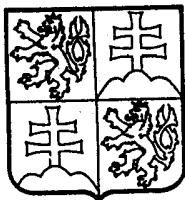


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 30.08.91

(32) 31.08.90

(31) 90/576574

(33) US

(40) 18.03.92

(21) 02681-91.J

(13) A3

5(51) C 08 J 5/24

(71) Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, US

(72) Lofton Elizabeth Paul, Ambler, Pennsylvania, US

(54) Způsob zpracování poresního substrátu

(57) Způsob zpracování poresního substrátu, jako je například netkaný textil, s ve vodě rozpustným neformaldehydovým prostředkem, vyznačující se tím, že emulze - polymerované pojivo obsahuje kopolymerovanou ethyleniticky nenasycenou dikarboxylovou kyselinu nebo její derivát, přičemž pojivo je částečně zneutralizováno fixovanou bází.

čj	042712	16. IX 91	UŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	PŘÍL.
----	--------	-----------	----------------------------------	-------

- 1 -

Způsob zpracování poresního substrátu

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu zpracování flexibilního poresního substrátu s ve vodě rozpustným neformaldehydovým prostředkem a takto zpracovaného flexibilního poresního substrátu. Podrobněji se tento vynález týká způsobu zpracování netkaného textilu emulsi polymerního pojiva obsahujícího jisté kopolymerní ethylenicky nenasycené dikarboxylové kyseliny nebo jejich deriváty, kde pojivo je částečně zneutralizováno fixovanou bází.

Dosavadní stav techniky

Flexibilní poresní substráty se často zpevňují nebo se zesilují zpracováním s polymerním pojivem. Takové flexibilní poresní substráty, jako je například papír, tkané textilie a netkané textilie, se často zpracovávají s roztoky nebo dispersemi obsahujícími polymerní pojiva, aby se získaly zlepšené vlastnosti. Vlastnosti, jako jsou například "paměť" hmoty, resistance na pouštění barev, odolnost proti chemickému čištění, trvanlivost při praní, pevnost proti trhání, nemačkavost a podobné, mohou být zlepšeny aplikací pojiva na flexibilní poresní substrát, jestliže pojiva jsou v nebo na substrátu.

V mnoha případech je žádoucí aplikovat vodný roztok nebo dispersi obsahující polymerní pojivo na flexibilní poresní substráty. V takových případech je pojivo přítomno v v podstatě termoplastickém nebo v v podstatě nezesíťovaném stavu, takže po uvedení substrátu do kontaktu s roztokem nebo disperzí pojiva může dojít k toku, průniku, tvorbě filmu a podobným jevům. Aby se zlepšily vlastnosti zpracovaného substrátu, je často žádoucí provést zesíťování po tom, co pojivo dosáhlo svoje konečné místo nebo průběžně během sušení. Mnohá konvenční zesíťovací činidla, jako je například kopolymerovaný N-methylol-akrylamid a přidané močovinnové/formaldehydové pryskyřice přirozeně obsahují nebo uvolňují formaldehyd.

USA patentová přihláška číslo 4 405 325 popisuje hydrofobní netkané textilie navázané na ve vodě nerozpustné hydrofobní pojivo připravené z emulze polymerů 50 až 80 dílů styrenu a 50 až 20 dílů butadienu. Teplota skelného přechodu těchto polymerů je v rozmezí od -5°C do 25°C . Popsána je také inkorporace malého množství, nepřevyšujícího asi 5 hmotnostních procent hydrofilního komonomeru, jako je například akrylová kyselina, methakrylová kyselina, itakonová kyselina a akrylamid. Částečná neutralizace pojiva permanentní báží nebyla popsána.

USA patentová přihláška č. 3 959 552 popisuje způsob přípravy netkaných materiálů odolných při čištění, který používá vodné disperse kopolymerů N-methylol-akrylamidu a/nebo N-methylol-methakrylamidu, akrylamidu a/nebo methakrylamidu alfa, beta-mono-olefinicky nenasycených dikarboxylových a/nebo trikarboxylových kyselin, a případně jiných monomerů. Tyto kopolymery obsahují 0,5 až 3 hmotnostní procenta dikarboxylových nebo trikarboxylových kyselin se čtyřmi až šesti atomy uhlíku nebo jejich směsí. Těmito kyselinami jsou s výhodou kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina itakonová, kyselina citrakonová a kyselina cis-akonitová (1-propen-1,2,3-trikarboxylová kyselina) nebo jejich směsí. Kopolymerované prostředky byly během procesu syčení netkaných materiálů zneutralizovány kyselinou šťavelovou na pH 2,5.

USA patentová přihláška č. 2 931 749 popisuje pojiva pro netkané textilní produkty, kdy těmito pojivy jsou vodné disperse nebo ve vodě nerozpustné lineární kopolymery (nebo jejich soli) monoethylenicky nenasycených monomerních jednotek obsahujících 0,5 až 10 hmotnostních procent jednotek obsahujících karboxylové skupiny. Tento kopolymer může být aplikován jako volná kyselina, jako sůl alkalického kovu nebo jako sůl s ve vodě rozpustným aminem, jako je například methylamin, diethylamin, triethylamin, mono- di- nebo triethanolamin nebo morfolin. Disperse kopolymeru se aplikují při pH alespoň asi 5, s výhodou při pH mezi 6 a 10.

USA patentová přihláška číslo 4 059 665 popisuje netkané textilní materiály navázané s pojivem, které obsahuje za tepla vulkanizovaný produkt ve vodě nerozpustného kopolymeru, který může obsahovat jednotky odvozené od nenasycených alifatických karboxylových kyselin, jako je například kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina citraková, s výhodou kyselina itaková. Může se použít kyselý katalyzátor.

USA patentová přihláška číslo 4 406 660 popisuje netkané textilní materiály, v nichž jsou vlákna spolu vázána emulsním kopolymerem, který obsahuje 0,5 až 10 hmotnostních procent kyseliny obsahující alespoň jednu ethylenicky nenasycenou dikarboxylovou kyselinu, popřípadě v kombinaci s alespoň jednou ethylenicky nenasycenou monokarboxylovou kyselinou. Tato kyselinová složka může obsahovat dikarboxylové kyseliny, jako je například kyselina itaková nebo maleinová, a popřípadě monodikarboxylové kyseliny, jako je například kyselina akrylová nebo kyselina methakrylová. Pro zlepšení pevnosti za mokra je výhodná kyselina itaková. Kyselinová (kyselinové) složka (složky) může (mohou) být ve formě volné kyseliny nebo ve formě soli s (například) alkalickým kovem, jako je například sodík nebo draslík, s ve vodě rozpustnými aminy, jako je například methylamin, diethylamin, triethylamin, mono-, di- nebo tri-ethanolamin nebo morfolin nebo ve formě amoniové soli.

USA patentová přihláška číslo 4 929 495 popisuje kombinaci akrylového pojiva a vláken tvořících netkanou textilii. Pojivo obsahuje kopolymerovanou alespoň jednu nenasycenou dikarboxylovou kyselinu se čtyřmi až deseti atomy uhlíku v množství od asi jednoho do asi dvaceti hmotnostních dílů. Nebyla popsána částečná neutralizace pojiva permanentní bází.

USA patentová přihláška číslo 4 524 093 popisuje zlepšený vodný polymerní prostředek, který při použití jako potahové činidlo textilií podstatně snižuje uvolňování formaldehydu a vykazuje dobrou odolnost při chemickém čištění a flexibilitu za nízkých teplot. Tento prostředek obsahuje vodnou emulzi akrylátových monomerů kopolymerovaných s akrylonitrilem, itakovou kyselinou a N-methylolakrylamidem, glyoxalovou vulkani-

zační pryskyřicí a Lewisovou kyselinou nebo organickou kyselinou jako katalyzátorem.

USA patentová přihláška číslo 4 563 289 a 4 702 944 popisuje netkané produkty přírodních nebo syntetických vláken, které mají dobrou tepelnou stabilitu, dobrou pevnost za mokra a nízké množství zesíťovacích činidel, jako jsou například močovina-formaldehyd nebo N-methylolakrylamid. Netkané produkty obsahují pojivo, které sestává z latexu polymeru obsahujícího funkční skupinu karboxylové kyseliny, zvláště ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny se třemi až devíti atomy uhlíku nebo anhydrid ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny se čtyřmi až devíti atomy uhlíku. Latex obsahuje dostatečné množství báze alkalického kovu, aby se dosáhlo pH od asi 5 do asi 9, s výhodou se používá latentní kyselina. Mezi vhodné acetylenicky nenasycené kyseliny patří kyselina akrylová, methakrylová kyselina, fumarová kyselina, itakonová kyselina, butenová kyselina, pentenová kyselina, hexenová kyselina a oktenová kyselina.

Každý z odkazů odborné literatury popisuje způsob zpracování flexibilních poresních substrátů s pojivovým prostředkem, který přirozeně obsahuje nebo uvolňuje formaldehyd. Jelikož formaldehyd dráždí kůži i oči, je mutagenem a je podezřelým karcinogenem, je pro zpracování poresních substrátů potřeba pojivo bez formaldehydu, které je schopno uskutečnit zesíťování.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je získání způsobu zpracování flexibilních poresních substrátů s pojivem bez formaldehydu. Předmětem tohoto vynálezu je také získání zlepšeného způsobu zpracování netkaných substrátů s takovou emulzí polymerovaného pojiva. Jiným předmětem tohoto vynálezu je získání polymerem zpracovaného/netkaného substrátu se zlepšenou trvanlivostí při praní a při chemickém čištění, který se připravuje zpracováním bez formaldehydu.

Podle prvního aspektu tohoto vynálezu se získává způsob zpracování flexibilního poresního substrátu, vyznačující se tím, že se na substrát působí ve vodě rozpustným prostředkem bez formaldehydu, načež se prostředek vulkanizuje, při čemž neformaldehydový prostředek obsahuje alespoň jedno polymerní pojivo, pojivo obsahuje alespoň jednu kopolymerovanou ethylenicky nenasycenou dikyselinu nebo její poloester nebo anhydrid v množství od asi 0,5 hmotnostního procenta do asi 10 hmotnostních procent vztaženo na hmotnost pojiva a pojivo je částečně zneutralizováno (od asi 20 procent do asi 80 % vypočtených ekvivalentů kyseliny kopolymerované dikyseliny nebo jejího poloesteru nebo anhydridu) alespoň jednou fixovanouází.

Prostředek se s výhodou vulkanizuje zahříváním.

Pojivo s výhodou obsahuje alespoň jednu kopolymerovanou ethylenicky nenasycenou dikyselinu nebo její poloester nebo anhydrid v množství od asi dvou hmotnostních procent do asi osmi hmotnostních procent vztaženo na hmotnost uvedeného pojiva.

Alespoň jedna kopolymerovaná ethylenicky nenasycená dikyselina nebo její poloester nebo anhydrid se používá v množství od asi čtyř hmotnostních procent do asi šesti hmotnostních procent vztaženo na hmotnost uvedeného pojiva.

Fixovaná báze se používá v množství, které je dostatečné pro neutralizaci od asi 40 % do asi 60 % vypočtených ekvivalentů kyseliny.

prostředek s výhodou obsahuje také kvarterní amoniovou sůl. Kvarterní amoniová sůl s výhodou znamená diallyldimethylamoniumchlorid. Substrátem je s výhodou netkaná textilie. Polymerní pojivo je s výhodou ve formě emulze - polymerovaná vodná disperse a má velikost částic asi 60 nm.

Podle druhého aspektu tohoto vynálezu se získává flexi-

bilní poresní substrát, který se může připravit způsobem podle prvního aspektu tohoto vynálezu.

Pojem "neformaldehydový" prostředek tak, jak je zde používán, znamená, že prostředek je úplně nebo v podstatě bez formaldehydu a prostředek neuvolňuje podstatná množství formaldehydu jako výsledek sušení a/nebo vulkanizace.

Pojem "vodný" tak, jak je zde používán, znamená, že prostředek obsahuje vodu nebo směs složené v podstatě z vody a z s vodou mísitelných rozpouštědel. Výhodou je emulze - polymerovaná vodná disperse.

Pojem "Fixovaná báze" nebo "permanentní báze" tak, jak je zde používán, znamená jednovaznou bázi, která je v podstatě netěkavá za podmínek zpracování. Příklady jsou hydroxid draselný, uhličitán sodný nebo terc.butylamoniumhydroxid. Těkavé báze, jako jsou například amoniak nebo nižší alkylaminy, nefungují jako fixovaná báze podle tohoto vynálezu, ale mohou být používány vedle fixovaných bází bez toho, aby přispívaly k potřebnému stupni neutralizace fixovanou bází. Fixované vícevazebné báze, jako je například uhličitán vápenatý, mohou mít tendenci destabilizovat latex, ale mohou se používat v malém množství.

Pojem "vulkanizování" tak, jak je zde používán, znamená strukturní nebo morfologickou změnu, která je dostatečná pro změnu vlastností flexibilního poresního substrátu, na nějž se aplikuje efektivní množství polymerního pojiva. Mezi příklady vulkanizace patří kovalentní chemická reakce, iontová interakce nebo shlukování, zlepšená adheze k substrátu, změna fáze nebo inverse fáze, vodíková vazba a pod.

Způsob podle tohoto vynálezu (tj. zpracování flexibilního poresního substrátu s neformaldehydovým prostředkem) řeší problém související se způsoby známými z odborné literatury. Žádný odkaz z odborné literatury nepopisuje způsob zpracování flexibilního substrátu s ve vodě rozpustným pojivem obsa-

hující vybrané kopolymerované dikarboxylové kyseliny nebo některé jejich deriváty, při čemž pojivo je částečně zneutralizováno permanentní bází.

Je zde tedy popsán způsob zpracování flexibilního poretního substrátu a ve vodě rozpustným neformaldehydovým prostředkem obsahujícím alespoň jedno polymerní pojivo, které obsahuje od asi 0,5 hmotnostních procent do asi 10 hmotnostních procent (vztaženo na hmotnost polymerního pojiva) alespoň jedné ethylenicky nenasycené dikarboxylové kyseliny nebo jejího poloesteru nebo anhydridu, při čemž pojivo je částečně zneutralizováno fixovanou bází. Podle tohoto vynálezu se také získávají takto zpracované flexibilní poretní substráty.

Flexibilní poretní substráty, jako jsou například tkané a netkané textilie, papír, kůže a podobné, se mohou zpracovávat s ve vodě rozpustným neformaldehydovým prostředkem, aby se zvýšila pevnost, vzhled a trvanlivost substrátu. Polymerní pojivo ve vodě rozpustného neformaldehydového prostředku je roztok polymerního pojiva (polymerních pojiv) ve vodném prostředí, jako je například emulze - polymerovaná disperse nebo vodná suspence.

Polymerním pojivem používaným podle tohoto vynálezu při aplikaci na substrát je termoplastický nebo v podstatě nezesíťovaný polymer. V nízkých hladinách lze zesíťování připustit. Při zahřívání pojiva se pojivo vysuší. K vulkanizaci dojde buď potom nebo současně se sušením.

Polymerní pojivo obsahuje alespoň jednu kopolymerovanou ethylenicky nenasycenou dikarboxylovou kyselinu nebo její poloester či anhydrid v množství od asi 0,5 do asi 10 hmotnostních procent vztaženo na hmotnost polymerního pojiva. Mezi pojiva patří například kyselina itakonová, kyselina fumarová, kyselina maleinová, monomethylester itakonové kyseliny, monomethylester fumarové kyseliny, monobutylester fumarové kyseliny nebo anhydrid kyseliny maleinové apod. Výhodnými jsou kyselina itakonová a kyselina fumarová v mezích

od asi 2 hmotnostních % do asi 8 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost polymerního pojiva. Nejvýhodnějšími jsou kyselina itakonová a kyselina fumarová v mezích od asi 4 hmotnostních procent do asi 6 hmotnostních procent.

Polymerní pojivo obsahuje také od asi 90 hmotnostních % do asi 99,5 hmotnostního %, vztaženo na hmotnost polymerního pojiva, alespoň jednoho ethylenicky nenasyceného monomeru. Mezi příklady takových monomerů patří monomery kyseliny akrylové, jako je například methylester kyseliny akrylové, ethylester kyseliny akrylové, butylester kyseliny akrylové, 2-ethylhexylester kyseliny akrylové, decylester kyseliny akrylové, methylester methakrylové kyseliny, butylester methakrylové kyseliny, hydroxyethylester akrylové kyseliny, hydroxyethylester methakrylové kyseliny a hydroxypropylester methakrylové kyseliny, akrylamid nebo substituované akrylamidy, styren nebo substituované styreny, butadien, vinylacetát nebo jiné vinylestery, akrylonitril a methakrylonitril. Výhodné je, převládá-li množství ethylesteru kyseliny akrylové.

Jestliže je žádoucí nízké předběžné zesíťování nebo obsah gelu, jako je tomu například tehdy, když polymerní pojivo je ve formě částic, mohou se použít nízké hladiny nenasycených monomerů s více ethylenickými skupinami. Mezi příklady takových monomerů patří allylester methakrylové kyseliny, diallylester ftalové kyseliny, 1,4-butyldiglykol-dimethakrylát, 1,6-hexandioldiakrylát apod.

Ethylenicky nenasycené monokarboxylové kyseliny se mohou používat v malých množstvích. Příklady takových kyselin je 0 až 5 hmotnostních procent, vztaženo na hmotnost polymerního pojiva, methakrylové kyseliny nebo akrylové kyseliny.

Teplota skelného přechodu polymerního pojiva má vliv na rigiditu, flexibilitu a "zacházení" se zpracovaným substrátem. Je výhodné, jestliže teplota skelného přechodu (vypočtená podle Foxovy rovnice) je od asi + 40 °C do asi - 60 °C.

V polymerační směsi se někdy pro úpravu molekulových hmot polymerního pojiva používají činidla přenášející řetězce, jako jsou například merkaptany, polymerkaptany a halogenové sloučeniny. Obvykle se může používat od 0 do asi 3 hmotnostních procent, vztaženo na hmotnost polymerního pojiva, alkylmerkaptanů se čtyřmi až dvaceti atomy uhlíku, merkaptopropionové kyseliny nebo esterů merkaptopropionové kyseliny. Výhodné je však, jestliže činidlo pro přenos řetězce není přítomno.

Pro minimalizování obsahu formaldehydu se ve vodě rozpustném prostředí s výhodou při přípravě polymerního pojiva používají polymerační přísady, jako jsou například iniciátory, redukční činidla, činidla pro přenos řetězce, biocidy, povrchově aktivní činidla a podobné přísady, které samy neobsahují formaldehyd, netvoří formaldehyd během polymerace a netvoří ani neuvolňují formaldehyd během zpracování flexibilních poresních materiálů. Jestliže jsou ve vodě rozpustném prostředí přijatelné nízké hladiny formaldehydu nebo jestliže existují důvody pro použití přísad, které generují nebo uvolňují formaldehyd, lze používat v podstatě neformaldehydové ve vodě rozpustné prostředky.

Jestliže polymerní pojivo je ve formě emulse-polymerovaná vodná disperse, je výhodná relativně malá velikost částic, jako je například 60 nm, proti relativně velké velikosti částic, jako je například 250 nm. Jestliže se polymerní pojivo připravuje ve formě emulse-polymerovaná vodná disperse, je výhodné, jestliže se veškerá dvojmocná kyselina přidá do reakční nádoby těsně před iniciací polymerační reakce, aby se zvýšila její inkorporace do polymerního pojiva.

Jestliže polymerní pojivo je ve formě emulse-polymerovaná vodná disperse, mohou tyto částice sestávat ze dvou nebo více fází, jako jsou například částice s jádrem/slupkou, částice s jádrem/slupkou, kdy slupka neúplně obaluje jádro, částice s jádrem/slupkou s více jádry, částice se vzájemně

se pronikající sítí a podobné.

Před zpracováním poresního substrátu je potřeba uvést ve vodě rozpustný neformaldehydový prostředek obsahující polymerní pojivo (kde pojivo obsahuje kopolymerovanou ethylenicky nenasycenou dikarboxylovou kyselinu nebo její poloester nebo anhydrid) do kontaktu s fixovanou bází, aby se prostředek zneutralizoval. Je potřeba, aby se fixovanou bází zneutralizovalo asi 20 % až asi 80 % skupin dikarboxylových kyselin (vypočteno jako ekvivalenty bází).

Jestliže se použije poloester dikarboxylové kyseliny nebo anhydrid dikarboxylové kyseliny, ekvivalenty kyseliny se vypočtou tak, aby odpovídaly tomu derivátu dikarboxylové kyseliny, který se používá. Výhodné je zneutralizovat asi 40 % až asi 60 % skupin dikarboxylové kyseliny fixovanou bází, vypočteno jako ekvivalenty bází.

Ve ve vodě rozpustném neformaldehydovém prostředku se mohou používat také konvenční složky, jako jsou například emulgační činidla, pigmenty, plnidla, antimigrační činidla, vulkanizační činidla, shlukovací činidla, smáčecí činidla, biocidy, změkčovadla (plastifikátory), protipěnění činidla, barviva, vosky a antioxidační činidla. Výhodné je používat antimigrační činidla, jako je například anorganická sůl nebo kvarterní amoniová sůl. Výhodnější je používat jako antimigrační činidla trimethyl(mastný zbytek)amoniumchlorid nebo diallyldimethylamoniumchlorid ("DADMAC"). Nejvýhodnější je používat DADMAC v hodnotě asi 0,5 hmotnostního procenta až asi 1,0 hmotnostního procenta, vztaženo na suchou hmotnost polymerního pojiva.

Mezi flexibilní poresní substráty zpracované způsobem podle tohoto vynálezu patří papír, kůže, tkané nebo netkané textilie a podobné materiály. Netkané textilie mohou obsahovat přírodní vlákna, jako je například dřevěná papírovina nebo syntetická vlákna, jako je například polyester, tkaniny na bázi celulosy nebo sklo či jejich směsi. Ve vodě rozpustný

neformaldehydový prostředek se může aplikovat konvenčními technikami, jako je například rozprašování, ať pomocí vzduchu či bez, impregnování s velmi krátkou lázní, nasycení, natírání, clonové natírání nebo podobnými.

Ve vodě rozpustný neformaldehydový prostředek se po aplikaci na flexibilní poresní substrát může zahřát, aby došlo k vysušení a vulkanizaci. Doba a teplota zahřívání bude ovlivňovat rychlost sušení, zpracovatelnost, manipulovatelnost a rozvoj vlastností zpracovaného substrátu. Zpracování teplem se s výhodou provádí po dobu pěti minut při teplotě 150 °C, pro substráty, které jsou odolné proti zpracování, je ale výhodnější provádět zpracování po dobu pěti minut při teplotě 180 °C.

Tento vynález bude nyní ilustrován pouze pomocí příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava ve vodě rozpustného polymerního pojiva obsahujícího itakonovou kyselinu (příprava vzorku 1)

Do třílitrového skleněného reaktoru, který obsahoval 710 g deionizované vody (DI) a 65,6 g laurylsulfátu sodného a který byl promýván dusíkem po dobu třiceti minut za teploty místnosti a potom zahřát na 57 °C, se přidá ^{66g} emulze monomeru číslo 1 ("ME č.1") (viz níže) a 15 g deionizované vody. Po dvou minutách se při teplotě 56 °C přidají roztoky 5 g 0,15% vodného heptahydrátu síranu železnatého a 3,33 g persíranu amonného ve 20 g deionizované vody a 0,17 g bisulfitu sodného ve 20 g DI vody. Během následujících dvou minut se teplota exothermní reakcí zvýší na 61,5 °C. Následuje rovnovážné přidávání ME č.1 a roztoku 0,88 g bisulfitu sodného v 60g deionizované vody. Přidávání proběhlo během 126 minut za teploty v rozmezí od 56,5 °C do 61,5 °C. Na konci přidávání bylo přidáno 30 g deionizované vody. Po 55 minutách se teplota reakční směsi snížila z 58 °C na 49 °C. Potom byl při-

dán roztok 1,0 g terc.butylhydroperoxidu v 10 g deionizované vody a 0,7 g sodné soli sulfoxylanu formaldehydu v 10 g deionizované vody. Po 15 minutách při teplotě 47 °C byly přidány stejné roztoky. Po dalších 15 minutách se při teplotě 44,5 °C přidají další podíly těchto dvou roztoků. Vzorek 1 měl obsah pevné látky 38,2 % a velikost částic 60 nanometrů.

Tabulka I-1

Emulze monomeru č. 1 (ME č.1) pro příklad 1

650 g deionizované vody
16,5 g laurylsulfátu sodného
950 g ethylesteru kyseliny akrylové (EA)
50 g itakonové kyseliny (IA)

Příklad 2

Příprava ve vodě rozpustného polygumního pojiva obsahujícího fumarovou kyselinu (příprava vzorku 2)

Ke 100 g deionizované vody (DI) a 5 g laurylsulfátu sodného a 50 g kyseliny fumarové ve třílitrovém míchaném skleněném reaktoru, který se promývá 30 minut dusíkem, se za teploty místnosti začne a dále se při teplotě 55 °C přidává 66 g emulze monomeru č. 2 ("ME č. 2") (viz níže) a 15 g deionizované vody. Po dvou minutách se při teplotě 55 °C přidají roztoky 5 g 0,15% heptahydrátu síranu železnatého a 3,3 g persíranu amonného ve 20 g deionizované vody a 0,17 g bisulfitu sodného ve 20 g deionizované vody. Během následujících minut stoupla exothermně reakční teplota na 59 °C. Následuje rovnovážné přidávání ME č. 2 a roztoku 0,88 g bisulfitu sodného v 60 g deionizované vody. Přidávání probíhá po dobu 125 minut za teploty v rozmezí od 55,5 °C do 59 °C. Na konci se přidá 30 g deionizované vody. Po dvaceti minutách, během nichž klesne teplota z 56 °C na 49 °C, se přidají roztoky 1,0 g terc.butylhydroperoxidu v 10 g deionizované vody a 0,7 g isoaskorbové kyseliny v 10 g DI vody. Po patnácti minutách se při teplotě 42 °C přidají stejné roztoky. Vzorek 2 měl obsah pevných látek 39,0 % a velikost částic 100 nanometrů.

Tabulka II-1

Emulze monomeru č. 2 (ME č. 2) pro příklad 2

300 g deionizované vody

28,3 g laurylsulfátu sodného

950 g ethylesteru kyseliny akrylové

Srovnávací příklad A

Příprava ve vodě rozpustného polymerního pojiva obsahujícího methakrylovou kyselinu (příprava srovnávacího vzorku A)

Do třílitrového skleněného reaktoru, který obsahuje 710 g deionizované vody (DI voda) a 65,6 g laurylsulfátu sodného a který se proplachuje dusíkem třicet minut za teploty místnosti, jehož obsah se zahřeje na teplotu 57 °C, se přidá 66 g emulze monomeru č. A1 (ME č. A1) (viz níže) a 15 g deionizované vody. Po dvou minutách se při teplotě 56 °C přidají roztoky 5 g 0,15% heptahydrátu síranu sodného (ve vodě), 3,33 g persíranu amonného ve 20 g DI vody a 0,17 g bisulfitu sodného ve 20 g deionizované vody. Během následující minuty díky exothermní reakci dojde ke zvýšení teploty směsi na 61 °C, načež se začne přidávat rovnovážné množství ME č. A1 a roztok bisulfitu sodného (0,88 g) v deionizované vodě (60 g). Adice se provádí po dobu 120 minut, při čemž teplota směsi během přidávání se udržuje v rozmezí mezi 56 a 61 °C. Na konci přidávání se přidá 30 g DI vody. Po 55 minutách, během nichž se teplota sníží z 56 °C na 48 °C, se přidají roztoky 1,0 g terc.butylhydroperoxidu v 10 g deionizované vody a 0,7 g sodné soli sulfoxylanu formaldehydu v 10 g DI vody. Po 15 minutách při teplotě 46 °C se přidají stejné roztoky terc.butylhydroperoxidu a sodné soli sulfoxylanu formaldehydu. Po patnácti minutách se při teplotě 45,5 °C opět přidají tyto dva stejné roztoky. Srovnávací vzorek A měl obsah pevných látek 38,3 % a velikost částic 60 nm.

Tabulka A1

Emulze monomeru č. A1 (ME č. A1) pro srovnávací účely

Srovnávací příklad A

650 g DI vody

16,5 g laurylsulfátu sodného

945 g ethylesteru kyseliny akrylové (EA)

a 55 g akrylové kyseliny (AA)

Příklad 3

Neutralizace ve vodě rozpustných polymerních pojiv obsahujících kyselinu

K ve vodě rozpustným polymerním pojivům se za míchání přidává voda a následující vodné roztoky fixovaných bazí (jak uvedeno v tabulce III-1).

Tabulka III-1

Formulace vzorku 1 (všechna množství jsou uvedena v gramech)

vzorek	vzorek 1	DI voda	5% Na ₂ CO ₃	10% KOH	10% DADMAC
1A	125	406,94	0	0	0
1B	75	240,58	2,35	1,24	0
1C	75	236,99	4,71	2,47	0
1D	125	388,84	7,84	4,12	6,14
1E	75	233,4	7,06	3,71	0
1F	125	377,03	19,61	10,30	0

DADMAC zde používaný znamená diallyldimethylamoniumchlorid.

Tabulka III-2

Formulace vzorku 2 (všechna množství jsou uvedena v gramech)

Vzorek	vzorek 2	DI voda	5% NaOH	10% KOH	10% DADMAC
2A	65	216,67	-	-	-
2B	65	214,58	0,87	1,22	-
2C	65	212,48	1,75	2,44	-
2D	65	209,94	1,75	2,44	2,54
2E	65	211,21	1,75	2,44	1,27
2F	65	210,39	2,62	3,66	-
2G	65	206,2	4,37	6,1	-
2H	65	211,79	-	4,88	-
2I	65	213,18	3,49	-	-
2J	65	203,58	-	13,09	(CsOH(10%))

Zde používaný DADMAC znamená diallyldimethylamoniumchlorid.

Tabulka III-3

Formulace srovnávacího vzorku A (všechna množství jsou uvedena v gramech)

vzorek	srovn. vzorek A	DI voda	5% Na ₂ CO ₃	10% KOH	10% DADMAC
AA	125	406,94	0	0	0
AB	75	240,58	2,35	1,24	0
AC	75	236,99	4,71	2,47	0
AD	125	388,84	7,84	4,12	6,14
AE	75	233,4	7,06	3,71	0
AF	125	377,03	19,61	10,30	0

Zde používaný DADMAC znamená diallyldimethylamoniumchlorid.

Ve shora uvedených příkladech je vzorek 1 (5 hmotnostních procent itakonové kyseliny) a srovnávací vzorek A (5,5 hmotnostního procenta kyseliny akrylové) ekvimolární pokud jde o ekvivalenty kopolymerované kyseliny. Vzorek 2 obsahuje 5 hmotnostních procent kyseliny fumarové. Fixované báze používané pro zneutralizování kopolymerované kyseliny v příkladu 2 vedly k 0%, 20%, 40%, 60%, 80% a 100% neutralizaci kopolymerovaných kyselin (při použití stejného množství iontů sodíku a draslíku). Vedle toho existuje 40% neutralizace pojiv (1D, 2D, AD), kdy k neutralizaci dochází z 20 % draslíkem a z 20 % sodíkem a dále se přidává 10 % DADMACu. Vzorek 2E se neutralizuje z 20 % draslíkem a z 20 % sodíkem a dále se přidává 5 % DADMACu. Vzorek 2J se neutralizuje 40 % cesia. Fyzikální vlastnosti zpracování neutralizací jsou uvedeny níže v tabulce III-4.

Tabulka III-4

Vlastnosti zpracování neutralizací

vzorek	% zneutralizované kopolymerované kyseliny	pH
1A	0	3,00
1B	20	5,88
1C	40	6,76
1D	40	6,75

Tabulka III-4 (pokračování)

vzorek	% zneutralizované kopolymerované kyseliny	pH
1E	60	7,21
1F	00	8,01
2A	0	2,51
2B	20	4,48
2C	40	6,26
2D	40	6,40
2E	40	6,49
2F	60	6,98
2G	100	8,19
2H	40	5,97
2I	40	6,41
2J	40	6,28
AA	0	2,76
AB	20	6,51
AC	40	7,06
AD	40	7,12
AE	60	7,43
AF	100	7,86

Příklad 4

Zpracování netkaných substrátů a testování na trvanlivost při praní a při chemickém čištění a na pevnost tkaniny v tahu

Pro testování trvanlivosti byla použita česaná netkaná textilie vyrobená z DACRONu 371W (dernier 1,5, délka pásu 3,5 cm o hmotnosti 0,6 kg na m². Pro zpracování neutralizací (podle příkladu 3) byly použity 9% polymerní pevné látky. Tkanina nesená na podkladové tkanině ze skleněných vláken byla nasycena ve zpracovávací lázni podle příkladu 3. Potom byla nechána projít fulárem: Birch Bross při $2,81 \cdot 10^4$ kg/m². Potažená tkanina byla odebrána z podkladové tkaniny a umístěna na drátěné síto v Mathiasově peci na dobu pěti minut při teplotě 150 °C.

Přidané pojivo (kterého bylo asi 45 hmotnostních procent vztaženo na hmotnost tkaniny) bylo změřeno pro každou tkaninu. Trvanlivost zpracované netkané textilie byla testována ve standardní chemické čističce a ve standardní pračce. Pevnost tkaniny v tahu byla testována jak popsáno níže.

Při chemickém čištění se tkaniny ušijí na textilií z polyesteru a bavlny (50 : 50). Tyto vzorky byly vloženy do komerční chemické čističky SPEED QUEEN Model CD2811 spolu s pěti froté ručníky. Jako čisticí rozpouštědlo bylo použito DOWPER CS. Vzorky byly čištěny v pěti po sobě následujících cyklech. Tyto vzorky byly pak vyhodnocovány srovnáním s řadou standardů stupnicí 1 až 5. Stupeň "5" znamená, že vzorek byl perfektní a nebyl nijak poškozen, zatímco stupněm "1" se hodnotí vzorek, který měl mnoho žmolků a byl značně roztrhán. Mezistupně 2, 3 a 4 odpovídají odpovídajícím poškozením mezi stupni 1 a 5.

Trvanlivost při praní byla hodnocena v pračce KEN MORE Ultra Fabric Care Heavy Duty 80/Series s přibližně 0,15 % (Hmotnostní procenta) roztoku detergentu PENNWALT PENNICO PLUS ve vodě o teplotě 54,4 °C. Do pračky bylo přidáno deset froté ručníků. Test byl opakován dokud se tkanina neroztrhala na více než jeden díl.

Pevnost tkaniny v tahu byla měřena v příčném směru na proužku nasycené netkané textilie široké 2,5 cm. Proužek byl upevněn v testovacím přístroji Thwing-Albert Intellect II INSTRON. Vzorky byly natahovány do prasknutí rychlostí 30,48 cm za minutu. Maximální hodnota byla zaznamenána. Vzorky byly testovány po třicetiminutovém namáčení v roztoku čisticího činidla DOWPER CS nebo v horkém roztoku detergentu (54,4 °C).

Tabulka IV-1

Trvanlivost zpracovaných netkaných vzorků při praní a čištění za sucha

vzorek	trvanlivost při praní (počet cyklů)	trvanlivost při chem. čištění (hodnocení)	pevnost tkaniny v tahu (g/cm)	
			DOWPER	horký d.
1A	13	3,3	43,7	84,6
1B	39	3,5	139,8	214,6
1C	40	3,6	161,4	261,4
1D	51	4,0	169,3	258,3
1E	40	3,8	164,9	175,9
1F	7	3,0	114,2	44,1
2A	3	3,0	47,2	75,9
2B	13	3,75	119,3	229,9
2C	29	4,25	154,7	222,4
2D	více než 53	5	168,9	222,8
2E	44	4,75	168,1	233,1
2F	32	4,5	170,1	163,4
2G	9	4,0	137,0	69,3
2H	42	4,75	183,9	245,7
2I	14	3,9	157,0	203,9
2J	více než 53	4,25	205,9	214,6
AA	2	2,5	25,9	27,9
AB	2	2,75	57,5	49,2
AC	2	3,0	103,1	43,7
AD	4	3,45	98,8	43,3
AE	2	3,3	131,9	34,3
AF	1	3,0	102,98	26,4

Vzorky 1B, 1C, 1D a 1E podle tohoto vynálezu vykazují zlepšenou trvanlivost při chemickém čištění, lepší trvanlivost při praní a vyšší pevnost v tahu za mokra, jestliže se srovnávají vzorky stejného polymeru, který není zneutralizován do žádaného stupně fixovanou bází (vzorky 1A, 1F) a zvláště pak srovnávací vzorky, které obsahují kyselinu akrylovou (AA až AF) bez ohledu na stupeň neutralizace.

Vzorky 2B, 2C, 2D, 2E, 2F, 2H, 2I a 2J podle tohoto vynálezu vykazují zlepšenou trvanlivost při chemickém čištění, mnohem vyšší při praní a vyšší pevnost v tahu za mokra při srovnání se vzorky stejného polymeru, který není zneutralizován do žádaného stupně fixovanou bází (vzorky 2A, 2G) a zvláště se srovnávacími vzorky obsahujícími kyselinu akrylovou (AA až AF) bez ohledu na stupeň neutralizace. Přidání DADMAC, kationtové kvarterní^{amoniové} sloučeniny, která může ovlivňovat resistenci během zpracování netkané textilie, poskytuje zlepšené vlastnosti, zvláště trvanlivost při chemickém čištění zpracované netkané textilie.

Příklad 5

Trvanlivost polymerního pojiva neutralizovaného fixovanou bází kvarterního amoniumhydroxidu při praní a chemickém čištění

Vzorek 1 byl zneutralizován tetrabutylamoniumhydroxidem jako v příkladu 1, potom byl aplikován na netkanou textilií a testován stejným způsobem jako v příkladu 4 s následujícími výsledky.

Tabulka V-1

Zpracování a vlastnosti netkaných textilií, jestliže se pro neutralizaci jako fixovaná báze používá tetrabutylamoniumhydroxid

vzorek	zneutrali- zováno (%)	pH	trvanlivost při praní (počet cyklů)	trvanlivost při chem. čištění (hodnocení)
5A	0	2,58	10	3
5B	20	4,66	18	3,4
5C	40	5,40	16	3,9
5D	60	6,25	16	3,6
5E	100	8,90	3	1

Vzorky 5B, 5C a 5D podle tohoto vynálezu vykazují lepší trvanlivost při praní a při chemickém čištění než vzorky 5A a 5E, které nejsou do žádaného stupně zneutralizovány fixovanou bází.

Příklad 6

Trvanlivost ve vodě rozpustného polymerního pojiva obsahujícího itakonovou kyselinu zneutralizovaného do 40 % těkavou nebo fixovanou bází při chemickém čištění

Vzorek 1 byl formulován, potom byl aplikován na substrát, načež byla vyhodnocována trvanlivost při chemickém čištění podle příkladů 3 a 4.

Tbáulka VI-1

Zpracování a vlastnosti textilií (netkaných), jestliže se pro neutralizaci používá těkává a fixovaná báze

vzorek	% neutralizace/báze	pH	trvanlivost při chemickém čištění (hodnocení)
6A	0%	2,9	2,9
6B	50% NH_4OH	7,5	3,25
6C	20% NaCO_3 + 20% KOH	6,7	4,1
6D	20% NaOH + 20% KOH	6,7	4,5
6E	40% NaOH	6,9	4,75

Vedle neutralizující báze obsahovaly vzorky 6C, 6D a 6E 10 % DADMACu vztaženo na ekvivalenty kyseliny.

Vzorky 6C, 6D a 6E podle tohoto vynálezu byly zneutralizovány do žádoucího stupně neutralizací fixovanou bází. Vzorek 6B, který byl zneutralizován do žádoucího stupně neutralizací těkavou bází hydroxidu amonného, měl menší odolnost vůči chemickému čištění než vzorek 6A, který nebyl zneutralizován.

Příklad 7

Příprava tvrdšího ve vodě rozpustného polymerního pojiva obsahujícího kyselinu fumarovou, neutralizace, aplikace na substrát a vyhodnocení (příprava vzorku 7)

Do třílitrového míchaného skleněného reaktoru, který ob-

sahoval 100 g deionizované vody ("DI") a 30 g laurylsulfátu sodného spolu se 40 g kyseliny fúmarové a který byl promýván třicet minut dusíkem za teploty místnosti, se po zahřátí na 60 °C přidá 66 g emulze monomeru č. 7 (ME č. 7) a 15 g DI vody. Po dvou minutách se při teplotě 60 °C přidají roztoky 5 g 0,15% vodného heptahydrátu síranu železnatého a 3,3 g persíranu amonného ve 20 g deionizované vody a 0,17 g bisulfitu sodného ve 20 g deionizované vody. Během následující minuty byl pozorován exothermní vzestup teploty na 63 °C, načež se začne přidávat rovnovážné množství ME č. 7 a roztok 0,88 g bisulfitu sodného v 60 g deionizované vody. Přidávání probíhá po dobu 124 minut s teplotou během přidávání v rozmezí od 63 do 65,5 °C. Na konci se přidá 20 g deionizované vody. Po třiceti minutách, během nichž teplota spadne ze 65 °C na 55 °C, se přidá 1,0 g terc.butylhydroperoxidu v 10 g deionizované vody a 0,7 g kyseliny isoaskorbové v 10 g DI vody. Po dvaceti minutách se při teplotě 48 °C přidají stejné roztoky terc.butylhydroperoxidu a kyseliny isoaskorbové. Po dalších 15 minutách se při teplotě 45 °C přidají další dva podíly stejných roztoků. Vzorek 7 měl obsah pevných látek 38,7 % a velikost částic 60 nanometrů.

Tabulka VII-1

Emulze monomeru č. 7 (ME č. 7) pro příklad 7

300 g deionizované vody

51,6 g laurylsulfátu sodného

560 g ethylesteru kyseliny akrylové

400 g methylesteru kyseliny methakrylové

Podíly vzorku 7 byly neutralizovány neutralizačními činidly způsobem podle příkladu 3. Dosažené hodnoty pH jsou uvedeny níže v tabulce VII-2.

Tabulka VII-2

Vlastnosti zpracování neutralizací

vzorek	% zneutralizované kopolymerované kyseliny	pH
7A	0	2,53
7B	10 % Na_2CO_3 + 10 % KOH	4,20
7C	20 % Na_2CO_3 + 20 % KOH	5,07
7D	20 % Na_2CO_3 + 20 % KOH (+ 10 % DADMAC)	5,18
7E	30 % Na_2CO_3 + 30 % KOH	5,73
7F	50 % Na_2CO_3 + 50 % KOH	6,30

Vzorky 7A až 7F byla nasycena netkaná textilie. Tyto vzorky byly testovány podle příkladu 4. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VII-3.

Tabulka VII-3

Trvanlivost zpracovaných netkaných vzorků při praní a chemickém čištění a jejich pevnost v tahu

vzorek	trvanlivost při praní (počet cyklů)	trvanlivost při chem. čištění (hodnocení)	pevnost v tahu (g/cm)	
			DOWPER	hor.deter.
7A	9	1	62,6	229,9
7B	11	2,5	126,8	322,0
7C	16	3,25	164,9	353,1
7D	9	3,7	174,4	388,6
7E	16	3,75	204,7	356,7
7F	9	3,6	162,2	204,3

Vzorek 7 podle tohoto vynálezu neutralizovaný do žádaného stupně fixovanou bází jako v příkladech 7B až 7E dává obvykle lepší výsledky trvanlivosti při praní a při chemickém čištění i v pevnosti v tahu ve srovnání se vzorky 7A a 7F, které nebyly neutralizovány do žádaného stupně.

Příklad 8

Příprava měkčího ve vodě rozpustného polymerního pojiva obsahujícího kyselinu fumarovou, neutralizace, aplikace na substrát a vyhodnocení (příprava vzorku 8)

Do třílitrového skleněného reaktoru, který obsahoval 800 g deionizované vody ("DI") a 65,6 g laurylsulfátu sodného se 40 g fumarové kyseliny a který se proplachuje třicet minut dusíkem za teploty místnosti, se po zahřátí na 60 °C přidá ^{66g} emulze monomeru č. 8 ("ME č. 8") a 15 g deionizované vody. Po dvou minutách se při teplotě 59 °C přidají roztoky 5 g 0,15% vodného heptahydrátu síranu železnatého se 3,3 g persíranu amonného ve 20 g DI vody a 0,17 g bisulfitu sodného ve 20 g DI vody. Během následující minuty byl pozorován exothermní vzestup teploty na 63 °C. Začne se rovnoměrně přidávat ME č. 8 a roztok 0,88 g bisulfitu sodného v 60 deionizované vody. Přidávání probíhá po dobu 120 minut, při čemž se teplota udržuje na 62 až 65 °C. Na konci přidávání se přidá 30 g DI vody. Po pěti minutách, během nichž se teplota sníží ze 62,5 °C na 60 °C, se přidá 1,0 g terc. butylhydroperoxidu v 10 g DI vody a 0,7 g isoaskorbové kyseliny v 10 g DI vody. Po patnácti minutách se při teplotě 55 °C přidají stejné roztoky terc. butylhydroperoxidu a isoaskorbové kyseliny. Po dalších deseti minutách se při teplotě 53 °C přidají další dva podíly stejných roztoků. Vzorek 8 měl obsah pevných látek 39,1 % a velikost částic 60 nm.

Tabulka VIII-1

Emulze monomeru č. 8 (EM č. 8) pro příklad 8

500 g deionizované vody

16,5 g laurylsulfátu sodného

560 g ethylesteru kyseliny akrylové

400 g butylesteru kyseliny akrylové

Podíly vzorku 8 byly neutralizovány neutralizačními činidly způsobem podle příkladu 3 jak je to uvedeno níže v tabulce VIII-2. Vzorky 8A až 8E byly použity pro zpracování poresní netkané textilie a testovány na trvanlivost při

chemickém čištění jak je shora popsáno v příkladu 4. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VIII-2.

Tabulka VIII-2

Neutralizace a testování netkaných textilií vzorkem 8

vzorek	% neutralizované kopoly- merované kyseliny	trvanlivost při chem. čištění (hodnocení)
8A	0 % (+ 10 % DADMAC)	1
8B	10 % Na_2CO_3 + 10 % KOH (+ 10 % DADMAC)	1,8
8C	20 % Na_2CO_3 + 20 % KOH (+ 10 % DADMAC)	2
8D	30 % Na_2CO_3 + 30 % KOH (+ 10 % DADMAC)	3,5
8E	50 % Na_2CO_3 + 50 % KOH (+ 20 % DADMAC)	1

Vzorky 8B, 8C a 8D podle tohoto vynálezu neutralizované do žádaného stupně poskytly lepší trvanlivost při chemickém čištění než vzorky 8A a 8E, které nebyly neutralizovány do žádaného stupně.

Příklad 9

Příprava ve vodě rozpustného polymerního pojiva obsahujícího poloester fumarové kyseliny (monobutylester kyseliny fumarové) (příprava vzorku 9), neutralizace, aplikace na substrát a vyhodnocení

Třilitrový skleněný reaktor, který se míchá a který obsahuje 900 g deionizované vody a 40 g laurylsulfátu sodného, se zahřeje na 80 °C. Přidá se roztok 2,2 g persíranu amonného ve 20 g deionizované vody. Začne se přidávat rovnovážná směs emulze monomeru číslo 9 (ME č. 9) (viz níže) a roztoku 2,2 g persíranu amonného v 75 g deionizované vody. V přidávání se pokračuje po dobu asi 105 minut za teploty v rozmezí od 78 do 85 °C. Na konci přidávání se přidá 35 g deionizované vody. Po 65 minutách, během nichž se teplota směsi sníží z 83 °C na 53 °C, se přidají roztoky 1,0 g terc.butylhydroperoxidu a 5 g DI vody a 0,5 g isoaskorbové kyseliny v 10 g DI vody. Po třiceti minutách se při teplotě 47 °C přidají stejné roztoky terc.butylhydroperoxidu a

isoaskorbové kyseliny. Po dalších 15 minutách se při teplotě 44 °C přidají další dva podíly stejných roztoků. Vzorek 9 měl obsah pevných látek 41,6 % a velikost částic 90 nm.

Tabulka IX-1

Emulze monomeru č. 9 (ME č. 9) pro příklad 9

275 g deionizované vody

20 g laurylsulfátu sodného

950 g ethylesteru kyseliny akrylové

50 g monobutylesteru kyseliny fumarové

Podíly vzorku 9 byly zneutralizovány neutralizačními činidly způsobem podle příkladu 3. Dosažené hodnoty pH jsou uvedeny níže v tabulce IX-2. Počet ekvivalentů dostupné kyseliny byl vzat tak, aby byl stejný jako počet ekvivalentů kyseliny v ekvimolárním množství kyseliny fumarové.

Tabulka IX-2

Vlastnosti zpracování neutralizací

vzorek	% neutralizované kopolymerované kyseliny	pH
9A	0	2,67
9B	5 % Na_2CO_3 + 5 % KOH	5,06
9C	10 % Na_2CO_3 + 10 % KOH	5,80
9D	10 % Na_2CO_3 + 10 % KOH (+ 10 % DADMAC)	5,86
9E	20 % Na_2CO_3 + 20 % KOH	7,40
9F	20 % Na_2CO_3 + 20 % KOH (+ 10 % DADMAC)	7,54
9G	30 % Na_2CO_3 + 30 % KOH	8,26
9H	50 % Na_2CO_3 + 50 % KOH	9,41

Vzorky 9A až 9H byla nasycena netkaná textilie, načež byla testována podle příkladu 4. Výsledky jsou uvedeny v tabulce IX-3.

Tabulka IX-3

Trvanlivost zpracovaných netkaných vzorků při praní a chemickém čištění

vzorek	trvanlivost při praní (počet cyklů)	trvanlivost při chemickém čištění (hodnocení)	pevnost v tahu (g/cm)	
			DOWPER	horký deter.
9A	3	1	14,9	53,1
9B	3	1	28,7	99,6
9C	7	2	57,1	125,6
9D	18	2,1	80,7	134,6
9E	10	2,75	74,8	120,5
9F	18	3,25	93,3	125,2
9G	5	2	63,8	96,1
9H	2	1	31,1	55,5

Vzorek 9 podle tohoto vynálezu neutralizovaný do žádaného stupně fixovanou bází jako v příkladu 9C až 9H poskytuje obecně lepší výsledky při testování trvanlivosti při praní a chemickém čištění a také při testování pevnosti v tahu ve srovnání se vzorky 9A, 9B a 9F, které nebyly neutralizovány do žádaného stupně.

Příklad 10

Vliv velikosti částic na vlastnosti polymerních pojiv obsahujících itakonovou kyselinu a akrylovou kyselinu

Pro přípravu analog těchto vzorků o větších velikostech částic se znovu připraví vzorek 1 a srovnávací vzorek A tak, že se použije 0,25% laurylsulfát sodný místo 2,3% laurylsulfátu sodného používaného v příkladu 1 a ve srovnávacím příkladu 1. Analog vzorku 1 s větší velikostí částic je označen jako vzorek 10A. Analog srovnávacího vzorku A s větší velikostí částic je označován jako srovnávací vzorek 10B.

Tabulka X-1

Vlastnosti vzorků podle velikosti částic

vzorek	složení	velikost částic (nanometry)
1	95 EA/5 IA	60
10A	95 EA/5 IA	297
srov.A	4,5 EA/5,5 AA	60
srov.10B	94,5 EA/5,5 AA	257

Každý ze vzorků, který je charakterizován v tabulce X-1, byl zneutralizován z 20 % působením uhličitanu sodného a z dalších 20 % působením hydroxidu draselného. Potom se přidá 10 % DADMACu (vztaženo na ekvivalenty kyseliny) způsobem podle příkladu 3. Netkaná textilie se zpracuje s každým zneutralizovaným vzorkem a testuje se způsobem podle příkladu 4. Výsledky jsou uvedeny v tabulce X-2.

Tabulka X-2

Trvanlivost zpracovaných netkaných vzorků při praní a při chemickém čištění

vzorek	trvanlivost při praní (počet cyklů)	trvanlivost při chemickém čištění (hodnocení)
1	30	4,5
10A	12	3,2
srov.A	0	2,2
srov.10B	0	2,7

Všechny tyto vzorky byly zneutralizovány fixovanou bází do žádaného stupně neutralizace. Prostředky podle tohoto vynálezu zneutralizované do žádaného stupně (tj. vzorky 1 a 10A) poskytly lepší trvanlivost při praní a při chemickém čištění ve srovnání se dvěma srovnávacími vzorky (srovnávací vzorky A a 10B). Menší velikost částic vzorku podle tohoto vynálezu (tj. vzorku 1) je lepší než větší velikost částic vzorku podle tohoto vynálezu (tj. vzorek 10A).

Příklad 11

Příprava ve vodě rozpustného polymerního pojiva obsahujícího fumarovou kyselinu, zpracování netkané textilie na bázi celulosy a vyhodnocení (příprava vzorku 11)

Do třílitrového míchaného skleněného reaktoru, který obsahoval 1000 g deionizované ("DI") vody a 2,5 g laurylsulfátu sodného spolu s 50 g fumarové kyseliny (FA) a který byl proplachován třicet minut dusíkem za teploty místnosti, se po zahřátí na teplotu 55 °C přidá 66 g emulze monomeru číslo 11 ("ME č. 11") (viz níže) a 15 g deionizované vody. Po dvou minutách se při teplotě 52,5 °C přidají roztoky 5 g 0,15% vodného heptahydrátu síranu železnatého a 3,3 g persíranu amonného ve 20 gramech DI vody a 0,17 g bisulfitu sodného ve 20 g DI vody. Během následující minuty došlo k exothermickému zvýšení teploty směsi na 56,5 °C. Začne se přidávat současně ME č. 11 a roztok 0,88 g bisulfitu sodného v 60 g deionizované vody tak, aby se oba roztoky přidávaly ve stejných množstvích. V přidávání se pokračuje po dobu 126 minut při teplotě v rozmezí od 56,5 do 57,5 °C. Na konci přidávání se přidá DI voda (30 g). Po dvaceti minutách, během nichž se teplota sníží z 57 °C na 55 °C se přidají roztoky 1,0 g terc.butylhydroperoxidu v 10 g deionizované vody a 0,7 g isoaskorbové kyseliny v 10 g deionizované vody. Po patnácti minutách se při teplotě 52,5 °C přidají stejné roztoky terc.butylhydroperoxidu a isoaskorbové kyseliny.

Po dalších třiceti minutách se při teplotě 42 °C přidají další podíly obou těchto roztoků. Vzorek 11 měl obsah pevných látek 39,1 % a velikost částic 110 nanometrů.

Tabulka XI-1

Emulze monomeru č. 11 (ME č. 11) pro příklad 11

300 g deionizované vody

30,8 g laurylsulfátu sodného

950 g ethylesteru kyseliny akrylové

Tabulka XI-2

Vyhodnocení vlastností netkané textilie na bázi celulosy zpracované s částečně zneutralizovaným vzorkem 11

trvanlivost při praní (počet cyklů bez poškození)	více než 35
trvanlivost při chemickém čištění (hodnocení)	5
pevnost v tahu (g/cm) (DOWPER za mokra)	23

Vzorek 11 podle tohoto vynálezu neutralizovaný fixovanou bází do žádaného stupně vykazuje vysoký stupeň užitečnosti, jestliže jím byla nasycena netkaná textilie na bázi celulosy

Příklad 12

Příprava pojiva s itakonovou kyselinou, částečná neutralizace, aplikace na netkanou textilií ze skleněných vláken a hodnocení (příprava vzorku 12)

Do pětilitrového skleněného reaktoru, který obsahoval 775 g deionizované vody ("DI") a 12 g laurylsulfátu sodného (28 %) a který byl proplachován ^{dušikem} 47 minut za zahřívání na 88 °C, se přidá 89 g emulze monomeru č. 12 ("ME č. 12") (viz níže) a 25 g deionizované vody. Po dvou minutách se při teplotě 85 °C přidá roztok 4,2 g persíranu sodného ve 42 g deionizované vody. Během následující minuty došlo k exothermnímu zvýšení teploty na 87 °C, načež se začne přidávat stejné množství ME č. 12 a roztok 2,5 g persíranu sodného ve 120 g deionizované vody. Přidávání probíhá po dobu 120 minut, při čemž se teplota během přidávání udržuje na 85 °C. Na konci přidávání se přidá 30 g DI vody.

Po 35 minutách, během nichž se teplota reakční směsi sníží na 80 °C se přidají roztoky 12 g heptahydrátu síranu železnatého (0,1%) a 1 g persíranu sodného ve 25 g deionizované vody. Po dvaceti minutách se při teplotě 63 °C přidají roztoky 1,7 g terc.butylhydroperoxidu v 15 g deionizované vody a 0,85 g isoaskorbové kyseliny ve 25 g deionizované vody. Po dalších patnácti minutách se přidají tyto roztoky znovu, tentokrát za teploty 58 °C. Po dalších 15 minutách

se při teplotě 55 °C přidají další dva podíly stejných roztoků. Vzorek 12 měl obsah pevných látek 44,1 %, velikost částic 105 nanometrů a pH = 1,92.

Tabulka XII-1

Emulze monomeru č. 12 (ME č. 12) pro příklad 12

900 g deionizované vody

48,0 g laurylsulfátu sodného (28 %)

857 g ethylesteru kyseliny akrylové (EA)

67,2 g itakonové kyseliny (IA)

747,4 g methylesteru methakrylové kyseliny (MMA)

8,4 g hydroxyethylesteru methakrylové kyseliny (HEMA)

Vzorek 12 byl zneutralizován z 20 % působením Na_2CO_3 a z 20 % působením hydroxidu draselného, každá neutralizace je vztažena na ekvivalenty itakonové kyseliny. Potom se přidá také 10 % (na základě ekvivalentů) DADMACu. Za mokra uhlašený zkušební arch se připraví z materiálu Owens-Corning Fiberglass OCF 685 2,54 cm M-Glass (hmotnost 4,41 kg/9,29 m²). Arch se nasytí na hodnotu 20 % (na základě suché hmotnosti). Vulkanizuje se tři minuty při teplotě 200 °C. Pevnost v tahu za sucha byla stanovována testováním na proužku (2,54 cm x 10,16 cm) vystřiženého z nasyceného archu. Pevnost v tahu byla stanovována délkovou mírou 5,08 cm s rychlostí posunu čelistí 5,08 cm za minutu. Pevnost v tahu za mokra byla stanovována stejným způsobem jako pevnost v tahu za sucha s touto výjimkou, že testovaný proužek byl máčen deset minut při teplotě 82,2 °C ve vodě o pH = 7 před testováním. Pevnost v tahu za horka byla stanovována stejným způsobem jako pevnost v tahu za sucha s tím, že rychlost posunu čelistí byla 2,54 cm za minutu po jedominutové prodlevě v testovací komůrce při 176,7 °C před testem.

Tabulka XII-2

Testování pevnosti v tahu zpracované netkané textilie ze skleněného vlákna

pevnost v tahu za sucha (kg)	12,93
pevnost v tahu za morka (kg)	6,44
pevnost v tahu za horka (kg)	1,13

Netkaná textilie ze skleněného vlákna s prostředkem podle tohoto vynálezu, který byl zneutralizován do žádaného stupně fixovanou bází, vykazuje řadu užitečných pevnostních vlastností.

042712	ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	PŘÍL.
16. IX. 91		

2681-27.1

1. Způsob zpracování flexibilního poresního substrátu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se ve vodě rozpustný neformaldehydový prostředek aplikuje na substrát, načež se prostředek vulkanizuje, při čemž neformaldehydový prostředek obsahuje alespoň jedno polymerní pojivo, toto pojivo obsahuje alespoň jednu kopolymerovanou ethylenicky nenasycenou dikarboxylovou kyselinu nebo její poloester či anhydrid v množství od asi 0,5 hmotnostního procenta do asi 10 hmotnostních procent, vztaženo na hmotnost pojiva, kde toto pojivo je částečně zneutralizováno (z asi 20 % až asi 80 % vypočtených ekvivalentů kyseliny kopolymerované dikarboxylové kyseliny nebo jejího poloesteru nebo anhydridu) alespoň jednou fixovanou bází.
2. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se prostředek vulkanizuje zahřátím.
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že pojivo obsahuje alespoň jednu kopolymerovanou ethylenicky nenasycenou dikarboxylovou kyselinu, její poloester nebo její anhydrid, v množství od asi 2 hmotnostních procent do asi 8 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost uvedeného pojiva.
4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících bodů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že alespoň jedna kopolymerovaná ethylenicky nenasycená dikarboxylová kyselina, její poloester nebo anhydrid, se používá v množství od asi čtyř hmotnostních procent do asi šesti hmotnostních procent, vztaženo na hmotnost uvedeného pojiva.
5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících bodů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že fixovaná báze se používá v množství, které je dostatečné pro zneutralizování od asi 40 % do asi 60 % vypočtených ekvivalentů kyseliny.

6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících bodů, v y - z n a č u j í c í s e t í m , že prostředek obsahuje také kvarterní amoniovou sůl.
7. Způsob podle bodu 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako kvarterní amoniová sůl používá diallyldimethyl-amoniumchlorid.
8. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících bodů, v y - z n a č u j í c í s e t í m , že se jako substrát používá netkaná textilie.
9. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících bodů, v y - z n a č u j í c í s e t í m , že polymerní pojivo je ve formě emulze - polymerovaná vodná disperse s velikostí částic asi 60 nanometrů.
10. Flexibilní poresní substrát, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ho lze získat způsobem podle kteréhokoliv z předcházejících bodů.

Zastupuje: