



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94106932.X

[51]Int.Cl⁵

C08F265 / 00

[43]公开日 1995 年 3 月 15 日

[22]申请日 94.4.26

[30]优先权

[32]93.4.27 [33]DE[31]P4313714.8

[71]申请人 罗姆有限公司

地址 联邦德国达姆施塔特

[72]发明人 H·保尔 J·克里斯特纳
M·L·威布尔 W·霍恩[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 黄泽雄

C14C 11 / 00

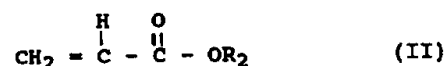
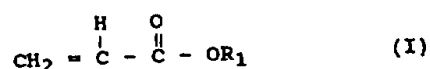
说明书页数:

附图页数:

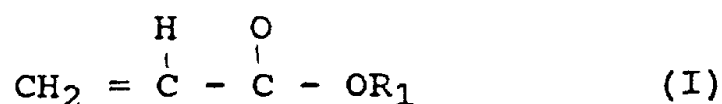
[54]发明名称 用于处理柔韧表面组织的接枝聚合物

[57]摘要

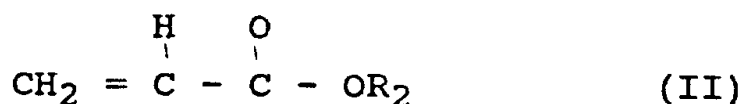
本发明涉及用于柔韧表面组织处理的丙烯酸酯基乳液聚合物, 其中乳液聚合物 EMP 在基质聚合物 BP 上接枝式 I 接枝单体的接枝产物, 式中 R₁ 表示含 2~24 个碳原子的烷基, 该基质聚合物 BP 的 55~100% (重量) 是由式 II 单体形成的。式中 R₂ 表示含 2~24 个碳原子的烷基, 其中, 基质聚合物 BP 对式 I 接枝单体的重量比为 9:1 至 1:1。



1. 用于处理柔韧表面组织的丙烯酸酯基乳液聚合物, 其特征在于, 该乳液聚合物 EMP 是在基质聚合物 BP 上接枝式 I 接枝单体的接枝产物;



式中 R_1 表示含 2~24 个碳原子的烷基, 该基质聚合物 BP 的 55~100% (重量) 是由式 II 单体形成的:



式中 R_2 表示含 2~24 个碳原子的烷基, 其中, 基质聚合物 BP 对式 I 接枝单体的重量比为 9:1 至 1:1。

2. 处理柔韧表面织物的方法, 其特征在于, 将权利要求 1 的丙烯酸酯基乳液聚合物涂在表面上。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于, 将丙烯酸酯基乳液聚合物用于皮革的修饰。

用于处理柔韧表面组织的接枝聚合物

本发明涉及用于柔韧表面组织加工尤其用于皮革涂层的丙烯酸酯基接枝聚合物。

来自鞣制的皮革一般需要进行针对最后使用的修饰。为此皮革加工常常要用化学修饰助剂,这些助剂强烈影响皮革的外观和机械性能。此外,使用化学助剂的修饰操作是例如对皮革浸渍。涂底层和面层(参见F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereichtechnologie, Akademie-Verlag, Berlin 1967, 566~632页; R. Schubert, Lederzurichtungsoberflächenbehandlung des leders, in H. Herfeld, Ed. Bibliothek des leders Bd. 6, Umschauverlag 1982)。在修饰时传统上使用聚氨酯、苯乙烯-丁二烯聚合物、聚氯乙烯(PVC)-聚乙酸乙烯酯聚合物、硝化纤维素和-具有上升趋势-聚丙烯酸酯类的聚合物产品,且一般以分散液形式使用。然而在许多方面聚丙烯酸酯的使用受到了限制,因为聚丙烯酸酯的固有性质不适合于所要求的外观。这样具有例如太高的热塑性,它使皮带的压花性明显变坏。另外,与聚氨酯分散液相比,丙烯酸酯分散液常常不具有足够的冷态柔韧性。对于许多应用例如在涂底层时常常明显地受到丙烯酸酯的过高粘性的妨碍。最后,丙烯酸酯分散液的机械性质如断裂伸长和抗拉强度也不能完全满足高标准要求。这在皮革抗折强度(在Bally-

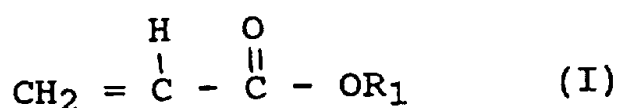
Flexo-meter test) 不足时随之下降。在防水和抗溶剂性 (在聚氨酯分散液中该性能较强) 方面也存在类似的缺陷。

上述缺陷产生改善聚合物产品的技术要求, 该聚合物要具有往下到 -40°C 的冷态柔韧性, 是低热或完全不粘性的, 并同时具有良好的印花性。

在 (未公开的) 德国专利申请 P4211060.2 中, 描述了 (甲基) 丙烯酸酯基皮革处理用的聚合物产品, 它是由 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 链烷醇的 (甲基) 丙烯酸酯接枝到基质聚合物上制成的接枝产物, 该基质聚合物的 55~100% (重量) 由 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 链烷醇丙烯酸酯生成, 其中在两种单体基团中烷基所占的体积 (Van-der-Waals-Volumina) 相差不到 30%。虽然德国专利申请的接枝产品在许多方面取得了进步, 但是在冷态柔韧性方面它还不能完全令人满意。因此仍然存在的任务是, 提供丙烯酸酯分散液, 它将良好的一般机械性能和足够的冷态柔韧性相结合。

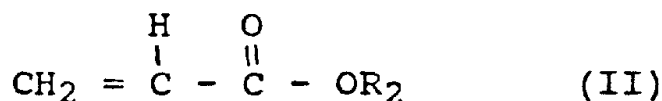
现已发明, 通过本发明的接枝聚合物可消除在皮革领域使用中到目前为止所建议的丙烯酸酯分散液的缺点。

因此, 本发明涉及通过接枝一种或多种式 I 的接枝单体到一种基质聚合物 BP 上而而制备的丙烯酸酯基乳液聚合物 EMP:



其中 R_1 代表烃基, 优选含 2~24 个碳的烷基, 尤其是 2~8 个碳的烷基,

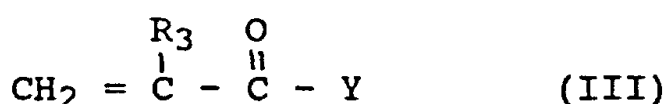
基质聚合物BP的55~100%(重量), 尤其85~100%(重量) 是由式II的单体生成的:



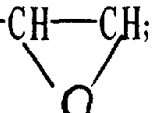
其中R₂是含2~24个碳原子烷基, 特别是含2~24个碳原子的烷基, 优选含2~8个碳原子的烷基, 其式I接枝单体对基质聚合物单体的比例为1:9至1:1重量份。式I的单体优先选自这样的一组, 其中R₁是乙基、正丁基、异丁基和2-乙基己基。

同样, 式II的单体优先选自这样的一组, 其中R₂是乙基、丁基、异丁基和2-乙基己基。

除了式(I)和(II)单体外, 在基质聚合物BP中还可含有式III这样的可共聚单体, 其含量为0~10%、优选0.5~5%(重量):



其中R₃代表氢或甲基, 和

Y代表—OH或OR₄, 其中R₄为—CH₂—CH—CH₂— 或一个由至少一个羟基

或一个基团 NR_5R_6 取代的具有 2~6 个碳原子的烷基, R_5 和 R_6 为氢、含 1 至 6 个碳原子的烷基, 或其中 R_5 和 R_6 引入氮或需要时引入其它选自氮、氧、硫杂原子的情况下形成 5 或 6 元杂环; 或代表基团 $-\text{NR}_7\text{R}_8$, 其中 R_7 为氢或含 1~8 个碳原子的烷基, R_8 为氢或需要时由 $-\text{OR}_9$ 基团 (其中 R_9 为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基) 或基团 $\text{NR}_5'\text{R}_6'$ (其中 R_5' 和 R_6' 具有与 R_5 和 R_6 相同的含义) 取代的含 1~8 个碳原子的烷基。

另外还可共聚其它的可共聚单体例如乙烯基酯如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯 (参见 Ullmann's Encyclopadie der Techn. Chemie, 3. Auflag, Bd. 14, 108~109 页, Urban & Schwarzenberg 1967)。例如证明适宜的基质聚合物 BP 是由主要范围为约 $65 \pm 5\%$ (重量) 丙酸乙酯/丙酸丁酯 (以 Emp 为基准计) 与甲基丙烯酸和需要时甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺一起形成的。式 III 官能共聚用单体象例如 N-羟甲基甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯 (参见 H. Rauchpungigam, Th. Volker, Acryl-und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1968) 的量以单体总量计应低于 5% (重量)。

在既是接枝聚合物又是基质聚合物的生成中可以加入多官能 (甲基)丙烯酸酯象例如多元醇丁二醇、1,2-乙二醇、三甘醇、己二醇的酯, 以及多元不饱和醇如 (甲基)丙烯酸烯丙酯, 它们的用量为 0~5% (重量), 优选 0.1~1% (重量)。

与本发明重要相关的是按乳液聚合方法 (参见 Rauch-Pungigam, Th. VölRer, Acryl-und MethacrylVerbindungen Loc. Cit. 217~230 页) 制备接枝聚合物。本发明的聚合物 EMP 将以两步乳液聚合法制造, 其中第一步制造基质聚合物 BP, 优选以间歇式

聚合进行。适宜的是随后立即进行接枝, 优选以接枝单体PM的引入聚合形式进行接枝。对此可以用下述具体方法进行: 首先在一装备有加热器、搅拌器、温度计、通气管等的适宜的反应器中, 在加入已知乳化剂象例如阴离子 (anionogenen) 型石蜡磺酸酯和在加入乳液聚合适宜的引发剂, 尤其氧化还原引发剂 (它含有过氧和还原组分, 例如硫化物, (一般基于单体组分它的存在量为0.01~0.2%重量)) 的情况下制备单体的含水乳液, 优选单体含量范围为10~40% (重量)。适宜的方式是这样进行的, 首先只加入氧化还原引发剂体系的过氧化物组分。例如列举过二硫酸盐作为过氧化物组分和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 作为还原组分。接着在惰性保护气体例如氮/氩存在下加热到适宜聚合温度 (约 $35 \pm 10^\circ\text{C}$) 和加入氧化还原体系的还原组分。一般在较短的时间内温度升高, 例如在约10分钟期间升到例如约 95°C 。

于是加入接枝单体, 优选通过滴入, 一般在10至90分钟内。接着在所述内含物为 80°C 的加热情况下进行最后聚合。本发明所得的分散体一般固体物含量以总分散体计为20~70% (重量), 优选为30~50% (重量)。

通过改变基质聚合物和接枝聚合物的单体以及改变基质聚合物的比例可以调整总体系的玻璃化转变温度 T_g 和借以调节冷态柔韧性 (冷裂纹)。对于玻璃化转变温度和单体对它的影响可参见Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical Technology* 3rd. Ed. 卷1, 287~289页; J. Wiley 1978; Vieweg-Esser, *Kunststoff-Handbuch*, Bd. IX, 333~340页, Carl Hanser Verlag 1975; H. F. Mark 等, *Encyclopedia of Polymer Science Engineering* 2nd Ed. 卷7, 533~544页, J. Wiley 1987。

本发明的乳液聚合物很适合于处理，尤其适合于涂覆柔韧表面组织如皮革、织物、纸张等。

实施例 1

将由丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酰胺 / N-羟甲基甲基丙烯酰胺制备的基质聚合物 BP 用丙烯酸乙酯接枝生成接枝聚合物，其重量比为：

(65: 5: 2: 1. 5: 1): 30。

将由 229. 25g 丙烯酸乙酯、7g 甲基丙烯酸、5. 25g 甲基丙烯酰胺、5. 83g N-羟甲基甲基丙烯酰胺、2. 63g C_{15} -石蜡磺酸酯的钠盐作为乳化剂、0. 53g 过二硫酸铵、1. 4mg $FeSO_4$ 和 530g 水形成的乳液加热到 30℃，并在惰性气体（氮或氩）下用 0. 26g $Na_2S_2O_4$ 混合。在 8 至 10 分钟内温度升到 95℃。接着立刻在 15 分钟内滴加 105g 丙烯酸乙酯。在 90℃ 用 60 分钟进行最后了聚合，然后冷却，得到稳定的分散液，可将它直接或在加入 NH_3 后干燥成弹性膜。

实施例 2

将丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸的基质聚合物 BP 用丙烯酸乙酯接枝生成接枝聚合物，其重量比为：(68: 2): 30。

相似于实施例 1，将由 238g 丙烯酸乙酯、7g 甲基丙烯酸、2. 63g 石蜡磺酸酯的钠盐、0. 53g 过二硫酸铵、1. 4mg $FeSO_4$ 及 0. 26g $Na_2S_2O_5$ 在 525g 水中制成的乳液聚合，用 105g 丙烯酸乙酯接枝。

实施例 3

将丙烯酸乙酯 / 丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酰胺 / N-羟甲基丙烯酰胺的基质聚合物用丙烯酸乙酯接枝生成接枝聚合物，其重比为 (55, 5: 10: 2: 1: 1. 5): 30。

相似于例 1, 将由 194.25g 丙烯酸乙酯、35g 丙烯酸丁酯、7g 甲基丙烯酸、5.25g 甲基丙烯酰胺、5.83g N-羟甲基丙烯酰胺、2.63g 石蜡磺酸酯的钠盐、0.53g 过二硫酸铵和 1.4mg FeSO_4 及 0.26g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 在 525g 水中制成的乳液聚合, 然后用 105g 丙烯酸乙酯接枝。

在下述表 1 中给出了制造例 1 的接枝聚合物的应用技术检测的配方。

下述例 A-1 至 A-3 说明在表 1 配方中例 1 接枝聚合物的应用。

A-1 用于对全粒表面光滑而韧的山羊皮涂底层应用:

用市售空气压力喷枪 (约 4 巴压力, 喷嘴宽 1.2 或 1.4mm) 1 至 2 次饱和喷涂 ($20 \sim 40 \text{ g/m}^2$) 配方 A-1。接着或是在一干隧道式干燥器中于 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 用循环空气干燥 1-5 分钟, 或是在室温干燥。然后在 $80 \sim 90$ 和 $50 \sim 100$ 巴下熨平。然后用当时的配方以中等厚度再喷涂 2 ($\text{约 } 10 \sim 20 \text{ g/m}^2$) 并如上干燥。总覆层量计为 $60 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 或是 $80 \sim 120 \text{ g/m}^2$ 。结果描述在表 2 中。

A-2 用于对磨光家具用革涂底层。

应用:

以良好覆盖可能“无空气”地两次喷涂配方 A-2 ($75 \sim 125 \text{ g/m}^2$)。如应用 A-1 中所述进行干燥。然后喷涂中间层漆 (硝化纤维素乳液), 再后干燥 (见 A-1), 接着在 90°C 温度、持续了秒的 250 巴压力下印花纹。用带有中等孔隙粒面的印花板。再一次中等厚度喷涂 ($25 \sim 50 \text{ g/m}^2$), 干燥并接着碾磨 (gemillt) 8 小时。

总覆层量计为 200 至 300 g/m^2 。结果描述在表 2 中。

A-3: 用于对裂缝涂底层

应用:

借助“辊涂”以逆流涂一次配方 A-3 ($100 \sim 175 \text{ g/m}^2$)。然后在 90°C 以 150 巴熨 3 秒, 第二次辊涂 $75 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 和接着涂 $25 \sim 75 \text{ g/m}^2$ 。然后涂作为中间层漆为硝化纤维素乳液。此后以 90°C 、25~300 巴和 3~5 秒印花纹。

总覆层量计为 200 至 350 g/m^2 。结果在表 2 中表明。

表 1: 特殊应用的接枝聚合物的配方 (例 A-1 至 A-3)

试验	A-1	A-2	A-3
皮革类型	对金粒表面光滑而韧的山羊皮涂底层	对磨光家具用革涂底层	对裂缝涂底层
颜料膏 (35%) 黑色	100 重量份	120 重量份	120 重量份
水状酞肼-多脂乳液 (20%)		40 重量份	80 重量份
水状石蜡乳液 (22%)	40 重量份	40 重量份	20 重量份
硅酸基水状消光膏 (30%)	0- 30 重量份	0- 50 重量份	0- 50 重量份
水			
本发明的丙烯酸酯分散液 (实施例 1)	200 重量份	450 重量份	600 重量份
根据皮革对粘度 16~22" (用具有 4mm 喷嘴的福特粘度计中测量) 的吸收行为供给增稠剂 (丙烯酸基共聚物)。			
水状硅酮乳液 (30%)	0- 20 重量份	0- 20 重量份	0- 20 重量份
在 2 至 4 个操作过程中总覆盖量, g/m ²	60-110 重量份	200-300 重量份	200-350 重量份

表 2: 应用技术检测的结果

	揉曲计 干态 (破裂数目)	揉曲计 湿态 (破裂数目)	耐磨强度试验 (VESLIC 湿) (磨蚀数目)
A-1 全粒表面光滑而韧的山羊皮 (厚度 0.8~0.9mm), 无表漆	> 100 000	100 000	18 - 20
A-2 磨光家具用革 (厚度 1~1.1mm), 无表漆	> 100 000	70 000 至 100 000	20 - 30
A-3 裂缝 (1.8~2mm), 无	80 000 至 100 000	40 000 至 60 000	20 - 30