 20,7%), МА (12г, 71,8%), АК (1,2г, 7,5%), а також САФ 9-10 (0,1г, 0,6%), ДАК 0,042г, ПСА 0,072г, вода (25г), гідроксид літію (0,15г). Сухий залишок дисперсії $39,4 \pm 1,0\%$, $pH=6-7$, відносна в'язкість $6,4 \pm 0,3$. Міцність плівки $1,32 \cdot 10^6 \pm 3,67 \cdot 10^5$ Па, еластичність $4,96 \cdot 10^2 \pm 2,09 \cdot 10^2\%$. Водопоглинання плівки 60-80 % за 24 години.

Приклад 11. Здійснюють аналогічно прикладу 5, але використовують суміш мономерів БА (3,19г, 19,6%), МА (10,0г, 61,9%), стирол (2,27г, 13,9%), МАК (0,75г, 4,6%), а також САФ 9-10 (1,00г, 5,8%), ПСА 0,1г воду 25г. Сухий залишок дисперсії $41,2 \pm 1,0\%$, $pH=2,2-2,4$, відносна в'язкість $10,8 \pm 0,3$. Міцність плівки $5,62 \cdot 10^6 \pm 6,78 \cdot 10^5$ Па, еластичність – $2,56 \cdot 10^2 \pm 3,09 \cdot 10^2\%$. Водопоглинання плівки 60-80% за 24 години.

Приклад 12. Здійснюють аналогічно прикладу 5, але використовують суміш мономерів БА (3,7г, 23,7%), МА (11,9г, 75,3%), МАК (0,15г, 1,0%), а також САФ 9-10 1,00г, ПСА 0,1г воду 25г. Сухий залишок дисперсії $42,6 \pm 1,0\%$, $pH=2,2-2,4$, відносна в'язкість $9,4 \pm 0,3$. Міцність плівки $7,65 \cdot 10^5 \pm 6,78 \cdot 10^5$ Па, еластичність – $7,7 \cdot 10^2 \pm 1,9 \cdot 10^2\%$. Водопоглинання плівки 90-120% за 24 години.

Приклад 13. Здійснюють аналогічно прикладу 1 але використовують емульгатор САФ 9-10 у кількості (0,4г, 2,3%). Сухий залишок дисперсії $39,8 \pm 1,0\%$, $pH=2,2-2,4$, відносна в'язкість $2,6 \pm 0,3$. Міцність плівки $7,34 \cdot 10^6 \pm 1,62 \cdot 10^6$ Па, еластичність – $84 \pm 39\%$. Водопоглинання плівки 30-50% за 24 години.

Приклад 14. Здійснюють аналогічно прикладу 1 але використовують МА (9,56г, 92,7%), поліметакрилову кислоту (0,75г, 7,3%), ТЕА (1,68 г) БП (0,05г), вода (13,3г), САФ 9-10 (0,1г, 1,0%). Сухий залишок дисперсії 34%.

Приклад 15. Здійснюють аналогічно прикладу 12 але використовують МА (17,2г, 88,7%), поліакрилову кислоту (0,23г, 1,3%), САФ 9-10 (0,8г, 4,3%), ПСА (0,12г), 25г води. pH водної фази 10. Сухий залишок дисперсії 23%. Відносна в'язкість 1. Водопоглинання плівки за 24 години 40-50%.

Приклад 16. Аналогічний прикладу 15 але використовують МА (17,2г, 89,89%) неонулу (0,8г, 4,6%) сульфонулу (0,15г, 0,8%), МАК (0,11г, 0,6%). Сухий залишок дисперсії 25%. Відносна в'язкість 2. Міцність плівки $4,44 \cdot 10^6$ Па, еластичність 7,4%. Водопоглинання за 24 години 8,5%.

Приклад 17. Здійснюють аналогічно прикладу 12, але використовують суміш мономерів БА (7,4г, 22,8%), МА (23,7г, 72,6%), МАК (1,4г, 5,6%), а також САФ 9-10 (2,80г, 8,0%), ПСА 0,2г воду 50г. Сухий залишок дисперсії $41,0 \pm 1,0\%$, $pH=2,2-2,4$, відносна в'язкість $4,1 \pm 0,1$ (при сухому залишку 20,5%). Міцність плівки $9,54 \cdot 10^5 \pm 6,78 \cdot 10^5$ Па, еластичність – $7,92 \cdot 10^2 \pm 1,88 \cdot 10^2\%$. Водопоглинання плівки 50-60% за 24 години.