

(19)



(10)

LT 4278 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

- (11) Patento numeris: **4278**
- (51) Int. Cl.⁶: **C08L 33/04**
C08L 31/04
C08F 265/04
C08F 263/04
C08F 265/06
- (21) Paraiškos numeris: **97-084**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1997 05 08**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 10 27**
- (45) Patento paskelbimo data: **1998 01 26**
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/US95/12762**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1995 10 04**
- (85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1997 05 08**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **321288, 1994 10 11, US**
- (72) Išradėjas:
James H. Dunawey, US
Pamela K. Hernandez, US
Gregory P. Bidinger, US
- (73) Patento savininkas:
THE B.F. GOODRICH COMPANY, 3935 Embassy Parkway, Akron,
OH 44333-1799, US
- (74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabalienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Daug kietų dalelių turinti kopolimero dispersija ir jos, kaip hermetiko, panaudojimas
- (57) Referatas:

Polimerizacijos dažniausiai vieno arba daugiau akrilato ir/arba vinilaceto monomerų, esant lateksui, būdas duoda daug kietų polimero dalelių turinčias dispersijas, kurių klampumai yra mažesni nei paprastai stebima. Didelį pridėtų monomerų masės % gali sudaryti didelės dalelės, turinčios nesferines formas. Polimerizacijos metu išsilaiko dalis pradinių latekso dalelių, ir šios dalelės padidina kietų medžiagų kiekį bei mažina klampumą, susipakuodamos į plyšius tarp didžiųjų dalelių. Bendras kietų polimerų kiekis gali būti lengvai keičiamas nuo 70 iki 92 arba daugiau masės %, kuris yra didesnis, negu kiekis, gaunamas anksčiau aprašytais vandeninės polimerizacijos metodais. Klampumai, esant dideliame kietų medžiagų kiekiui, pasidaro

LT 4278 B

panašūs į pastų klampumus, bet medžiagos yra dar stabilios laikant ir naudojant, ir dispersija nepavirsta į aglomerizuotą polimerą ir išsiskyrusį vandenį. Dispersijas galima naudoti hermetikų gamyboje, tiek pridėjus, tiek ir ne pridėjus kitų priedų. Tinkamiausias panaudojimas yra sandarinimo mišinys vandens pagrindu, nes dispersijos didelis kietų medžiagų kiekis ir tiksotropija leidžia pagaminti mažo nuodžiūvio hermetiką vandens pagrindu.

Išradimo sritis

Šis išradimas yra susijęs su daug kietų dalelių turinčia polimero dispersija ir akrilato ir/arba vinilacetato monomerų laisvaradikalinėmis polimerizacijomis latekse, susidarant daug kietų dalelių turinčiai (pageidautina daugiau nei 50 masės%, geriausia 70-95 masės%) polimero dalelių dispersijai. Monomerų kompozicija, polimerizuojama esant lateksui, nebūtinai turi būti panaši į monomerų kompoziciją, naudojamą lateksui pagaminti, ir gali būti pasirinkta taip, kad būtų galima modifikuoti išdžiovintų plėvelių, gautų iš šios dispersijos, savybes. Daug kietų dalelių turinčios dispersijos yra ekonomiškai transportavimo ir laikymo požiūriu, o pagaminus jų kompozicijas, skirtas sandarinimui, gaunami mažo modulio, didelio tamprumo ir mažo nuodžiūvio hermetikai.

Išradimo kilmė

Didelio efektyvumo hermetikai ir sandarinantieji mišiniai paprastai gaminami naudojant polimerų sistemas tirpiklių pagrindu, tokias kaip silikoniniai ir poliuretaniniai polimerai, kurie yra rišikliai hermetikų receptūrose. Šios hermetikų receptūros tirpiklių pagrindu paprastai duoda hermetikus, turinčius geras taikymo savybes (tikotropiją ir klampumą), o išdžiūvusioje formoje paprastai turi geras elastomeres savybes ir adheziją, kurių reikalaujama iš didelio efektyvumo hermetikų ir sandarinančiųjų medžiagų. Tačiau pastaraisiais metais, didėjant vyriausybės reguliavimui ir kylant vartotojų erudicijai, hermetikų tirpiklių pagrindu gamintojai susiduria su vis didėjančiu spaudimu sumažinti jų produkto VOC (lakių organinių medžiagų kiekį), t.y. organinio tirpiklio kiekį.

Polimerinių dalelių dispersijos vandenyje buvo plačiai naudojamos hermetikuose vandens pagrindu, tokiuose kaip padengimo ir sandarinimo hermetikai. Mažas jų klampumas, mažas lakių organinių medžiagų kiekis ir patogus jų vartojimas yra palankūs tokių hermetikų naudojimo faktoriai. Tačiau, nepriklausomai nuo dalelių dydžio, kietų dalelių riba sudarė 40-65 % (priklausomai nuo emulgiklio tipo ir kitų sąlygų), ir virš šios ribos sunku pagaminti polimerų dalelių dispersijas. Todėl daug kietų dalelių turintys hermetikai buvo gaminami pridedant užpildų. Šie užpildai hermetiko vartojimo formoje

praskiedžia polimerą, sumažindami jo tamprumą ir padidindami modulį. Polimerinės dalelės, turinčios mažas Tg reikšmes (tokias kaip žemiau 0 °C), kurios yra ypatingai tinkamos hermetikų ir sandariklių receptūroms, kai reikia lankstumo žemoje temperatūroje, yra lipnios.

Vienas daug kietų dalelių duodančios polimerizacijos pavyzdys yra duotas publikuotame Europos patente Nr. 0515719 A1, kuriame aprašytas pats su savimi sukimbantis akrilato kopolimeras, kuris gali būti panaudotas savaime sukimbančioms paviršiaus sluoksnio receptūroms gaminti. Šis akrilato kopolimeras gaminamas, panaudojant kombinuotą suspensinę ir emulsinę polimerizaciją. Nurodomas kietų dalelių kiekis yra 30-70 masės%, o pavyzdžiuose duodamas 65 masės% dalelių kiekis.

Do Ik Lee straipsnyje, atspausdintame Journal of Paint Technology, Vol. 42, No. 550 (1970) pp. 579-587, aptariamas binarinių mišinių sferų susipakavimas.

US patente Nr. 4130523 (Hoy ir Peterson) aprašoma beveik 70 tūrio % kietų dalelių dispersija. Jų latekso pageidautinas dalelių skersmuo yra ne didesnis nei 1,5 mm.

Šios paraiškos objektas yra polimerizacija, vykdoma esant iš anksto pagaminto latekso papildomiems monomerams, tokiu būdu gaunant turintį daug kietų dalelių, mažai klampų, tiksotropinį produktą, ypatingai tinkamą dangoms ir hermetikams.

Išradimo santrauka

Buvo rasta, kad latekso polimero dalelių dispersija, jeigu ją naudoti kaip terpę tolimesnei polimerizacijai, gali duoti daug kietų dalelių (tokių kaip 70-95 masės%) turinčias polimerų dispersijas, kurių klampumas yra mažesnis, lyginant su tradiciniais polimerizacijos metodais gaunamomis dispersijomis. Gautos dispersijos turi bimodalinį arba multimodalinį dalelių dydžio pasiskirstymus, esant dalelių skersmenims nuo maždaug 0,05 iki maždaug 100 μm. Manoma, kad susidaręs platus dalelių dydžių pasiskirstymas ir geras maišymas polimerizacijos metu yra pagrindiniai faktoriai, kurie suteikia galimybę gauti daug kietų dalelių dispersijoje.

Pašalinus sustumiančią jėgą, polimero dalelių dispersija sutirštėja, bet ją galima suskystinti. Susidariusios didelės dalelės (daugiau nei 4 μm) paprastai yra nesferinės; geriausia, kai jos turi vidutinį aspektinį santykį tarp kiekvienos dalelės didžiausio ir mažiausio skersmens bent 1,5.

Trumpas figūrų aprašymas

Fig.1 parodyta akrilato dispersija, pagaminta pagal 1-3 pavyzdžius, esant apie 675x padidinimui. 6 lentelė rodo būdingą pH ir A-K kietų medžiagų masės procentus. Dalelių dydžio pasiskirstymo plotis ir dalelių formos variacijos gerai matomos šiame mikroskopu atliktame tyrime, kuriame tarp dviejų mikroskopo stiklelių suspaudžiamas polimero dispersijos lašas.

Smulkus išradimo aprašymas

Daug kietų dalelių turinčios polimero dispersijos yra gaunamos polimerizuojant monomerus, dalyvaujant lateksui (t.y. naudojant lateksą kaip polimerizacijos terpę). Čia naudojamas terminas "lateksas" reiškia mažų polimero dalelių dispersiją (t.y. vidutinis dalelių skersmuo yra mažesnis nei 2 μm) vandeninėje terpėje. Lateksas tarnauja kaip pirminis mažesnių dalelių šaltinis galutinėje dalelių dispersijoje. Lateksas taip pat tarnauja kaip vandeninė terpė tolimesnei polimerizacijai.

Be to, gali būti naudojami lateksų mišiniai kaip pradinė medžiaga, duodantys dar didesnę lankstumą receptūrai ir galutinės dispersijos savybėms, bei plėvelėms ir sandarinantiems mišiniams, gaunamiems iš dispersijos. Paprastai tokios dispersijos yra tiksotropinės, ypatingai esant daugiau nei 75 masės% kietos medžiagos. Tiksotropija padidina polimero, kaip hermetiko, panaudojimo galimybes, kai medžiaga naudojama esant mažam klampumui ir dideliame šlyties greičiui. Medžiaga gali turėti didelį klampumą ir todėl blogai tekėti (išbėgti), esant mažos šlyties sąlygoms. Tinkamiausi polimerai šiam procesui ir hermetikai apima poil(akrilatą), poli(vinilacetatą) ir kopolimerus arba jų kombinacijas.

Pageidautina, kad monomerai polimerizuojami esant lateksui, būtų pridedami per tam tikrą laiko tarpą, pavyzdžiui, dozuoiant juos į lateksą arba dozuoiant lateksą ir monomerus vienu metu. Tinkamiausi yra vandenyje mažai tirpūs monomerai (t.y. jų tirpumas vandenyje yra mažesnis nei 5 masės%), kad susidarytų disperguoto monomero lašeliai. Polimerizuojant šie lašeliai gali būti paverčiami į polimero daleles. Didelių polimero dalelių, gautų šios polimerizacijos pabaigoje, skersmenys įvairuoja maždaug 2-200 μm ribose. Pageidautina, kad kietų medžiagų kiekis polimero dalelių dispersijoje būtų

bent 50, 60, 65, 75, 77 arba 80 masės%. Pageidautinos ribos yra nuo 70 iki 95 masės%, arba nuo 75 iki 85, 88, 90 arba 92 masės% nuo dispersijos svorio.

Monomero pridėjimo į iš anksto paruoštą lateksą metodika gali būti realizuota bet kokiam lateksui akrilato arba vinilacetato pagrindu. Dispersijos klampumas paprastai bus mažesnis nei panašių dispersijų, pagamintų pagal kitokias emulsinės ir suspensinės polimerizacijos sekas. Jeigu pradinis lateksas turi nuo 40 iki 68 % kietų medžiagų, gauta polimero dalelių dispersija gali turėti daugiau nei 70 masės%, arba geriau 75-92 masės% kietų medžiagų.

Pradiniai lateksai, turintys nuo 40 iki 68 masės% kietų medžiagų, skiriasi nuo standartinių emulsinių polimerizuotų lateksų, nes jie dažniausiai yra bimodaliniai arba multimodaliniai. Taip yra todėl, nes yra žinoma, kad platus dalelių dydžių pasiskirstymas arba multimodalinis pasiskirstymas turi mažesnius klampumus, esant didesniems kietų medžiagų kiekiams. Daug kietų medžiagų turintys pradiniai lateksai gali būti lengvai gaunami, pastumiant vienos arba daugiau modų skersmenį arba didinant arba mažinant vienokio arba kitokio skersmens dalelių kiekį. Plataus arba multimodalinio dalelių pasiskirstymo gavimo technologija aprašyta publikuotame Europos patente Nr. 0515719 A1 ir US patente Nr. 4130523, kurie jau minėti šios paraiškos pagrindimo skyrelyje ir yra įtraukti į literatūros šaltinius. Apžvalginis straipsnis, kurio pavadinimas "Concentrated Colloidal Dispersions", Faraday Discussions of the Chemical Society, No.76, atspausdintas Royal Society of Chemistry, London 1983, taip pat įtrauktas į literatūros šaltinius, irgi aprašo įvairius daug kietų medžiagų turinčių lateksų gavimo būdus.

Prekybiniai daug kietų dalelių turintys lateksai yra: lateksas su prekės pavadinimu RohplexTM 2620, gaunamas iš Rohm and Haas, turi 62 masės% kietų medžiagų ir yra akrilato lateksas; lateksas, pavadintas CarbobondTM XPD 2254, gaunamas iš The BFGoodrich Company, Brecksville, Ohio, kuris buvo naudotas 1-4 pavyzdžiuose, turi apie 67 % kietų medžiagų; ir lateksas su prekės pavadinimu Acronal V275TM, gaunamas iš BASF, turi 65 masės% kietų medžiagų. Acronal V275TM skiriasi nuo kitų dviejų lateksų, nes jis turi kelis masės% akrilonitrilo, įterpto į polimerą.

Polimerizacijos, esant lateksui, metu iš pradžių stebimos naujos mažos dalelės (jų skersmuo mažesnis nei 0,5 μm , o kartais mažesnis nei 0,10 μm). Esant tam tikram kietų

medžiagų kiekiui (priklausomai nuo daugelio faktorių, tokių kaip emulgikliai, latekso monomerai ir monomerai, pridėti polimerizacijos metu), pasirodo, kad santykinis naujų mažų dalelių skaičius sumažėja (tikriausiai dėl aglomerizacijos) ir stebimas didesnis skaičius didesnių dalelių (didesnių nei 2 μm skersmens). Atrodo, kad mažų dalelių aglomerizacija į didesnes daleles vyksta kontroliuojamu būdu, nesusidarant koaguliui (ko galima laukti tipiškoje polimero dispersijoje vandenyje, kai vyksta aglomerizacija). Nors aukščiau minėtos dalelės stebimos dažnai, polimerizacijos metodas nereikalauja jų buvimo. 1 ir 2 pavyzdžiuose didesnių dalelių skersmuo yra 2-4 μm , tuo tarpu paskesniuose pavyzdžiuose dalelės yra ir 2-4 ir 8-30 μm skersmens. Taigi, 1 ir 2 pavyzdžiuose parodytos bimodalinis pasiskirstymas, o 3 ir 4 pavyzdžiuose - trimodalinis dalelių skersmenų pasiskirstymas.

Šios daug kietų medžiagų turinčios polimerų dispersijos yra ypatingai naudingos hermetikams, ypatingai sandarinimo tipo hermetikams vandens pagrindu. Vandens išgaravimas iš įprastų nedaug kietų medžiagų turinčių sandarinančių mišinių kietėjimo metu sukelia didelį nepageidaujamą nuodžiūvį. Sandarinančių medžiagų vandens pagrindu nuodžiūvis duoda liekamuosius įtempimus ir deformacijas, kurios gali sukelti hermetiko atitrūkimą nuo vieno arba daugiau rišamųjų paviršių. Mažinant santykinį vandens kiekį sandarinimo receptūrose, galima sumažinti maksimalų vandens praradimą ir maksimalų nuodžiūvį. Jeigu sandarinimo receptūros pradinė medžiaga yra daug kietų medžiagų turinti polimero dispersija, galutiniame sandarinančiame mišinyje galima gauti dar didesnę kietų medžiagų kiekį, pridėnant nelakių užpildų. Kitu atveju, sandarinimo receptūrose gali būti pasiekiamas vienodas kietų medžiagų kiekis, esant mažiau užpildų. Tai paprastai duoda sandarinančią receptūrą, turinčią didesnę tamprumą, mažesnę modulį ir padidintą adheziją prie pagrindo.

Sandarinančiojo mišinio klampumas didėja, pridėjus tam tikrų kietų medžiagų į mažai kietų medžiagų turinčias polimero dispersijas. Pridėjus didelį kiekį tam tikrų kietų medžiagų į sandarinančias receptūras vandens pagrindu, labai padidinamas modulis ir sumažinamas bendras išsitempimas iki sukiėtėjusios sandarinančio junginio kompozicijos sutrūkimo, ir tai sumažina sandarinančios medžiagos efektyvumą.

Šių dispersijų klampumai taip pat kinta priklausomai nuo kietų medžiagų kiekio, bet jie paprastai yra mažesni nei klampumai medžiagų, pagamintų kitokiais vandeninės

polimerizacijos būdais. 75 masės% arba didesnio kietų medžiagų kiekio dispersijos atveju pageidautina, kad klampumas būtų mažesnis nei 30000 cps (centipuazų) 24 °C temperatūroje, matuojant kūginiu ir plokšteliniu viskozimetru, esant 20 aps/min. Dar geriau, kad klampumas būtų mažesnis nei 20000 cps. Kai yra 70-80 masės% kietų medžiagų, pageidautina, kad klampumas būtų mažesnis nei 10000 cps, esant toms pačioms matavimo sąlygoms.

Tinkamiausi polimerai lateksui ir/arba polimerizacijai, esant lateksui, yra vienas arba daugiau alkilakrilatų, turinčių 4-16, arba geriau 4-12 anglies atomų, tokie kaip etil-, butil- ir etilheksilakrilatas ir/arba vinilacetatas. Alkilakrilatai apima ir alkil(alkil)akrilatus, nors pastarieji linkę turėti didesnes stiklėjimo temperatūras. Pageidautina, kad bet kurios arba abiejų polimero latekso dalelių polimerai arba didesnės polimero dalelės turėtų bent 50, 70, 75, 80 arba 90 masės% jų pasikartojančių vienetų, susidariusių iš alkilakrilatų arba vinilacetato, o dar geriau tik iš alkilakrilatų. Tokie akrilatai gaunami, esterinant vieną arba daugiau (alkil)akrilo rūgščių, tokių kaip metakrilo rūgštis, vienu arba daugiau alkilo alkoholių, turinčių 1-12 anglies atomų. Taip pat pageidautina, kad pagrindinis polimeras, kaip nusakyta aukščiau (t.y. jo bent 70, 80 arba 90 masės%), būtų iš esmės nekristalinis polimeras (pvz., elastomerinis arba besielgiantis kaip elastomerinis 20 °C temperatūroje), turintis T_g 0 °C arba mažesnę, geriausia -20 °C arba mažesnę. Tokio tipo polimerai, jei tinkamai džiovinami, gali turėti apie 200 procentų arba didesnę grįžtamąją išsitempimą, ir todėl vadinami elastomerais.

Kiti monomerai, kurie gali būti naudojami, apima nesočius etileninius monomerus. Tokiais monomerais yra monomerai, turintys 3-16 anglies atomų, kuriuose gali būti vienas arba daugiau O, N, Cl ir/arba F heteroatomų. Tokie monomerai apima konjuguotus dienus (geriausia turinčius 4-8 anglies atomus); kitus monomerus, turinčius karboksi- arba esterines grupes, tokius kaip di-n-butilmaleatas, akrilo rūgštis, maleino anhidridas, izobutylitakonatas, akrilonitrilas, (alkil)akrilonitrilai, akrilamidai ir jų dariniai; alfa-metilstirenstirenas, vinilchloridas, vinilidenchloridas, vinilpropionatas ir kiti vinilacetato eilės aukštesnieji esteriai, turintys 4-30 anglies atomų. Gali būti naudojami galintys susisiūti daugiafunkciniai monomerai, tokie kaip diakrilatai arba divinilbenzenas. Kiti monomerai taip pat apima funkcinės grupės turinčius akrilatus, kuriuose yra 4-16 anglies atomų, tokius kaip akrilatai, turintys erdviškai prieinamas C=C dvigubas jungtis arba

erdviškai prieinamus epoksi-žiedus. Esant reikalui, aukščiau išvardinti monomerai gali būti latekse, naudojamame kaip polimerizacijos terpė. Pageidautina, kad šie monomerai būtų kaip papildomas kiekis prie akrilatų ir vinilacetato (t.y. 100 % - akrilatų ir/arba vinilacetato masės%).

Pageidautina, kad monomeruose, naudojamuose didesnių dalelių sudarymui, būtų 10 masės % arba mažiau, geriau 7 masės% arba mažiau, labai gerai tirpių vandenyje monomerų (t.y. tokių, kurių tirpumas vandenyje yra 5 arba 10 masės% arba didesnis). Santykinai gerai vandenyje tirpių monomerų pavyzdžiais yra olefininės monorūgštys, turinčios 3-10 anglies atomų, akrilo rūgštis, olefininės dikarboksirūgštys, turinčios 4-12 anglies atomų, ir akrilonitrilai, turintys 3-10 anglies atomų.

Pageidautina latekso terpė yra vanduo arba jo mišiniai, kuriuose yra didelis vandens kiekis (t.y. 70, 80, 90 arba daugiau masės%). Tokiuose mišiniuose gali būti naudojami tirpikliai, kaip alkoholiai, glikoliai, alkilchloridai ir t.t.

Emulgikliai (šis terminas apima ir paviršiaus aktyviąsias medžiagas), naudojami latekse arba latekso polimerizacijoje, yra komerciniai anijoniniai emulgikliai, paprastai naudojami emulsinėje polimerizacijoje, tokie kaip alkilsulfonatai arba polisulfonatai, olefininiai arba poliolefininiai sulfonatai arba polisulfonatai ir karboksilatai arba polikarboksilatai, pagaminti iš alkilų, olefinų arba poliolefinų. Gali būti naudojami ir kiti emulgikliai, tokie kaip nejoniniai arba katijoniniai emulgikliai, o taip pat ir anijoninių ir nejoninių emulgiklių mišiniai. Taip pat gali būti naudojami polimeriniai emulgikliai, susidarę reakcijos metu arba pridėti atskirai. Pageidautina naudoti mažesnius kiekius nejoninių arba katijoninių emulgiklių, tokius kaip mažiau nei 50 masės%, 30 masės% arba 10 masės%, imant nuo bendro emulgiklio svorio, bet kuriuo metu polimerinių dalelių dispersijoje. Pageidautina, kad emulgiklių būtų mažiau nei 10 masės%, o dar geriau - mažiau nei 1 arba 2 masės%, imant nuo galutinio polimerų dalelių dispersijos svorio.

Emulsinei, dispersinei arba suspensinei polimerizacijai gali būti naudojami bet kokie įprasti grandinės perdavimo agentai. Šie priedai veikia mažindami polimero išsišakojimą ir molekulinę masę ir tarnauja apsaugai nuo makromolekulinio gelio susidarymo polimerizacijos metu.

Pageidautina, kad latekso, naudojamo kaip terpė papildomų monomerų polimerizacijai, pH būtų apie 1-11, geriau 3-9, o dar geriau 5-7. Geriausia pH sureguliuoti šarminių metalų hidroksidais, pasirinktais iš Na, Ca, K ir Li arba amonio hidroksidų, arba aminais, turinčiais iki 3 pakaitų, kiekvienas iš šių pakaitų gali turėti iki 15 anglies atomų. Tinkamiausias yra amonio hidroksidas.

Emulsijos dydžio polimero dalelių ir/arba didesnių polimero dalelių polimerizacijos iniciatoriais gali būti bet kokie šioje srityje žinomi iniciatoriai. Polimerizacijos iniciatoriai gali būti bet kokie šioje srityje žinomi iniciatoriai, skirti laisvaradikalinei polimerizacijai organiniuose tirpikliuose, bloke arba vandeninėje terpėje, tokiai kaip emulsinė arba suspensinė polimerizacija. Tinkamiausi iniciatoriai apima alyvoje tirpius azo- ir peroksigalinius iniciatorius, paprastai naudojamus polimerizacijai organinių tirpiklių tirpaluose, tokius, kaip (bet jais neapsiribojama) 2,2'-azobisisobutironitrilas, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilas), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilas), di(2-etilheksil)peroksidikarbonatas, tret-amilperoksineodekanoatas, heksilenglikolperoksineoheptanoatas. Sėkmingai taip pat gali būti naudojami vandenyje tirpūs galiniai iniciatoriai, paprastai naudojami emulsinėje polimerizacijoje, tokie kaip (bet jais neapsiribojama) amonio persulfatas. Taip pat sėkmingai gali būti naudojami redoks-iniciatoriai, tokie kaip (bet jais neapsiribojama) tret-butilhidroperoksidas arba kumeno hidroperoksidas su natrio formaldehido sulfoksilatu arba natrio bisulfitu arba kalio metabisulfitu. Taip pat sėkmingai gali būti naudojami alyvoje tirpūs redoks-iniciatoriai, tokie kaip benzoilperoksidas su N,N-dimetiltoluidinu.

Pageidautina, kad polimero dalelių dispersijoje būtų dvi arba daugiau disperguoto polimero dalelių grupių, susidarant plačiam dalelių dydžių pasiskirstymui. Viena grupė yra polimero dalelės, turinčio svorinį vidutinį skersmenį nuo apie 0,05 μm iki 0,7 μm , o geriau - nuo 0,08 iki 0,6 μm . Pageidautina, kad kita grupė turėtų nuo 0,7 iki 4 μm , o geriau - nuo 1,0 iki 3,5 arba 4 μm daleles. Dalelės tarp 0,05 ir 0,7 μm ir kai kurios dalelės tarp 0,7 ir 4 μm pirmiausia bus gaunamos iš latekso, ir pageidautina, kad jų kiekis būtų nuo 2 iki 20 masės%, geriau nuo bent 10 iki 20 masės%, imant nuo bendro polimero dalelių kiekio. Galutinėje polimero dalelių dispersijoje šios dalelės iš latekso bus (tikriausiai jų skaičius bus mažesnis) kaip viena arba daugiau modų dalelių dydžių pasiskirstyme. Pageidautina, kad šios modos dalelių dydžių pasiskirstyme turėtų nuo 0,05 iki 0,6 arba 0,7 μm ir nuo 0,7

iki 4 μm , o geriau nuo 0,1 iki 0,5 ir 1,0 iki 3,5 μm ir visų geriausia apie 0,3 ir 2,0 μm skersmenis. Tokiu būdu bent viena moda bus mažesnė nei 1 μm ir bent viena moda bus didesnė nei 1 μm . Kita esančių dalelių grupė turės skersmenis, didesnius nei nuo 4 μm iki 100 arba 200 μm . Kadangi šios didelės dalelės (kurių skersmuo didesnis nei 4 μm), kaip buvo nustatyta vėliau, yra nesferinės, čia duotos skersmenų reikšmės yra išskaičiuoti skersmenys, gauti iš dalelių dydžių matavimų, panaudojant dinaminį šviesos sklaidos metodą. Geriausia, kad tokios dalelės duotų dalelių dydžių pasiskirstymą nuo 4 iki 100 μm , o geriausia - nuo 6 iki 40 μm . Kiekvienas iš šių dalelių dydžio intervalų turės vidutinį svorinį dalelių dydį. Pageidautina, kad polimero didžiųjų dalelių (didesnių nei 4 μm) svorinis vidutinis dalelių dydis būtų nuo 5 iki 30 kartų didesnis nei polimero mažųjų (4 μm arba mažiau) svorinis vidutinis dalelių dydis. Pageidautina, kad daug kietų dalelių turinčioje polimero dispersijoje bent 5, 10, 15, 60 arba 70 masės%, imant nuo bendro polimero kiekio, sudarytų šios didžiosios dalelės, turinčios bent 4 μm , geriausia 4-100 μm , skersmenis. Pageidautina, kad bent 70, 80 arba 90 masės% šių dalelių dispersijoje patektų į bendrą nurodytą mažųjų ir didžiųjų dalelių dydžių intervalą.

Dalelių dydžių pasiskirstymas, randamas polimero dispersijoje, yra skirtingas negu normalus dalelių dydžių pasiskirstymas, gaunamas emulsinėje arba suspensinėje polimerizacijoje. Konkrečiau, bimodalinėje ir multimodalinėje dispersijoje galima turėti bent 30, 35 arba 50 masės% dalelių, kurių vidutinis skersmuo yra didesnis nei 1 μm , o geriau tarp 1 ir 4 μm , esant aukščiau aprašytam dideliame kietų medžiagų kiekiui. Pageidautinas multimodalinis pasiskirstymas yra nuo 5 iki 30 masės% dalelių, kurių skersmenys yra tarp 0,05 ir 0,7 μm ; nuo 20 iki 70 masės% dalelių, kurių skersmenys yra nuo 0,7 iki 4 μm ; ir nuo 5 iki 75 masės%, o geriau nuo 30 iki 75 masės% dalelių, kurių skersmenys yra nuo 4 iki 100 μm .

Čia nurodyti dalelių skersmenys yra tokie, kurie nustatomi iš šviesos sklaidos matavimų. Jie gerai koreliuojasi su skersmenimis, gautais difuzijos ir sedimentacijos, bei kolonėlių chromatografijos metodais, arba tiriant elektroniniu mikroskopu. Kai nurodomi vidutiniai dydžiai neminint bazės, pirmenybė teikiama svoriniams vidutiniams dydžiams. Dalelių pasiskirstymo moda naudojama apibrėžti jų kiekio maksimumui. Kai nusakoma dalelių moda, tai reiškia, kad moda yra dominuojantis skersmuo, esantis dalelių dydžių pasiskirstymo maksimume.

Gavimo būdas pagal šį išradimą yra polimero dalelių stabilios dispersijos gavimas, polimerizuojant nesočius monomerus iš anksto paruoštame latekse. Papildomas monomeras pridedamas arba į polimerizacijos mišinį, imant reikiamą dozę, arba pridedamas porcijomis per tam tikrą laiką. Pagal šį būdą pagrindinė pridėtų monomerų dalis galų gale paverčiama didelėmis polimero dalelėmis (tokiomis kaip nuo 2, 4 arba 6 μm iki 200 μm). Pageidautina, kad per tam tikrą laiką (pvz., polimerizacijos metu) būtų pridedama laisvų radikalų iniciatoriaus, arba pasirinkti laisvų radikalų iniciatorius tokius, kurie generuotų efektyvų laisvų radikalų kiekį per visą polimerizacijos eigą.

Pageidautina monomerus dėti per tam tikrą laiką (dozuojant), tokį kaip nuo maždaug 0,5 val. iki 24 val., geriau - nuo 1 iki 10 val., o visų geriausia - nuo 1,5 iki 6 val. Taip pat pageidautina pasirinkti iniciatorių ir polimerizacijos temperatūrą taip, kad monomerai būtų lengvai paverčiami polimerų dalelėmis per tokį laiką, per kurį sudedami monomerai. Tokiu būdu sumažinamas iki minimumo nesupolimerintų monomerų kiekis polimero dispersijoje, o taip pat reikia ir mažesnio reakcijos indo polimerizacijai atlikti, kai monomeras dedamas porcijomis arba nepertraukiamai, ir monomerų polimerizacija vykdoma nepertraukiamai.

Kai kurios iš pradinio latekso polimero dalelių gali būti prarandamos dėl aglomeracijos arba koaguliacijos šio proceso metu. Tačiau, didelis skaičius mažesniųjų latekso dalelių, pvz., 4 μm arba mažesnių, šio proceso metu išlieka. Dalinai priskiriamas bent dviejų, iš esmės skirtingų skersmenų modų buvimas dalelių dydžių pasiskirstyme vienoje polimero dalelių dispersijoje, pasiekiant kietų medžiagų kiekį daugiau nei 70 masės% tokių skysčių arba pastų formoje. Dauguma dalelių, turinčių didesnę nei 4 μm skersmenį, susidariusių šiame procese, yra nesferinės formos dėl jų susidarymo būdo. Pageidautina, kad dalelių, kurios yra didesnės nei 4 μm skersmens, vidutinis aspektinis santykis būtų virš 1,5, geriau - virš 2. Vidutinis aspektinis santykis yra grupės dalelių dalmenų, gautų dalinant kiekvienos dalelės didžiausią skersmenį iš mažiausio skersmens, vidurkis. Šios reikšmės paprastai nustatomos tiriant dalelių fotografijas, gautas elektroniniu mikroskopu.

Pageidautina, kad lateksas, naudojamas kaip pirminis polimerizacijos terpės šaltinis, būtų gautas daugiausia iš vieno arba daugiau alkilakrilato ir/arba vinilacetato monomerų. Latekse taip pat gali būti ir kiti anksčiau aprašyti polimerizacijoje naudojami

monomerai polimerų arba kopolimerų formoje. Pageidautina, kad latekso polimerai turėtų bent 50, 70, 80 arba 90 masės% jų pasikartojančių vienetų, sudarytų iš alkilakrilatų ir/arba vinilacetato, o geriau - iš alkilakrilatų, turinčių 4-16 anglies atomų. Pageidautina, kad lateksas būtų anijoniškai stabilizuotas lateksas. Tai reiškia, kad lateksas yra pirmiausia stabilizuotas anijoniniais emulgikliais (šis terminas apima ir paviršiaus aktyviasias medžiagas). Pageidautina, kad latekso polimeruose būtų bent 0,05 masės% pasikartojančių vienetų iš nesočiųjų mono- arba dikarboksirūgščių monomerų, o dar geriau - nuo 0,1 arba 0,5 iki 10 arba 20 masės%. Nesočiųjų karboksirūgščių monomerai apima tokius monomeras, kurie turi iki 12 anglies atomų. Tokie monomerai yra akrilo rūgštis, metakrilo rūgštis, itakono rūgštis, maleino rūgštis ir pan. Pageidautina, kad latekso terpėje būtų nuo 20 iki 70 masės% kietų medžiagų, geriau nuo 50 iki 68 masės% kietų medžiagų. Terminas "kietos medžiagos" šiame aprašyme reiškia komponentus, kurie lengvai neišgaruoja vienos valandos bėgyje 105 °C temperatūroje.

Geriausia, bet nebūtina, turėti du arba daugiau maišiklių reakcijos inde. Pageidautina, kad reakcijos indo maišiklis būtų toks, kuris galėtų kruopščiai maišyti ir homogenizuoti labai klampias, labai tiksotropines medžiagas, kaip pavyzdžiui, toks, koks parodytas pavyzdžiuose. Pageidautina pakankama šlytis, kad būtų palaikoma tiksotropinė medžiaga susmulkintoje (skystoje) būsenoje. Nesferinės dalelės, turinčios didesnę nei 4 μm skersmenį, paprastai susidaro esant didesniems kietų medžiagų kiekiams, kur yra didesnės šlyties sąlygos. Tokiu būdu laikoma, kad yra ryšys tarp maišymo sąlygų ir dalelių morfologijos. Pageidautina, kad maišiklis būtų sukonstruotas taip, kad jis būtų glaudžiamame kontakte su reaktoriaus sienelėmis ir kruopščiai maišytų medžiagas reaktoriaus viduje. Pageidautina naudoti inkaro tipo maišymo plokštę.

Esant reikalui, nepridedama papildomų emulgiklių su papildomais monomerais. Manoma, kad kai kurie emulgikliai iš latekso desorbuojasi nuo mažųjų dalelių ir adsorbuojasi ant monomero lašelių ir didžiųjų polimero dalelių. Laikoma, kad turi būti pakankamai emulgiklio, kad būtų stabilizuojamos dalelės ir išvengiama katastrofinės koaguliacijos. Taigi, jei latekse nėra pakankamai emulgiklio, galima pridėti papildomą emulgiklį monomero pridėjimo metu arba po jo, arba prieš pridedant monomeras.

Dalelių dispersijai charakterizuoti buvo naudotas terminas "tikotropinė". Tiksotropinė dispersija reiškia dispersiją, kurios išmatuotas klampumas sumažėja nuo 5 iki

1000 kartų, kai viskozimetro, naudoto klampumui matuoti, šlyties greitis (aps/min.) padidinamas nuo 1 iki 100 aps/min, geriau, kai klampumas šiame procese kinta nuo 10 iki 800 kartų, o dar geriau - nuo 15 iki 200. Klampumai matuoti Brookfield kūginiu ir plokšteliniu viskozimetru, DVII modelis, 25 °C temperatūroje.

Pageidautina, kad monomerų polimerizavimo latekse temperatūra būtų nuo 20 arba 40 iki 110 °C, geriau - nuo 50 iki 100 °C, o visų geriausia - nuo 65 iki 95 °C.

Iš aukščiau minėtų dispersijų gali būti gaminamos mažą nuodžiūvį turinčios receptūros, ypatingai mažą lakių organinių medžiagų kiekį turinčios arba visai neturinčios lakių organinių medžiagų receptūros vandens pagrindu. Sandarinimo receptūrose gali būti neorganiniai užpildai, tokie kaip kreida, talkas, titano dioksidas (gaunamas daugelyje formų kaip baltas pigmentas), cinko oksidas ir kaolino moliai. Tokių užpildų gali būti iki 70 masės%, skaičiuojant nuo kietų medžiagų kiekio. Sandarinimo receptūrose gali būti įvairūs plastifikatoriai, tokie kaip mažos molekulinės masės (t.y. mažesnės nei 10000, 20000 arba 30000 vidutinės molekulinės masės) polimerai arba oligomerai, kurie yra suderinami su vienu arba daugiau polimero dispersijos polimerų. Jie suminkština polimero kompozicijas. Sandarinimo receptūrose gali būti biocidų (tokių kaip fungicidai ir medžiagos nuo pelėsių), UV stabilizatorių, antioksidantų, adhezijos promotorių, klampumo modifikatorių (kurie didina arba mažina klampumą), sujungimo agentų ir susiuvimo agentų. Pageidautina, kad sandarinimo kompozicijoje bent 60, 70, 80 arba 90 masės% kietų medžiagų būtų dispersijos polimero dalelės. (Atkreipkite dėmesį, kad čia minimos kietos medžiagos yra 105 °C temperatūroje per 1 valandą neišgaruojantys komponentai). Pageidautina, kad iš sandarinimo mišinio išlėktų mažiau nei 25 arba 30, geriau mažiau nei 20 arba 15 masės% lakių medžiagų (organinių medžiagų ir vandens), džiovinant 105 °C temperatūroje 1 valandą. Pageidautina, kad sandarinimo mišinys turėtų ekstruduojamumą pagal ASTM D2452, esant 20 psi (0,137 MPa) slėgiui ir 0,104" (2,64 mm) antgaliui, mažesnę nei 400 sekundžių 25 °C temperatūroje, geriau nuo 10 iki 400 sekundžių ir visų geriausia - nuo 20 iki 100 arba 200 sekundžių. Polimero dispersijoje gali būti polimerai, turintys 2 arba daugiau atskirų Tg reikšmių. Žemos Tg reikšmės yra pageidautinos dėl lankstumo žemoje temperatūroje, tačiau sandarinimo mišiniai gali būti lipnūs aukštesnėse temperatūrose. Pasirenkant atitinkamus monomeras lateksui ir polimerizacijai, gali būti dviejų arba daugiau fazių atskiri polimerai sandarinimo mišinyje,

duodantys dvi Tg reikšmes, ir ta pati receptūra duos lankstumą žemoje temperatūroje ir mažą lipnumą.

PAVYZDŽIAI

1, 2, 3 ir 4 pavyzdžiai rodo, kaip pagaminamos šio išradimo dispersijos, turinčios 72, 79, 80 ir 87 % kietų medžiagų.

Metodika:

Pagaminamas 50:50 dejonizuoto vandens ir koncentruoto amonio hidroksido (29-30 masės%) tirpalas ir, intensyviai maišant, lašinamas į karboksilintą lateksą, kad latekso pH pasidarytų apie 6,0. Tada dalinai neutralizuotas lateksas supilamas į reaktorių ir maišomas azoto atmosferoje, esant 100 aps/min. Tipiškame laboratoriniame gamybos būde reaktoriumi naudotas 4 litrų talpos polimerinis katilas su dvigubomis sienelėmis. Maišymui naudotas mažo greičio, didelio momento, elektros srove varomas maišiklis, turintis inkaro tipo plokštę. Temperatūra kontroliuojama naudojant išorinę šildymo/šaldymo vonią, kuri varo vandens/glikolio mišinį per polimerinio katilo dvigubų sienelių tarpą. Lateksas šildomas iki 75 °C, ir per 1,5 val. supilamas laurilmerkaptano tirpalas, t-amilperoksineodekanoatas, etilakrilatas ir butilakrilatas. Šio supylimo metu vonios temperatūra palaikoma 75-85 °C ribose. Praėjus 15 minučių po supylimo, pridedama t-butilhidroperoksido (1,43 g) ir pradedama šaldyti. t-Butilhidroksiperoksidas buvo pirmoji red-oks akceptoriaus sistemos dalis, naudojama nsureagavusio laisvo monomero kiekiui sumažinti iki reikiamo kiekio. Kai mišinio temperatūra pasiekė 50 °C, supilamas 33,3 masės% natrio formaldehido sulfoksilato, dejonizuoto vandens ir 33,3 masės% anijoninės paviršiaus aktyviosios medžiagos tirpalas. Natrio formaldehido sulfoksilatas katalizuoja t-butilhidroperoksida, priverčiant jį sudaryti laisvus radikalus turinčias formas, kurios reaguoja su likusiu laisvu monomeru. Mišinys maišomas dar 1 val. 50 °C temperatūroje, ir per šį laiką sureaguoja (sunaudojamas) likęs monomeras, o po to atšaldomas iki kambario temperatūros ir išimamas iš reaktoriaus. Gautas polimeras buvo labai tiksotropinis. Dalelių dydžių pasiskirstymas buvo multimodalinis.

Pradinio latekso terpė 1, 2, 3 ir 4 pavyzdžiuose yra karboksilintas akrilo lateksas, turintis apie 66 masės% kietų medžiagų, pH apie 2 ir apie 200 cps klampumą. Jį galima

nusipirkti iš BFGoodrich Company, kurio prekės pavadinimas yra Carbobond™ XPD 2254.

Nepertraukiamoje polimerizacijoje anksčiau gauto polimero tam tikras kiekis dedamas į reaktorių ir pašildomas iki reikiamos temperatūros po azoto sluoksniu. Tada ir monomero tirpalas, ir lateksas pumpuojamas į reaktorių atitinkamu greičiu, o gautas polimeras pumpuojamas iš reaktoriaus apačios tokiu greičiu, kuris atitinka latekso ir monomero padavimo bendrą greitį. Šio tipo reakcijos schema yra labai panaši į CSTR (nepertraukiamo veikimo maišomo rezervuarinio reaktoriaus) įrangą. Taip pat gali būti naudojamas ir sustabdomos srovės tipo reaktorius.

1 lentelė

1 pavyzdysPolimeras, turintis 72,0 % kietų medžiagų

REAGENTAS	SVORIS (g)	SVORIS (%)
Lateksas (67,3 % kietų medžiagų)	4545	84,36
Amonio hidroksidas (29-30 masės%)	21,5	0,40
Dejonizuotas vanduo	21,5	0,40
Laurilmerkaptanas	0,79	0,01
t-Amilperoksineodekanoatas	3,11	0,06
Etilakrilatas	390	7,24
Butilakrilatas	390	7,24
t-Butilhidroperoksidas	1,43	0,03
Natrio formaldehido sulfoksilatas	2,86	0,05
Dejonizuotas vanduo	8,58	0,16
Anijoninė PAM*	2,86	0,05

*ABEX JKB™, gaminama Rhone-poulenc

Galutinė dispersija turi kūginį ir plokštelinį klampumą 600 cps (Brookfield Model No. DVII), esant 100 aps/min. (75 °F), ir 4500 cps, esant 1 aps/min. Šios dispersijos dalelių dydžių pasiskirstymas yra tipiška bimodalinis, kuriame vienos modos centras yra 0,4-0,7 μm, o kitos 1-3 μm. Pilnai susijungusios ir išdžiūvusios šios dispersijos plėvelės turi dvi stiklėjimo temperatūras - vieną nuo -21 iki -23 °C ir

kitą nuo -30 iki -31 °C, charakteringas skirtingiems akrilato kopolimerams. Stiklėjimo temperatūros buvo išmatuotos Perkin Emer Model DSC7 diferencialiniu skenuojančiu kalorimetru, naudojant 10 °C/min šildymo/šaldymo greitį.

2 lentelė

2 pavyzdysPolimeras, turintis 79,72 % kietų medžiagų

REAGENTAS	SVORIS (g)	SVORIS (%)
Lateksas (67,3 % kietų medžiagų)	4545	60,12
Amonio hidroksidas (29-30 masės%)	21,5	0,28
Dejonizuotas vanduo	21,5	0,28
Laurilmerkaptanas	2,92	0,04
t-Amilperoksineodekanoatas	11,59	0,15
Etilakrilatas	1450	19,18
Butilakrilatas	1450	19,18
t-Butilhidroperoksidas	5,32	0,07
Natrio formaldehido sulfoksilatas	10,64	0,14
Dejonizuotas vanduo	31,90	0,42
Anijoninė PAM*	10,63	0,14

*ABEX JKBTM

Galutinė dispersija turi kūginį ir plokštelinį klampumą 6000 cps (Brookfield Model DVII), esant 100 aps/min. (75 °F) ir 300000 cps, esant 1 aps/min. (75 °F). Pilnai susijungusios ir išdžiovintos šios dispersijos plėvelės turi dvi atskiras stiklėjimo temperatūras, kaip ir 1 pavyzdyje. Šios dispersijos dalelių dydžių pasiskirstymas yra tipiškas bimodalinis, kuriame vienos modos centras yra 0,4-0,7 μm, o antrosios - 2-4 μm.

3 lentelė

3 pavyzdysPolimeras, turintis 87,17 % kietų medžiagų

REAGENTAS	SVORIS (g)	SVORIS (%)
Lateksas (67,3 % kietų medžiagų)	4545	36,26
Amonio hidroksidas (29-30 masės%)	21,5	0,17
Dejonizuotas vanduo	21,5	0,17

Laurilmerkaptanas	7,9	0,06
t-Amilperoksineodekanoatas	31,2	0,25
Etilakrilatas	3877	30,92
Butilakrilatas	3877	30,92
t-Butilhidroperoksidas	14,3	0,11
Natrio formaldehido sulfoksilatas	28,6	0,23
Dejonizuotas vanduo	85,8	0,68
Anijoninė PAM*	28,6	0,23

*A.BEX JKBTM

Galutinė dispersija turi kūginį ir plokštuminį klampumą <10000 cps (Brookfield Model DVII), esant 100 aps/min. (75 °F) ir >100000 cps, esant 1 aps/min. (75 °F). Polimeras yra stabilus, laikant ilgą laiką. Polimeras ypatingai lengvai pasiskleidžia, sudarydamas plonas plėveles. Šios dispersijos dalelių dydžių pasiskirstymas yra tipiškai trimodalinis, kurio vienos modos centras yra 0,4-0,7 µm, kitos - 2-4 µm, o trečiosios - 8-30 µm. Pilnai susijungusios ir išdžiūvusios šios dispersijos plėvelės turi dvi atskiras stiklėjimo temperatūras, kaip ir 1 ir 2 pavyzdžiuose.

Lateksas, panašus į aprašytą 3 pavyzdyje, buvo pagamintas naudojant tą pačią metodiką ir receptą, tik pakeičiant pradinį lateksą RhoplexTM lateksu (prekybiniu lateksu, gaunamu iš Rhom and Haas), turinčiu 62 % kietų medžiagų ir turinčiu panašią į CarbobondTM monomerų sudėtį. Gauta polimero dispersija turi 85,8 masės% kietų medžiagų, o klampumas, kai pH 6, yra panašus į 3 pavyzdyje nurodytą klampumą.

Kitas, panašus į 3 pavyzdyje aprašytą, lateksas buvo pagamintas, naudojant tą pačią metodiką ir receptą, tik pradinį lateksą pakeičiant Acronal V275TM lateksu, gaunamu iš BASF ir turinčiu 65 masės% kietų medžiagų, bei panašią į CarbobondTM monomerų sudėtį plus keletas procentų akrilonitrilo. Gauta polimero dispersija turi 86,5 masės% kietų medžiagų, o klampumas esant pH 6 yra panašus į 3 pavyzdyje nurodytą klampumą.

4 pavyzdys

Polimerizacijos, naudojant tik butilakrilatą antrajame pridėtame monomere, pavyzdys parodytas 4 lentelėje. Šioje polimerizacijoje naudojamas tas pats pradinis lateksas kaip ir 1, 2 ir 3 pavyzdžiuose. Taip pat naudojama ta pati metodika kaip ir 1, 2 ir 3 pavyzdžiuose.

Polimeras, turintis 79 % kietų medžiagų. Antrosios stadijos polimeras yra butilakrilatas

REAGENTAS	SVORIS (g)	SVORIS (%)
Lateksas (67,3 % kietų medžiagų)	4545	61,38
Amonio hidroksidas (29-30 masės%)	21,5	0,29
Dejonizuotas vanduo	21,5	0,29
Laurilmerkaptanas	2,9	0,04
t-Amilperoksineodekanoatas	11,6	0,16
Butilakrilatas	2744	37,06
t-Butilhidroperoksidas	5,3	0,07
Natrio formaldehido sulfoksilatas	10,6	0,14
Dejonizuotas vanduo	32,0	0,43
Anijoninė PAM*	10,6	0,14

*ABEX JKBTM

Galutinė dispersija turi kūginį ir plokštelinį klampumą 6100 cps (Brookfield Model DVII), esant 100 aps/min. (75 °F) ir 70000 cps, esant 1 aps/min. (75 °F). Šios dispersijos dalelių dydžių pasiskirstymas yra tipiškai trimodalinis, kuriame vienos modos centras yra 0,4-0,7 μm, kitos 2-4 μm, o trečiosios - 8-30 μm. Pilnai susijungusios ir išdžiūvusios šios dispersijos plėvelės turi dvi stiklėjimo temperatūras - vieną nuo -21 iki -23 °C, kuri yra būdinga pradiniam lateksui, ir kitą nuo -45 iki -53 °C, kuri yra būdinga polibutilakrilatui. Stiklėjimo temperatūros buvo išmatuotos Perkin Emer Model DSC7 diferencialiniu skenuojančiu kalorimetru, naudojant 10 °C/min šildymo/šaldymo greitį. Išdžiovintos šios dispersijos plėvelės yra lanksčios žemoje temperatūroje, ko buvo galima tikėtis iš medžiagos, tokios kaip polibutilakrilatas su -45 - -53 °C T_g, o taip pat jos turi mažesnę paviršinį lipnumą, susijusį su didesnės T_g polimeru, tokiu kaip pradinis lateksas.

5 pavyzdys

Polimerizacijos pavyzdys, naudojant vinilacetato tipo pradinį lateksą, parodytas 5 lentelėje. Šio polimero gavimo metodika yra tokia pati, kaip ir metodika, naudota akriliniam pradiniam lateksui gauti. Šiame pavyzdyje naudotas lateksas yra komerciškai gaunamas etileno-vinilacetato lateksas, kurį gamina Air Products, Inc. Latekso prekybinis

pavadinimas yra Airflex® 500. Šiame latekse yra 55 masės% kietų medžiagų, jo pH yra 4,9 ir naudojamas toks, koks yra gaunamas, o jo Tg yra 5 °C.

5 lentelė

Vinilacetato-akrilato polimeras, turintis 82,3 % kietų medžiagų

REAGENTAS	SVORIS (g)
Airflex® 500 (nustatytas pH 5,6) (vinilacetato lateksas)	4550
Laurilmerkaptanas	7,3
Etilakrilatas	3750
Butilakrilatas	3750
t-Amilperoksineodekanoatas	22,8
t-Butilhidroperoksidas	14,3
Natrio formaldehido sulfoksilatas	28,6
Anijoninė PAV/dejonizuotas vanduo (1 dalis PAV/4 dalys vandens)	120

Galutinėje dispersijoje yra 82,3 masės% kietų medžiagų. Ši dispersija turi kūginį ir plokštelinį klampumą (Brookfield Model No. DVII), mažesnį nei 20000 cps, esant 50 aps/min. (75 °F) ir mažesnį nei 1000000 cps, esant 1 aps/min. (75 °F).

6 pavyzdys

1 fig. duotos mikrografijos rodo eilę šlapių polimero dispersijų, pagamintų 1-4 pavyzdžiuose aprašytais būdais, kurios buvo suspaustos tarp dviejų mikroskopo stiklelių. Šie polimerai buvo nepraskiesti. Šios mikrografijos rodo dalelių dydžių pasiskirstymo intervalą ir morfologiją; šios dispersijos turi tam tikrą pH ir kietų medžiagų kiekį, parodytą A-K pavyzdžiuose, duodamuose 6 lentelėje.

6 lentelė

PAVYZDYS		pH	KIETŲ MEDŽIAGŲ %
A	61	5,95	85,5
B	64	5,95	88,0
C	66	6,8	88,0
D	67	5,1	83,0
E	68	5,95	85,5
F	69	5,1	88,0

G	70	5,95	88,0
H	71	5,1	85,5
I	72	5,1	88,0
J	73	6,8	83,0
K	74	5,1	85,5

7 pavyzdys

Žemiau parodyta tipiška hermetiko receptūra, panaudojant šio išradimo polimero dalelių dispersiją:

7 lentelė

INGREDIENTAS	SVORIS RECEPTŪROJE	MASĖS %
Polimero dalelių dispersija (85 % kietų medžiagų)	2500 g	93,04
Fungicidas	2,5 g	0,09
Etilenglikolis	27,0 g	1,00
Propilenglikolis	27,0 g	1,00
Mineralinė alyva	116,0 g	4,32
Epoksisilanas	9,4 g	0,35
Medžiaga nuo pelėsių	5,0 g	0,19

Hermetikas buvo gaminamas, naudojant plokštuminį maišiklį, turintį apie 3/4 galono (2,84 litro) darbinę talpą ir galintį maišyti klampias tiksotropines medžiagas, kurios maišosi vakuume. Naudotas maišiklis turi nuo 40 iki 200 aps/min. maišymo greičius. Į maišiklį dedama polimero dalelių dispersija, fungicidas ir glikoliai, ir maišoma tol, kol gaunamas vienalytis mišinys (paprastai 5-10 min.). Tada pridedama mineralinės alyvos, epoksisilano ir medžiagos nuo pelėsių, ir maišoma tol, kol gaunamas vienalytis mišinys. Po to, koncentruoto amoniako/dejonizuoto vandens mišiniu (50/50) nustatoma norima galutinė mišinio pH reikšmė, kuri paprastai buvo tarp 6,5 ir 8,0. Tada medžiaga maišoma vakuume 20 minučių, kad iš hermetiko būtų pašalintas oras. Po to medžiaga fasuojama į patronus.

8 pavyzdys

Pagaminta keletas pavyzdžių pagal US patentą Nr. 4130523 ('523), norint palyginti klampumų reikšmes, esant skirtingiems kietų medžiagų kiekiams, su klampumais, gaunamais pagal šio išradimo gavimo būdą. Klampumai parodyti žemiau.

8 lentelė

Kietų medžiagų masės%	'523 1 pav., pH=6,4	'523 2 pav.	Šio išradimo būdas, pH = 6,0	Šio išradimo būdas, pH = 6,0	Šio išradimo būdas, pH = 9
52	1000 cps		52		
57			55		
58,6					59
62			79		
63	5000 cps				
63,9		1460			
67			118	241	
68,4	11000 cps				444
72		18000	314		
77			750		
82			12700		
85,5			50000		

Klampumai @ 24 °C, 20 aps/min., išmatuoti kūginiu ir plokšteline viskozimetru.

Polimero dalelių dispersija tinka kaip turį užimančio polimero šaltinis arba kaip įprasto latekso pakaitalas. Ji gali būti naudojama liejimo arba formavimo operacijose, kaip tiksotropinė medžiaga lanksčioms arba kietoms membranoms, dangoms arba hermetikams. Hermetiko kompozicija, gauta iš polimero dalelių dispersijos, tinka kaip tiksotropinė medžiaga lanksčioms arba kietoms membranoms arba dangoms, arba kaip tiksotropiniai hermetikai bei sandarikliai. Sandariklis tinka buitiniams arba komerciniams konstrukcijoms arba remontui. Jis tinka plyšių užpildymui tiek struktūrinėje medžiagoje, tiek ir tarp dviejų arba daugiau struktūrinių medžiagų, bei išsiplėtimo sujungimų betone arba kitose statybinėse struktūrose užpildymui.

Šio išradimo sandarinančios medžiagos ir hermetikai gali būti įšaunami arba įšvirkščiami, arba kitaip suformuojami į įvairias formas įprasta įranga, tokia kaip sandarinimo "šautuvai" arba sandarinimo vamzdžiai. Pageidautina, kad šių receptūrų tūrinio nuodžiūvio reikšmės būtų nuo maždaug 5 iki 30 %, geriau - nuo 8 iki 20 %.

Šios sandarinimo medžiagos turi mažesnę nuodžiūvį, didelį išsitempimą, mažą modulį, gerą sukibimą su įvairiais pagrindais, ir greitai pridžiūva prie mažai lipnaus paviršiaus. Jie yra nedažantys ir sudaro išdžiovintą sandariklį, kurį lengvai galima dengti įvairiais įprastais lateksais arba prekybinėmis dangomis alyvos pagrindu.

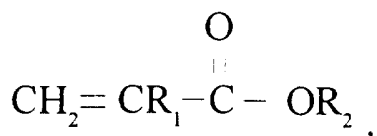
Nors pagal patentų statutą čia buvo išdėstytas geriausias būdas ir tinkamiausias realizavimo variantas, šis išradimas tuo neapsiriboja; jo apimtį atspindi toliau duodama apibrėžtis.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija, besiskirianti tuo, kad ji yra vandeninė dispersija, turinti bent 77 masės % atskirų polimero dalelių, gautų polimerizuojant monomerus, kuriuose yra bent 50 masės % akrilato monomerų, turinčių 4-16 anglies atomų, ir/arba vinilacetatą; šios dispersijos dalelių dydžių pasiskirstymas susideda iš dviejų arba daugiau modų, kuriame viena minėto dalelių pasiskirstymo moda turi daleles, kurių skersmenys yra nuo 0,05 iki 4 μm, o antroji moda turi daleles, kurių skersmenys yra nuo 4 iki 100 μm, ir šios dispersijos daleles, kurių skersmenys yra nuo 4 iki 100 μm, gauna polimerizuojant minėto akrilato arba vinilacetato monomerus, esant lateksui.

2. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtos atskiros polimero dalelės sudaro nuo 77 iki 92 masės % minėtos dispersijos svorio, kurioje viena minėto dalelių dydžių pasiskirstymo moda turi nuo 1,0 iki 3,5 μm skersmenis, o antroji minėto dalelių pasiskirstymo moda turi dideles daleles, kurių skersmenys yra nuo 4 iki 60 μm, ir dalelių, kurių skersmuo didesnis nei 4 μm, vidutinis kiekvienos didžiosios dalelės aspektinis santykis tarp didžiausiojo ir mažesniojo skersmens yra bent 1,5.

3. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 2 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtuose monomeruose yra bent 70 masės% vieno arba daugiau akrilato monomerų ir/arba vinilacetato monomerų; minėtų akrilato monomerų struktūrinė formulė yra:



kurioje R₁ yra H arba metilas, o R₂ yra 1-13 anglies atomų turintis alkilas.

4. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 3 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas vidutinis aspektinis santykis yra bent 2,0.

5. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija, besiskirianti tuo, kad ji yra vandeninė dispersija, turinti bent 77 masės % atskirų polimero dalelių, gautų polimerizuojant monomerus, kuriuose yra bent 50 masės % vieno arba daugiau akrilato monomerų, turinčių 4-16 anglies atomų, ir/arba vinilacetatą; minėta dispersija turi dalelių

dydžių pasiskirstymą, turintį bent vieną minėto dalelių pasiskirstymo modą 0,05-0,7 μm ribose, ir bent vieną kitą modą 4-100 μm ribose, ir joje yra bent 20 masės % didesnio nei 1 μm skersmens dalelių, kurias gauna polimerizuojant minėto akrilato arba vinilacetato monomerus, esant lateksui.

6. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 5 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtų, didesnių nei 1 μm skersmens dalelių kiekis joje yra bent 35 masės %, skaičiuojant nuo bendro dalelių svorio.

7. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 6 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtų, didesnių nei 1 μm skersmens dalelių kiekis joje yra bent 50 masės %, skaičiuojant nuo bendro dalelių svorio.

8. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 6 punktą, besiskirianti tuo, kad polimero dalelių monomeruose yra bent 70 masės % minėto vieno arba daugiau akrilato monomerų ir/arba minėto vieno arba daugiau vinilo esterių monomerų.

9. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 6 punktą, besiskirianti tuo, kad bent 30 masės %, skaičiuojant nuo bendro dalelių svorio, yra 1-4 μm skersmens dalelės.

10. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 7 punktą, besiskirianti tuo, kad joje yra bent 80 masės % atskirų polimero dalelių.

11. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 5 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtame dalelių dydžių pasiskirstyme yra bent viena moda tarp 0,7 ir 4 μm ir bent viena kita moda tarp 4 ir 100 μm , kurioje minėtame dalelių dydžių pasiskirstyme yra bent 20 masės % dalelių, kurių skersmuo didesnis nei 1 μm , ir bent 15 masės % dalelių, kurių skersmuo didesnis nei 4 μm .

12. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 11 punktą, besiskirianti tuo, kad joje yra bent 35 masės % dalelių, kurių skersmuo didesnis nei 1 μm ir bent 15 masės % dalelių, kurių skersmuo didesnis nei 4 μm .

13. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 12 punktą, besiskirianti tuo, kad joje yra bent 50 masės % dalelių, kurių skersmuo didesnis nei 1 μm ir bent 25 masės % dalelių, kurių skersmuo didesnis nei 4 μm .

14. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 5 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtų atskirų polimero dalelių yra bent 80 masės %, skaičiuojant nuo dispersijos svorio.

15. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 5 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtos dispersijos išdžiovintos plėvelės turi dvi arba daugiau atskirų stiklėjimo reikšmių 2-100 °C intervale, išmatuotų diferencialiniu skenuojančiu kalorimetru, esant 10 °C per minutę temperatūros didinimo greičiui.

16. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija, besiskirianti tuo, kad joje yra bent 77 masės % atskirų polimero dalelių, kurios yra nesočių monomerų polimerizacijos, esant lateksui, reakcijos produktas; minėtuose nesočiuose monomeruose yra bent 50 masės % vieno arba daugiau akrilato monomerų, turinčių 4-16 anglies atomų, ir/arba vinilacetato; šios atskiros polimero dalelės turi bent dviejų modų dalelių dydžių pasiskirstymą, kuriame vienos modos skersmenys yra mažesni nei 1 μm, o antrosios - didesni nei 1 μm.

17. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 16 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtos dispersijos išdžiovintos plėvelės turi bent dvi Tg reikšmes, išmatuotas diferencialiniu skenuojančiu kalorimetru, šildant 10 °C per minutę greičiu; minėtos bent dvi Tg reikšmės kinta 2-100 °C intervale, ir viena iš minėtų Tg reikšmių yra būdinga disperguotam polimerui iš latekso, o kita iš minėtų Tg reikšmių yra būdinga atskiroms polimero dalelėms, susidariusioms iš pridėtų monomerų.

18. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija, besiskirianti tuo, kad ji susideda iš:

didelių polimero dalelių, kurios yra vieno arba daugiau nesočių monomerų laisvaradikalinės polimerizacijos latekse vandens pagrindu produktas, esant 50 masės % bent vieno arba daugiau akrilato monomerų, turinčių 4-16 anglies atomų, ir/arba vinilacetato; minėtų didžiųjų polimero dalelių skersmenys yra didesni nei 4 μm, ir minėtų didžiųjų polimero dalelių vidutinis aspektinis santykis tarp kiekvienos dalelės didžiausiojo ir mažiausiojo skersmens yra bent 1,5, ir

likusių polimero dalelių iš latekso vandens pagrindu; minėtų likusių polimero dalelių svorinis vidutinis skersmuo yra mažesnis nei 4 μm, ir jos yra monomerų

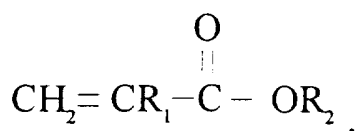
polimerizacijos produktas, o bent 50 masės % minėtų monomerų, panaudotų lateksui gauti, yra minėto vieno arba daugiau akrilato ir/arba vinilacetato esterio monomerai,

kurioje minėtų polimero dalelių yra bent 77 masės %, skaičiuojant nuo dispersijos svorio.

19. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 18 punktą, besiskirianti tuo, kad polimero dalelės turi dalelių dydžių pasiskirstymą, kuris yra multimodalinis, ir jame yra bent viena mažesnio nei 3,5 μm skersmens moda ir bent viena didesnio nei 4 μm moda.

20. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 19 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas aspektinis santykis yra bent 2,0.

21. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 20 punktą, besiskirianti tuo, kad polimero dalelėse yra bent 70 masės % pasikartojančių akrilato vienetų iš vieno arba daugiau akrilato monomerų, kurių struktūrinė formulė yra:



kurioje R_1 yra H arba metilas, o R_2 yra 1-13 anglies atomų turintis alkilas.

22. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 20 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas lateksas yra lateksas vandens pagrindu, ir šiame latekse yra nuo 0,1 iki 10 masės % nesočios mono- arba dikarboksirūgšties polimero pagrindu, o šio latekso pH prieš polimerizaciją yra nuo 3 iki 9.

23. Daug kietų dalelių turinti polimero dispersija pagal 1, 5, 16 ir 18 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas polimeras, susidaręs iš minėtų akrilato arba vinilacetato monomerų, pagrindinai yra nekristalinis polimeras, kurio T_g yra 0 $^{\circ}\text{C}$ arba mažesnė.

24. Sandarinimo arba hermetiko kompozicija, besiskirianti tuo, kad į ją įeina:

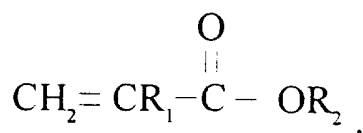
polimero dispersija, kurioje yra bent 77 masės % polimero dalelių vandens turinčioje terpėje, kurioje polimero dalelių dydžių pasiskirstyme yra 4,0 μm arba didesnio skersmens dalelės ir kurioje 4,0 μm arba didesnio skersmens dalelės yra nesferinės formos, o jų vidutinis aspektinis santykis tarp kiekvienos dalelės didžiausiojo ir mažiausiojo skersmens yra bent 1,5, ir

minėtos dispersijos minėtose dalelėse yra bent 50 masės % pasikartojančių vienetų iš vieno arba daugiau akrilato ir/arba vinilacetato monomerų, kur minėtos dalelės yra gautos polimerizuojant minėtus akrilato arba vinilacetato monomerus, esant lateksui.

25. Sandarinimo ir/arba hermetiko kompozicija pagal 24 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtoje polimero dispersijoje yra bent 80 masės % polimero dalelių, kurioje 4,0 μm arba didesnio skersmens dalelės sudaro bent 30 masės % minėtos polimero dispersijos, ir kurioje yra bent 10 masės % mažesnio nei 4 μm skersmens dalelių.

26. Sandarinimo ir/arba hermetiko kompozicija pagal 25 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtos kompozicijos ekstruduojamumas pagal ASTM D2452, esant 0,137 Mpa (20 psi) ir 2,64 mm (0,104") antgaliui, 25 °C temperatūroje yra mažesnis nei 400 sekundžių.

27. Sandarinimo ir/arba hermetiko kompozicija pagal 26 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtose polimero dalelėse yra bent 70 masės % pasikartojančių vienetų iš akrilato monomerų, kurių struktūrinė formulė yra:



kurioje R₁ yra H arba metilas, o R₂ yra 1-13 anglies atomų turintis alkilas.

28. Daug kietų dalelių turinčios polimero dispersijos gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad jį sudaro:

polimerų, galinčių dalyvauti laisvaradikalinėje polimerizacijoje, pridėjimas į lateksą ir polimerizavimas latekse, turinčiame polimerinių dalelių; minėtuose monomeruose yra bent 50 masės % vieno arba daugiau akrilato ir/arba vinilacetato monomerų, o minėtame latekse yra bent 50 masės % pasikartojančių vienetų iš vieno arba daugiau akrilato ir/arba vinilacetato monomerų,

didelių nesferinių dalelių, kurių svorinis vidutinis skersmuo yra 4 μm arba didesnis, kai minėtos didžiosios dalelės turi vidutinį aspektinį santykį tarp kiekvienos dalelės didžiausiojo ir mažiausiojo skersmens 1,5, gavimas.

29. Būdas pagal 28 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėta polimero dalelių dispersija iš minėto latekso ir minėtos nesferinės dalelės turi dalelių dydžių pasiskirstymą ir minėtas dalelių dydžių pasiskirstymas yra multimodalinis, kuriame yra viena arba daugiau modų, turinčių mažesnę arba lygų 4 μm skersmenį, ir yra viena arba daugiau modų, turinčių didesnę nei 4 μm skersmenį; ir šios dispersijos dalelių dydžių pasiskirstyme

minėtų dalelių, turinčių didesnę nei 4 μm skersmenį, yra bent 30 masės %, o minėtų dalelių, turinčių mažesnę nei 4 μm skersmenį, yra bent 10 masės %.

30. Būdas pagal 29 punktą, besiskiriantis tuo, kad polimerizacija vykdoma naudojant maišiklį, galintį efektyviai maišyti medžiagas, turinčias nuo 10000 iki 70000 mPa.s (centipauzų) kūginį ir plokštelinį klampumą 25 °C temperatūroje, esant 20 aps/min.

31. Polimero dalelių dispersija, besiskirianti tuo, kad ją sudaro:

vandeninė dispersija, turinti bent 77 masės % dalelių, ir minėtos dalelės turi bent 50 masės % pasikartojančių vienetų iš vieno arba daugiau akrilato ir/arba vinilacetato monomerų, o minėta vandeninė dispersija turi mažesnę nei 30000 mPa.s (cps) klampumą 24 °C temperatūroje, išmatuotą kūginiu ir plokšteline viskozimetru, esant 20 aps/min; minėtos dalelės gaunamos polimerizuojant minėtus akrilato arba vinilacetato monomerus, esant lateksui.

32. Dispersija pagal 31 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtus polimerus gauna, polimerizuojant *in situ* monomerus, turinčius bent 50 masės % alkilakrilatų, kurių alkilo grupėje yra 1-12 anglies atomų.

33. Sandarinimo arba hermetiko kompozicija, besiskirianti tuo, kad ją sudaro:

vandeninė dispersija, turinti bent 77 masės % atskirų polimero dalelių, gautų polimerizuojant monomerus, kuriuose yra bent 50 masės % vieno arba daugiau akrilato monomerų, turinčių 4-16 anglies atomų, ir/arba vinilacetato; ši dispersija turi dalelių dydžių pasiskirstymą, kuriame yra bent viena moda 0,05-0,7 μm ribose ir bent viena kita moda 0,7-100 μm ribose, ir šiame pasiskirstyme yra bent 20 masės % dalelių, didesnio nei 1 μm skersmens, kurios susidaro polimerizuojant minėtus akrilato arba vinilacetato monomerus, esant lateksui.

34. Sandarinimo arba hermetiko kompozicija pagal 33 punktą, besiskirianti tuo, kad į ją įeina medžiaga nuo pelėsių arba fungicidas, ir ją sufasuoja į patronus.

35. Sandarinimo arba hermetiko kompozicija pagal 33 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtame dalelių dydžių pasiskirstyme yra bent viena moda, turinti skersmenis 0,7-4 μm ribose, ir bent viena moda, turinti skersmenis 4-100 μm ribose, ir minėtame dalelių dydžių pasiskirstyme yra bent 20 masės % didesnio nei 1 μm skersmens dalelių ir bent 15 masės % didesnio nei 4 μm skersmens dalelių.

A (61)



F (69)



B (64)

G (70)



C (66)



H (71)



D (67)



I (72)



E (68)

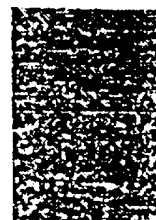


J (73)



APRAŠYMAS

Mėginys (kietų medžiagų %) K (74)



SKALĖ

0 50 100 MIKRONAI