

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 3184

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.03.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.03.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/0003798**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.03.2003**
(Věstník č. 3/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/FR01/00825**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/072897**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 51/00
C 14 C 11/00
C 08 F 265/06

(71) Přihlašovatel:

ATOFINA, Puteaux, FR;

(72) Původce:

Biver Claudine, Nanterre, FR;
Drujon Xavier, Dunkerque, FR;
Leibler Ludwik, Paris, FR;
Valot Emeryc, Viroflay, FR;

(74) Zástupce:

Jirotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kompozice pro úpravu usní obsahující vodné
disperze polymerů, jež jsou filmotvorné za
nepřítomnosti organického rozpouštědla**

(57) Anotace:

Řešení se týká kompozic pro konečnou úpravu usní obsahujících nejméně jednu vodnou disperzi polymeru filmotvorného za teploty prostředí bez spolurozpouštědla nebo změkčovadla a případně i bez síťovadla, kde tyto disperze bez organického rozpouštědla poskytují nelepivé povlaky odolné vůči oděru s dobrou odolností vůči vodě. Uvedené disperze sestávají ze strukturovaných polymerních částic s jednou nebo více oblastmi s měkkým charakterem ($T_g < 20\text{ °C}$) a jednou nebo více oblastmi s tvrdým charakterem ($T_g > 60\text{ °C}$).

Kompozice pro úpravu usní obsahující vodné disperze polymerů, jež jsou filmotvorné za nepřítomnosti organického rozpouštědla

Oblast techniky

Vynález se týká oblasti vodných disperzí polymerů používaných v kompozicích pro úpravu usní. Zvláště se týká vodných filmotvorných disperzí polymerů bez mísícího se rozpouštědla a jejich použití jako formulací pro konečnou úpravu usní.

Dosavadní stav techniky

Odborníkům je dobře známo, že konečná úprava vydělané kůže závisí na kvalitě surové kůže určené k úpravě. V případě lícových usní nebo usní s korigovaným lícem musí konečná úprava zahrnovat i stupeň ochrany podkladového materiálu aniž by došlo ke změně vzhledu líce. Naproti tomu u štípenky umožňuje konečná úprava se soustavnou pigmentací vytvořit umělý líc a umožnit vznik vlastností potřebných pro konečné užití usně.

V závislosti na kvalitě usně a jejím konečném užití se konečná úprava skládá ze dvou nebo tří vrstev uložených na sobě. První, jež je v dotyku s usní a je zpravidla velmi ohebná, tvoří základní povlak. V závislosti na konečném užití může být průhledná, avšak barevná, nebo krycí a proto pigmentovaná. Druhá vrstva čili apretační vrstva má obvykle jen mírnou tvrdost. Často je barevná, ale nemá příliš krycí funkci. Vnější vrstva známá jako fixační vrstva je vždy průhledná. Je to vrstva vystavená největšímu namáhání. Proto musí mít nejlepší funkční charakteristiky. Obvykle má vysokou tvrdost (mezi 60 a 90 Shore A), dobrou odolnost proti oděru za sucha i v přítomnosti vody a dobrou adhezi.

Pryskyřice pro fixační vrstvu jsou často v roztoku organických rozpouštědel. Nejrozšířenější pryskyřice jsou polyuretany, což jsou poměrně nákladné, proteinové sloučeniny nebo nitrocelulózy, jež představují, pokud se používají v roztoku, potenciální riziko toxicity a hořlavosti při formulaci nebo při aplikaci. Tyto pryskyřice se často formulují se

síťovadlem.

Existuje několik pojmů dispergovaných ve vodné fázi, obvykle polyuretanů, jako jsou sloučeniny Bayerderm® 60, 80, 85 nebo 90 UD od firmy Bayer, ale tyto pryskyřice v důsledku výrobního procesu rovněž obsahují zbytky rozpouštědla.

Několik patentů popisuje možnost použití akrylových polymerů se strukturou jádro/plášť ve vodné disperzi.

Patenty USA 4 876 313, USA 4 916 171 a EP 0 348 565 například nabízejí k aplikaci takové polymery, v nichž je povlaku dodána rozpustnost v alkáliích v důsledku vysokého obsahu kyselých monomerů, typicky v rozmezí 10 až 60 % hmot. z hmotnosti monomerů představujících povlak. Nevýhodou tohoto typu produktů s vysokým obsahem kyselých funkčních skupin je jejich citlivost vůči vodě.

Patent USA 5 185 387 popisuje užití latexů se strukturou jádro/plášť, v nichž má jádro teplotu skelného přechodu (T_g) nižší než 0 °C a nezesítný plášť má teplotu skelného přechodu menší než 60 °C. Hlavním nedostatkem těchto kopolymerů s nízkými hodnotami T_g je, že povlaky z nich připravené mají v závislosti na teplotních podmínkách lepivý povrch při aplikaci nebo užití.

EP 0 009 258 nabízí na bázi téhož latexu jako přídavek do pláště monomery jako je N-methylolakrylamid, který může při tvorbě filmu síťovat a tak snížit lepivost povrchu. Toto zesítnění je však možné jen za vysokých teplot, typicky vyšších než 120 °C, jež nepřicházejí v úvahu při úpravě usně, kde teploty musí být pod 80 °C.

Patent USA 4 256 809 nabízí pro úpravu usní homogenní nebo strukturovanou disperzi obsahující polymerovatelné aldehydové funkční skupiny, jako je akrolein nebo methakrolein, které síťují při nízké teplotě po přidání reakčního činidla typu bishydrazidu dikarboxylové kyseliny. Je skutečností, že akrolein je těkavý, hořlavý a vysoce toxický monomer se sklonem unikát ze všech produktů.

Evropský patent EP 0 789 082 konečně nabízí k užití latexy se strukturou jádro/plášť, jež se připravují značně složitým

třístupňovým způsobem. V těchto latexech má jádro teplotu skelného přechodu pod 20 °C, plášť má teplotu skelného přechodu vyšší než 20 °C, jádro a plášť obsahují kyselé skupiny a jádro se zesítuje stykem s kovy přechodné skupiny jako je zinek.

Dosud známá řešení proto nejsou příliš uspokojivá, protože nabízené vodné kompozice buď obsahují toxické monomery nebo rozpouštědla, nebo vykazují citlivost k vodě nebo povrchovou lepivost, nebo konečně se získávají poměrně složitými a nákladnými způsoby, jež nejsou se zamýšlenou aplikací kompatibilní.

Je tedy nadále třeba řešit problém přípravy kompozice pro úpravu usně obsahující málo nebo žádné rozpouštědlo, která by byla snadno dosažitelná a poskytovala by nelepivé povlaky odolné proti vodě a oděru a měla dobrou adhezi k podkladu.

Podstata vynálezu

Přihlašovatel zjistil, že použití vodných disperzí polymerních částic ve vodných disperzích obsahujících nejméně jednu vnitřní fázi tvořenou měkkým polymerem s teplotou skelného přechodu nižší než 20 °C a nejméně jednu vnější fázi tvořenou tvrdým polymerem s teplotou skelného přechodu vyšším než 60 °C jako formulací pro konečnou úpravu usní umožňuje získat povlaky s malým množstvím nebo žádným rozpouštědlem. Tyto povlaky jsou nelepivé a mají dobrou adhezi, dobrou odolnost proti oděru a dobré chování v kontaktu s vodou. Tyto vlastnosti se upravují vnesením vhodných funkčních monomerů, jež mohou například zlepšit adhezi povlaků, jejich chování v kontaktu s vodou a jejich chování k rozpouštědlům, do pláště. Tyto monomery se volí tak, aby umožňovaly případné dodatečné zesíťení. Konečně omak získaný s těmito různými konečnými úpravami je velmi odlišný než s použitím polyuratanových, akrylových nebo nitrocelulózových pojiv.

Předmětem tohoto vynálezu je tedy kompozice pro úpravu usní, zejména kompozice pro konečnou úpravu a zejména fixační kompozice, obsahující takovéto vodné disperze polymerů, případně síťovadlo a přísady známé odborníkům jako jsou

odpěňovací činidla, smáčedla, zahušťovadla, barviva, plnidla a podobně.

Použití těchto vodných disperzí polymerů podle vynálezu ve formulacích pro úpravu usní by mělo umožnit snížení nebo dokonce eliminaci použití spolurozpouštědel a změkčovadel, což by mělo mít za následek přímou přípravu méně hořlavých a méně toxických produktů.

Formulace pro úpravu usní podle vynálezu, zejména formulace pro konečnou úpravu usní, obsahují nejméně jednu vodnou disperzi vícefázových polymerních částic, přičemž každá částice obsahuje nejméně dvě odlišné fáze:

- první vnitřní fázi vytvořenou polymerem P1 s měkkým charakterem a s teplotou skelného přechodu (Tg_1) pod 20 °C a
 - druhou vnější fázi, nerozpustnou v alkáliích, vytvořenou polymerem P2 s tvrdým charakterem a s teplotou skelného přechodu (Tg_2) nad 60 °C
- a případně síťovadlo.

Je výhodné, když jsou částice dvoufázové a mají strukturu jádro/plášť.

Též je výhodné, když jádro obsahuje polymer P1 a plášť polymer P2.

Rovněž je výhodné, když polymer P1 má Tg_1 nižší než 5 °C a polymer P2 má Tg_2 vyšší než 60 °C.

Polymer P1 je více hydrofobní než polymer P2, přičemž polymer P2 obsahuje nejméně 50 % hmotn. hydrofobních monomerů a 0 až 19 % hmotn. funkčních monomerů přednostně zvolených mezi kyselými, hydroxylovanými nebo epoxidovanými monomery.

Funkční monomery vnesené do polymerů P2 se mohou výhodně zesíťovat při aplikaci kompozice na useň vnesením do vodné fáze vhodného síťovadla běžného v oboru, jako je polyisokyanát, polyaziridin, polykarbodiimid a podobně.

Hydrofobní povaha polymeru obecně spočívá v jeho nerozpustnosti ve vodě nebo v absenci jeho afinity k vodě. Podle vynálezu je možno definovat hydrofobní povahu polymeru pomocí parametru rozpustnosti δ popsáno v "Properties of Polymers" od D.W. Van Krevelena, 1990, 3. vyd., s. 200. Tento parametr

umožňuje klasifikovat různé polymery podle jejich afinity k vodě. V tomto vynálezu je polymer hydrofobní, když jeho hodnota δ je nižší než 26. Navíc když δ_1 polymeru 1 je nižší než δ_2 polymeru 2, potom je 1 více hydrofobní než 2.

Rozpustnost v alkáliích na rozdíl od nerozpustnosti v alkáliích odpovídá například definici uvedené v patentu EP 0 348 565.

Polymery P1 a P2 vodných disperzí podle vynálezu výhodně obsahují:

- 90 až 100 % hmotn. jednotek získaných polymerací nejméně jednoho monomeru vybraného ze skupiny (I) sestávající z (C1-C16)alkylesterů (meth)akrylové kyseliny, jako je methyl-(meth)akrylát, ethyl-(meth)akrylát a butyl-(meth)akrylát, hydroxyalkylesterů methakrylové kyseliny, vinylesterů lineárních nebo rozvětvených karboxylových kyselin jako jsou vinyl-acetát a vinyl-stearát, styrenu, alkylstyrenů jako je methylstyren, haloalkylstyrenů jako je chlormethylstyren, (meth)akrylamidu, akrylonitrilu, vinylchloridu, (meth)akrylových kyselin a jejich derivátů jako jsou anhydridy, monomerů obsahujících kyselé nebo bázecké funkční skupiny jako je itakonová kyselina, fumarová kyselina, krotonová kyselina nebo maleinová kyselina, silanizovaných (meth)akrylových nebo vinylových monomerů jako methakrylo(propyl)triethoxy- nebo methakryloxy(propyl)triisopropoxysilan a monomerů obsahujících acetoacetoxyskupiny, jako je acetoacetoxyethyl-(meth)akrylát a

- 0 až 10 % hmotn. jednotek získaných polymerací nejméně jednoho polymeru vybraného ze skupiny (II) složené z allylesterů monokarboxylových a dikarboxylových kyselin jako je allyl-akrylát, allyl-methakrylát a diallyl-maleát nebo diallyl-ftalát, konjugovaných dienů jako butadien a isopren, poly(meth)akrylátů polyolů jako dimethakrylát ethylenglykolu nebo triethylenglykolu, dimethakrylát 1,3- nebo 1,4-butylenglykolu, diakrylát 1,4-butandiolu a tetraakrylát pentaerythritolu, nebo triakrylát trimethylolpropanu, polyvinylbenzenů jako divinylbenzen nebo trivinylbenzen a derivátů polyallylu jako triallyl-kyanurát, triallyl-



isokyanurát a triallyl-trimesát.

Termín "(meth)akrylát" znamená akrylát nebo methakrylát a termín "(meth)akrylový" znamená buď akrylový nebo methakrylový.

Monomery skupiny (II) se uplatňují jako síťovadla v polymerech P1 a P2.

Polymer P1 s měkkým charakterem je obvykle složen převážně z jednotek vzniklých polymerací nejméně jednoho monomeru vybraného ze skupiny, kterou tvoří butyl-akrylát nebo butyl-methakrylát, methyl-akrylát nebo methyl-methakrylát, ethyl-akrylát nebo ethyl-methakrylát, 2-ethyl(hexyl)-akrylát nebo 2-ethyl(hexyl)-methakrylát, nebo styren, zatímco polymer P2 s tvrdým charakterem je obvykle převážně složen z jednotek vzniklých polymerací nejméně jednoho monomeru vybraného ze skupiny kterou tvoří methyl-methakrylát, styren, vinylchlorid, akrylová nebo methakrylová kyselina, itakonová kyselina, maleinová kyselina nebo hydroxyethyl-akrylát nebo hydroxyethyl-methakrylát.

Výhodné síťující monomery jsou diakrylát 1,4-butandiolu, dimethakrylát ethylenglykolu, dimethakrylát triethylenglykolu a triakrylát trimethylolpropanu, přičemž je obsah síťujících monomerů mezi 0 a 10 % hmotn. z celkové hmotnosti částic.

Tvrký polymer P2 se může na polymer P1 přímo naroubovat nebo zavést do P1 zbytky monomerních jednotek. Tyto zbytky monomerních jednotek se získají vnesením do měkkého polymeru P1 monomerů určených pro roubování vybraných buď z konjugovaných dienů, zbytků monomerních jednotek po částečném vnesení dienu v poloze 1,2 při polymeraci, nebo z allylesterů α,β -nenasycených karboxylových nebo dikarboxylových kyselin, jež mají kopolymerovatelné funkční skupiny rozdílně reaktivní.

Výhodnými monomery pro roubování podle vynálezu jsou butadien, allyl-methakrylát a diallyl-maleát.

Polymery P1 a P2 podle vynálezu se mohou připravit emulzní polymerací v nejméně dvou stupních, jak je popsáno níže, z monomerů vybraných ve skupině ve výše definovaných skupinách (I) a případně i (II).

Výběr monomerů jak pro měkký polymer P1 tak pro tvrdý

polymer P2 je podmíněn vlastnostmi, jež mají udělit těmto polymerům a zejména kompozicím pro úpravu usní podle vynálezu. V případě fixativů lze jako nejdůležitější vlastnosti uvést:

- odolnost proti oděru, který závisí na teplotě skelného přechodu polymerů P1 a P2,
- adheze ke spodnějším povlakům, která závisí na povaze monomerů přítomných v polymeru P2 a na obsahu povrchově aktivního prostředku obsaženého v disperzi,
- chování vůči vodě, jež závisí na hydrofobní povaze monomerů, na obsahu povrchově aktivních prostředků v disperzi a na obsahu vnějších síťovadel.

Tyto vodné disperze vícefázových polymerních částic vykazují konzistenci a vzhled latexu. Obsah sušiny je v těchto disperzích obvykle mezi 10 a 50 % hmotn., výhodně mezi 20 a 45 % hmotn. Při přípravě kompozic podle vynálezu pro úpravu usní lze tyto disperze použít přímo samotné nebo ve směsi s jiným akrylovým, polyuretanovým nebo polyuretan-akrylovým latexem. Odborníci vědí, jak takové kompozice připravit. V dalším následuje několik příkladů přísad, které lze samotné nebo ve směsi přidat do kompozic podle vynálezu:

- Odpěňovací činidlo v množství výhodně mezi 0,01 % hmotn. a 2 % hmotn. z celkové hmotnosti kompozice, například silikon nebo silikonové deriváty.
- Konzervační prostředek pro inhibici růstu mikroorganismů. Obvykle se tohoto činidla užívá v množství mezi 0,01 % hmotn. až 2 % hmotn. z celkové hmotnosti kompozice, a obvykle se zvolí z derivátů imidazolidinylmočovinného typu a derivátů parabenového typu jako jsou alkyl-parahydroxybenzoáty.
- Barevný černý nebo bílý organický nebo anorganický pigment jako jsou plynové saze nebo barvivo v množství vhodném pro dosažení potřebného zabarvení.
- Příklad regulující pH jako jsou aminy, hydroxidy alkalických kovů, hydroxid amonný nebo kombinace těchto přísad.

V závislosti na obsahu funkčních monomerů v užití disperzi se může, ale nemusí přidat síťovadlo pro tyto funkční skupiny, přičemž se toto síťovadlo zvolí z běžných síťovadel používaných

při konečné úpravě usní. Jako příklady lze mezi jinými uvést polyaziridiny, epoxidy, hydrazidové deriváty, polyisokyanáty a polykarbodiimidy. Zesítnění umožňuje uchovat si dobrou adhezi k usni. Rovněž vede ke zlepšení dynamické odolnosti proti penetraci vody a ke zlepšení chování při namáhání oděrem v přítomnosti vody a organických rozpouštědel. Obsah síťovadel při komerčním užití je obvykle mezi 0 a 20 % hmotn. z veškerého komerčního latexu a výhodně mezi 0,1 a 10 %.

Množství vodných disperzí filmotvorného polymeru přítomného v kompozicích pro úpravu usní je obvykle mezi 10 % a 80 % hmotn., výhodně mezi 20 a 50 %, v závislosti na obsahu aktivního materiálu v latexu. Celkové množství aktivního materiálu v těchto kompozicích pro úpravu usní je typicky mezi 5 a 30 % hmot. a výhodně mezi 10 a 20 %.

Vodná disperze vhodná pro přípravu kompozice podle vynálezu je vodná disperze neobsahující ani spolurozpouštědlo, ani změkčovadlo, vytvářející odpařením film při teplotě pod 60 °C, přičemž je vodná disperze podle vynálezu složena z částic hydrofobních polymerů strukturovaných v systému jádro/plášť a obsahujících:

- 70 až 90 % hmotn. nejméně jednoho polymeru P1 s měkkým charakterem a s T_g nižší než 20 °C, který vytváří jádro, a
- 1% až 30 % hmot. nejméně jednoho polymeru P2 s tvrdým charakterem a s T_g vyšší než 60 °C, který vytváří plášť.
- Výhodně má jádro T_{g1} nižší než 5 °C a plášť má T_{g2} vyšší než 60 °C. Kromě toho je jádro obecně hydrofobnější než plášť.

Vodné disperze podle vynálezu se obvykle připravují emulzní polymerací směsi monomerů složených z:

- 90 až 100 % hmotn. nejméně jednoho monomeru vybraného ze skupiny (I) a
- 0 až 10 % hmotn. nejméně jednoho monomeru vybraného ze skupiny (II).

Tyto vodné disperze se připravují emulzní polymerací v nejméně dvou stupních podle polymeračních způsobů dobře známých odborníkům.

Složení směsi monomerů určených k polymeraci závisí v

každém stupni na vlastnostech, jež mají předat připravovaným polymerům (T_g) a kompozicím pro úpravu usní, jež je obsahují (adheze, odolnost vůči abrazi, chování ve styku s vodou).

Podle vynálezu se v prvním stupni připravuje polymer P1 s měkkým charakterem a s T_{g1} pod $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tvořící jádro částic a následně polymer P2 s T_{g2} vyšší než $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ tvořící tvrdý plášť.

Je nutno poznamenat, že se snadněji získají dobře strukturované částice, když je směs monomerů, jež po polymeraci má vytvořit jádro, více hydrofobní než směs monomerů polymerovaná na plášť.

V každém stupni se polymerační reakce výhodně provádí v inertní atmosféře v přítomnosti radikálových iniciátorů. Použitý iniciační systém může být oxidačně-redukční, tepelný nebo peroxidický jako *terc*-butylhydroperoxid/hydrogensíran sodný nebo diisopropylbenzen, persíran sodný nebo draselný, přičemž je použité množství mezi 0,2 a 1 % hmotn. z veškeré hmoty monomerů, výhodně 0,25 až 0,5 % hmotn.

Emulzní polymerační reakce podle vynálezu se provádí při teplotě mezi 25 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a závisí na povaze použitého iniciačního systému.

Disperze podle vynálezu se výhodně připravují semikontinuálním způsobem, který umožňuje omezit hromadění shluků v kompozicích v důsledku rozdílů v reaktivitě různých monomerů. Přívod monomerů, buď čistých nebo předběžně emulgovaných s částí vody a povrchově aktivních prostředků, se proto obvykle provádí v průběhu 3 hodin 30 minut až 5 hodin. Proto je užitečné, i když ne nezbytné, provést nukleaci s podílem 1 až 15 % monomerů. Emulgační systémy použité při způsobu emulzní polymerace se zvolí mezi emulgátory s vhodně vyváženým poměrem hydrofilních a lipofilních vlastností. Výhodné systémy sestávají z kombinace aniontového povrchově aktivního prostředku jako je lauryl-síran sodný, sulfáty ethoxylovaného nonylfenolu, zejména obsahující 20 až 25 mol ethylenoxidu, dodecylbenzen-sulfonát a ethoxylované mastné alkoholy, zvláště obsahující 10 až 40 mol ethylenoxidu a ethoxylované mastné alkoholy.

Kompozice pro úpravu usní podle vynálezu se připravují přidáním za míchání různých potřebných přísad do disperze příslušného filmotvorného polymeru, nebo naopak přidáním disperze filmotvorného polymeru do vodného média obsahujícího tato aditiva. V případě potřeby je možno v konečném stupni upravit pH kompozice. Kompozice podle vynálezu lze aplikovat technikami známými odborníkům, například štětcem, plyšovým stěračem nebo stříkací pistolí a podobně.

Tyto kompozice po aplikaci na podklad schnou při teplotě prostředí aniž by obsahovaly spolurozpouštědlo nebo změkčovaadlo a po vyschnutí poskytují povlak s nelepivým povrchem, který má dobré mechanické vlastnosti, zvláště dobrou odolnost vůči oděru a dobré chování ve styku s vodou.

Funkční charakteristiky kompozice pro úpravu usní podle vynálezu se měří po aplikaci zkouškami, jež jsou pro odborníky běžné.

Následující příklady ilustrují vynález, aniž by jej omezovaly.

Experimentální metody

Účinnost různých síťovadel se demonstrovala studiem mechanických vlastností filmů latexu podle vynálezu a jejich bobtnání v různých rozpouštědlech. Tyto filmy se získaly odpařením disperze filmotvorného polymeru v přítomnosti síťovadla nebo bez něj v teflonové formě.

Zkouška pevnosti v tahu

Elastický modul a namáhání na mezi průtažnosti se stanovily na základě testů pevnosti v tahu provedených při teplotě okolí zařízením pro zkoušku tahem Inström model 5564 vybaveném detektorem síly (10 N, přesnost ± 2 %). Tyto zkoušky pevnosti v tahu se provedly na pravoúhlých zkušebních vzorcích šířky 5 mm a tloušťky asi 250 μm vyseknutých razídkem z filmů. Tyto zkušební vzorky se před měřením skladují 7 dní při 23 °C a 50% relativní vlhkosti. Počáteční vzdálenost čelistí, v nichž je vzorek uchycen, je typicky 25 mm. Používaná rychlost tahu je

10 mm/min.

Měření bobtnání

Bobtnání filmů se měřilo ve třech rozpouštědlech: vodě, ethanolu (EtOH) a methylethylketonu (MEK). Tyto zkoušky bobtnání se provedly na pravoúhlých zkušebních vzorcích tloušťky blízké 500 μm vyseknutých razídkem z filmů. Délka použitých zkušebních vzorků pro měření bobtnání ve vodě je 50 mm a šířka 25 mm. Při měření bobtnání v ethanolu a methylethylketonu je délka jen 25 mm a šířka 10 mm.

Tyto zkušební vzorky se před měřením skladují 7 dní při 23 °C a 50% relativní vlhkosti. Zkušební vzorky se při teplotě okolí ponoří do každého rozpouštědla na 24 hodin, potom se povrchově osuší a zváží. Bobtnání G je potom vyjádřeno následujícím vztahem:

$$G = 100 \times (M_g - M_s^0) / M_s^0$$

v němž M_s^0 je suchá hmotnost filmu před ponořením do rozpouštědla a M_g je hmotnost nabobtnalého filmu po ponoření do rozpouštědla.

S cílem zhodnotit přínos kompozic pro konečnou úpravu usní podle vynálezu se za použití zkoušek známých v oboru zjišťovaly následující vlastnosti různých finálních úprav:

- adheze povlaku vzniklého úpravou k usní;
- dynamický odpor vůči penetraci vody (penetrometr Bally);
- chování při odírání (Veslic).

Adheze konečné úpravy

k usní se vyhodnocuje pomocí zkoušky pevnosti při odtrhování při 90 °. Zkušební vzorek se přilepí na straně konečné úpravy kyanoakrylátovým lepidlem na hliníkový podklad s rozměrem povrchu 10 x 50 mm². Mez pevnosti se měří na šesti zkušebních vzorcích za použití zařízení pro zkoušku tahem při rychlosti 50 mm/min. Podle našich zkušeností lze kvalitu adheze konečné úpravy k usní klasifikovat ve čtyřech kategoriích:

- při pevnosti při odtrhování pod 0,6 daN je přetrh systemaicky adhezní a proto je považován za špatný,

- při pevnosti při odtrhování mezi 0,6 a 0,8 daN se adheze považuje za správnou, u komerčních výrobků se tyto hodnoty vyskytují často
- při pevnosti při odtrhování mezi 0,8 a 1 daN je adheze dobrá a pozoruje se trhání líce
- při pevnosti při odtrhování větší než 1 daN je přetrh kohezní a často se pozoruje roztržení usně.

Dynamická odolnost vůči penetraci vody

různých konečných úprav se měří pomocí Ballyho penetrometru (norma NFG 52105). Stanovují se hodnoty kinetiky absorpce vody jako funkce času (ne počtu cyklů) až do začínajícího prosakování. Tento způsob je adaptací postupu podle normy. V tomto případě se na Ballyho penetrometru měří po lehkém osušení zvýšení hmotnosti 4 zkušebních vzorků po dobu 1, 3, 5 a 7 hodin.

Odolnost vůči oděru

za sucha nebo v přítomnosti rozpouštědla (voda, ethanol, aceton) se měří podle normy NFG 52301.

Pro zjištění užitečných charakteristik těchto kompozic se použilo rozpracované telecí kůže s plným lícem společnosti Costil, postruhované na 1,6 až 1,8 mm.

Příklady provedení vynálezu

V příkladech se použilo následujících zkratk:

MMA: methyl-methakrylát

BuA: n-butyl-akrylát

MA: methakrylová kyselina

EA: ethyl-akrylát

BDA: 1,4-butandiol-diakrylát

DAM: diallyl-maleát

PŘÍKLAD 1

Příprava latexu podle vynálezu

Příprava se provádí dvoustupňově v reaktoru o obsahu 5

litřů vybaveném míchadlem, snímáním teploty a dvojitým plášťem, jímž prochází teplosměnná tekutina pro udržování teploty v reaktoru.

1. stupeň: Po odplynění dusíkem se do tohoto reaktoru, udržovaného za míchání na teplotě okolí, vnese 1480 g demineralizované vody a 5 g hydrogen-fosforečnanu sodného, pak se jako emulgační činidlo přidá 208 g hmotnostně 3,84% vodného roztoku lauryl-síranu sodného a 4,3 g persíranu draselného rozpuštěného v 97,7 g vody.

Potom se teplota obsahu reaktoru zvýší na 80 °C a potom se v průběhu jedné hodiny k obsahu plynule přidává směs složená z 722 g n-butyl-akrylátu, 309,4 g methyl-methakrylátu a 10,9 g 1,4-butandiol-diakrylátu. Současně se během hodiny přidá k tomuto obsahu 0,96 g hydrogen-sířičitanu sodného rozpuštěného v 34 g vody. Po přidání monomerů a roztoku hydrogen-sířičitanu sodného se reaktor 30 minut udržuje za míchání na 80 °C.

Do reaktoru udržovaného na teplotě 80 °C se přidá směs složená z 26,5 g n-butyl-akrylátu a 5,7 g diallyl-maleátu a 4,7 g vodného hmotnostně 4,47% roztoku hydrogen-sířičitanu sodného. Následně se během 30 minut k reakční směsi přidá směs 66,05 g methyl-methakrylátu a 0,28 g persíranu draselného rozpuštěného v 6,37 g vody. Teplota se hodinu udržuje na 80 °C. Měkké jádro latexových částic se získá se stupněm konverze 98,4 %, stanoveno gravimetricky.

2. stupeň: K takto získané reakční směsi udržované na 80 °C se za míchání přidá 1 g sodné soli sulfoxylát-formaldehydu v 4,2 g vody. Potom se během hodiny přidá směs jednak 198,4 g methyl-methakrylátu, 27 g methakrylové kyseliny a 75 g vody, jednak 0,86 g terc-butylhydroperoxidu v 260 g vody.

Obsah reaktoru se 30 minut udržuje na 80 °C po ukončení přidávání methyl-methakrylátu, methakrylové kyseliny a terc-butylhydroperoxidu a k tomuto obsahu se přidá 0,5 g terc-butylhydroperoxidu a 0,21 g hydrogen-sířičitanu sodného v 10 g vody.

Reakční směs se potom udržuje na 80 °C ještě hodinu. Na konci této hodiny se obsah reaktoru ochladí na teplotu okolí.

S konverzí 98,5 % se získá latex roubovaného kopolymeru, jehož průměr částic (hmotnostní střed, stanovený světelným rozptylem) je 84 nm a jeho obsah sušiny je 38,4 %. Diferenciální termická analýza získaného polymeru ukazuje, že má 2 hodnoty Tg, jednu na -10 °C a druhou na 108 °C.

Pomocí roztoku hydroxidu amonného obsahujícího 4,4 % aktivní látky se pH roztoku následně upraví na hodnotu mezi 8 a 9.

PŘÍKLADY 2 až 4

Příprava latexu podle vynálezu

Disperze vícefázového polymeru se připravily způsobem popsaným v příkladu 1. Množství monomerů a dalších přísad vnesených do syntézy v prvním stupni jsou stejné jako v příkladu 1. Obsah monomerů vnesených ve druhém stupni se upravil jak je uvedeno níže v tabulce 1.

Tabulka 1

	Monomery vnesené do reaktoru (% hmotn. z celkové hmotnosti monomerů v částicích)	
	V prvním stupni	Ve druhém stupni
2	28 MMA/55,9 BuA/0,81 BDA/0,43 DAM	13,8 MMA/1,01 MA
3	28 MMA/55,9 BuA/0,81 BDA/0,43 DAM	14,8 MMA
4	28 MMA/55,9 BuA/0,81 BDA/0,43 DAM	13,6 MMA/1,19 EA

Obsah síťovadla v tabulkách 5 a 6 je vyjádřen jako % hmotn. komerčního síťovadla ze suchého latexu.

PŘÍKLAD 5

Demonstrace zesíťení latexu z příkladu 1 polyisokyanátem Bayhydur 3100 firmy Bayer.

V tabulce 2 se uvádějí výsledky měření bobtnání (S) filmů z latexu z příkladu 1 připravených za přítomnosti různých obsahů Bayhydru 3100.

Tabulka 2

	voda	EtOH	MEK
Obsah Bayhydur 3100 v %	G (%)	G (%)	G (%)
0	27,5	neměřitelné*	neměřitelné
2,8	22	166	neměřitelné
4	21	149	neměřitelné
5,6	21	127	508
10	17,5	112	284
20	10,5	80	178

* neměřitelné: latex buď zcela disperguje v rozpouštědle, nebo je film příliš křehký a při vyjmutí z rozpouštědla se rozpadne.

Tato měření ukazují na zřetelné snížení bobtnání latexového filmu ve vodě, ethanolu a MEK v přítomnosti Bayhydru 3100.

V tabulce 3 se uvádějí výsledky měření mechanických vlastností provedených na filmech z latexu z příkladu 1, připravených v přítomnosti různých obsahů Bayhydru 3100.

Tabulka 3

Obsah Bayhydru 3100 v %	E (MPa)	σ_y (MPa)	σ mezní napětí (MPa)
0	128	3,87	5,3
5,6	135	4,9	7,5
10	150	4,8	7,6
20	190	5,1	9

Vyšší obsah Bayhydru 3100 má za následek výrazné zlepšení mechanických vlastností filmů, příznačné pro jejich zesílení, zejména vzrůst elastického modulu, namáhání na mezi pružnosti a mezního napětí.

Tyto výsledky testů bobtnání a mechanických vlastností jasně dokazují účinnost Bayhydru 3100 při síťování latexu z příkladu 1, zlepšení mechanických vlastností filmů a snížení

jejich citlivosti k rozpouštědlům.

PŘÍKLAD 6

Demonstrace zesítnění latexu z příkladu 1 polyaziridinem CX100 firmy Zeneca

V tabulce 4 se uvádějí výsledky měření bobtnání (G) filmů z latexu z příkladu 1 připravených za přítomnosti různých obsahů CX100.

Tabulka 4

	voda	EtOH	MEK
Obsah CX100 v %	G (%)	G (%)	G (%)
0	27,5	neměřitelné*	neměřitelné
0,5	9	99	227
0,8	6	71	332

* neměřitelné: latex zcela disperguje v rozpouštědle.

Toto měření ukazuje zřetelné snížení bobtnání latexového filmu ve vodě, ethanolu a MEK v přítomnosti velmi malého množství CX100.

V tabulce 5 se uvádějí výsledky měření mechanických vlastností provedených na filmech z latexu z příkladu 1, připravených v přítomnosti 0,8 % CX100.

Tabulka 5

Obsah CX100 v %	E (MPa)	σ_y (MPa)	σ mezní napětí (MPa)
0	128	3,87	5,3
0,8	113	4,4	7,4

Přidání velmi malého množství CX100 má za následek výrazné zlepšení namáhání na mezi průtažnosti a mezního napětí filmů, typické pro jejich zesítnění.

Tyto výsledky testů bobtnání a mechanických vlastností jasně dokazují účinnost CX100 i ve velmi malém množství při síťování latexu z příkladu 1, zlepšení mechanických vlastností

filmů a snížení jejich citlivosti k rozpouštědlům.

PŘÍKLADY 7 a 8

Hodnocení kompozic podle vynálezu při užití ve fixativu.

Za účelem provedení těchto zkoušek se aplikovaly dva povlaky.

Základní povlak ve složení:

- voda 50 dílů
- latex: směs dvou akrylových emulzí, Repolem 3911 a 3110 v poměru 50:50 od firmy Elf Atochem 30 dílů
- černý pigment (černý Lepton od firmy Bayer) 20 dílů

Tato základní povlaková formulace má obsah pevných látek 15 %. Nanáší se stříkací pistolí na stlačený vzduch křížovým nanášením. Nastříkané množství je mezi 100 a 120 g/m². Základní nátěr se suší 20 minut při 70 °C a pak se leští 15 minut při 70 °C pod zátěží řádu 1 t/m².

Fixativ aplikovaný stejným způsobem ve složení:

- voda 50 dílů
- latex (podle příkladů 1 až 4) 30 dílů
- černý pigment 20 dílů

Stejně jako v základním povlaku je obsah pevné látky ve fixativu 15 %. Na rozdíl od normálního užití fixativu, který je obvykle průhledný, se v našich pokusech použil pigment, aby bylo možno lépe vyhodnotit chování konečné úpravy vůči oděru za sucha nebo v přítomnosti rozpouštědel (voda, aceton, ethanol). Tento finální povlak se 20 sekund suší při 70 °C a pak satinuje 15 s při 70 °C pod zátěží 1 t/m². Množství naneseného fixativu je mezi 60 a 80 g/m². Fixativ se na základní povlak aplikuje bez obtíží. Jeho rozliv je dobrý. Konečné úpravy různého složení nejsou lepkavé a omak usně je dobrý. Smyslový pocit získaný s různými nárokovými konečnými úpravami je velmi odlišný od pocitu s fixativy na bázi polyuretanu, akrylátů nebo nitrocelulózy.

S cílem názorně demonstrovat výhody kompozic pro úpravu usní připravených podle vynálezu se jako kontrolních fixativů

20.09.03

použilo polyuretanové emulze od firmy Bayer (Bayderm 85 UD) a akrylové emulze od firmy Röhm and Haas (Hydrolacq AQS). Emulze Bayderm 85 UD se navíc hodnotila po zesíťení pomocí Bayderm Fix UCL od firmy Bayer.

Příklad 7: Vliv obsahu kyselých funkčních skupin v plášti

	Syntéza 3	Syntéza 2	Syntéza 1	Bayderm 85 UD	Hydrholac AQS
Obsah kyselých skupin	0 ‰	1,01 ‰	2 ‰	-	-
Test Bally: 1 hod	7,2 ± 0,5	10,5 ± 2,5	20,2 ± 2,4	60,7 ± 2,5	10,9
Test Bally: 3 hod	13,5 ± 1,5	22,7 ± 5,9	44,7 ± 3,6	117 ± 2,6	18,2
Test Bally: 5 hod	15,7 ± 2,1	36,4 ± 9,5	65,4 ± 5,3	-	22,3
Test Bally: 7 hod	17,7 ± 2,3	44,2 ± 10,5	80,4 ± 6,8	-	27,8
<u>Odolnost proti oděru:</u> za sucha (150 cyklů)	5	5	5	5	5
ve vodě (150 cyklů)	5	3	2	2	1
v ethanolu (10 cyklů)	1	1	1	1	1
v acetonu (10 cyklů)	1	1	1	1	1
Adheze (daN)	1,3	2,4	3	3,2	0,9

20.09.02

Vnesení kyselých funkčních skupin do pláště vede ke zlepšení adheze konečné úpravy. Příčinou je, že s koncentrací kyselých monomerů se zvyšuje pevnost při odtrhování, i když hodnota při měření pevnosti při odtrhování vyšší než 1 daN má často za následek kohezní přetrh usně.

Ve srovnání s konečnou úpravou pomocí nezesíťtého polyuretanu (Bayderm 85 UD) vede konečná úprava nárokováná přihlašovatelem k lepším výsledkům na Ballyho zkušebním zařízení bez ohledu na obsah kyselých funkčních skupin a k lepšímu nebo stejnému chování při zkoušce odolnosti proti oděru.

Ve srovnání s komerční akrylovou konečnou úpravou (Hydrholac AQS) vede přítomnost kyselých funkčních skupin ke zvýšení příjmu vody v Ballyho testu. Naopak jsou ostatní vlastnosti této srovnávané finální úpravy horší než vlastnosti konečných úprav nárokových přihlašovatelem.

PŘÍKLAD 8

Vliv zesíťtění funkčních monomerů pláště.

Pro kompenzaci citlivosti k vodě je možno použít vnější síťovadlo reagující s kyselými funkčními skupinami. Takto je možno úpravou obsahu síťovadla zachovat dobrou adhezi k usni a zmenšit citlivost k vodě a zlepšit odolnost vůči rozpouštědlům. Odborníkům je dobře známo (R.G. Coogan, Progress in organic coatings, sv. 32, s. 51-63 (1997), "Post-crosslinking of water-borne urethanes"), že vícefunkční sloučeniny jako polyaziridiny, například CX 100 od firmy Zeneca Resins, polykarbodiimidy, například Ucarlink XL 29 SE od firmy Union Carbide, nebo Bayderm FIX UCL od firmy Bayer, polyepoxysloučeniny nebo polyisokyanáty ve vodné disperzi, například Bayhydur 3100 od firmy Bayer (G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, 1994), umožňují dodatečné síťování latexů obsahujících kyselé funkční skupiny. Příspěvek dodatečného síťování polyisokyanátem ve vodné disperzi (Bayhydur 3100) se proto vyhodnotil na kompozicích nárokových přihlašovatelem. Obsah Bayhydur 3100 se v

následující tabulce vyjádřil jako podíl v % hmotn. tohoto komerčního síťovadla v suchém latexu.

Kontrolní polyuretanový latex byl též zesítěn za použití polykarbodiimidu Bayderm FIX UCL od firmy Bayer. V tomto případě se podíl přidaného síťovadla vyjadřuje jako hmotnostní procento síťovadla v jeho komerční podobě z hmotnosti latexu, který je též ve svém komerčním provedení.

Síťovadlo	Syntéza 1		Bayderm 85 UD		+Fix UCL 5 %
	-	+5,6 % Bayhydur 3100	-	+ Fix UCL 1 %	
Obsah kyselých skupin	2 %	-			
Test Bally: 1 hod (%)	20,2 ± 2,4	5,9 ± 0,6	60,7 ± 2,5	10,7 ± 2,6	11 ± 1,2
Test Bally: 3 hod (%)	44,7 ± 3,6	7,8 ± 0,7	117 ± 2,6	20,5 ± 5,6	17,6 ± 1,2
Test Bally: 5 hod (%)	65,4 ± 5,3	9,5 ± 0,5	-	28,8 ± 9,9	21,7 ± 1,4
Test Bally: 7 hod (%)	80,4 ± 6,8	10,9 ± 1,0	-	34,8 ± 13,8	22,4 ± 2,1
<u>Odolnost proti oděru:</u> za sucha (150 cyklů)	5	5	5	5	5
ve vodě (150 cyklů)	2	3/4	2	2	2
v ethanolu (10 cyklů)	1	1	1	1	1
v acetonu (10 cyklů)	1	1/2	1	1	1
Adheze (daN)	3	4,2	3,2	2,2	2

20.09.03

Užití polyisokyanátu jako činidla pro dodatečné síťování v nárokové kompozici vede nejen k výraznému snížení absorpce vody při Ballyho testu, ale také zlepšuje chování vůči oděru v přítomnosti vody a acetonu a zvětšuje adhezi konečné úpravy.

Dodatečné síťování polyuretanové konečné úpravy má též za následek pokles příjmu vody při Ballyho testu. Všechny vlastnosti zesítěné konečné úpravy podle vynálezu jsou však lepší než vlastnosti získané síťováním polyuretanové konečné úpravy.

Kromě toho má kompozice pro konečnou úpravu usní připravená podle vynálezu za použití latexu z příkladu 1 a Bayhydur 3100 s obsahem pevné fáze 15 % hmotn. velmi dobrou trvanlivost při skladování. Při teplotě okolí je větší než 3 týdny.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodná kompozice pro úpravu usní,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje:
- a) vodnou disperzi vícefázových polymerních částic, v níž polymerní částice obsahují nejméně dvě rozdílné fáze:
 - první vnitřní fázi vytvořenou polymerem P1 s měkkým charakterem a s teplotou skelného přechodu (Tg_1) pod 20 °C a
 - druhou vnější fázi vytvořenou polymerem P2 s tvrdým charakterem a s teplotou skelného přechodu (Tg_2) nad 60 °C, jež může obsahovat reaktivní funkční monomery, přičemž tvrdý polymer P2 je naroubován na měkký polymer P1 přímo nebo zavedením zbytků monomerních jednotek do polymeru P1,
 - b) popřípadě alespoň jedno síťovadlo reagující s funkčními monomery vnější fáze, přičemž množství síťovadla (b) je v rozmezí 0 až 20 % hmotn., vztaženo na hmotnost disperze (a),
 - c) popřípadě alespoň jeden další akrylový, polyurethanový nebo polyurethan-akrylový latex,
 - d) popřípadě alespoň jednu přísadu, přičemž obsah celkové účinné látky v kompozici je v rozmezí 5 až 30 % hmotn
2. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymer P1 má Tg_1 nižší než 5 °C a polymer P2 má Tg_2 vyšší než 60 °C.
3. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymer P1 představuje 70 až 90 % hmotn. částic a polymer P2 představuje 10 až 30 % hmotn. částic.
4. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymer P1 má větší

hydrofobicitu než polymer P2.

5. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymery P1 a P2 obsahují:

- 90 až 100 % hmotn. jednotek získaných polymerací nejméně jednoho monomeru vybraného ze skupiny (I) sestávající z (C1-C16)alkylesterů (meth)akrylové kyseliny, jako je methyl-meth)akrylát, ethyl-(meth)akrylát a butyl-(meth)akrylát, hydroxyalkylesterů (meth)akrylové kyseliny, vinylesterů lineárních nebo rozvětvených karboxylových kyselin jako jsou vinyl-acetát a vinyl-stearát, styrenu, alkylstyrenů jako je methylstyren, haloalkylstyrenů jako je chlormethylstyren, (meth)akrylamidu, akrylonitrilu, vinylchloridu, (meth)akrylových kyselin a jejich derivátů jako anhydridy, monomerů obsahujících kyselé nebo báze funkční skupiny jako je itakonová kyselina, fumarová kyselina, krotonová kyselina nebo maleinová kyselina, silanizovaných (meth)akrylových nebo vinylových monomerů jako methakryloxy(propyl)triethoxy- nebo methakryloxy(propyl)triisopropoxysilan, monomerů obsahujících acetoacetoxyskupiny, jako je acetoacetoxyethyl-(meth)akrylát, a
- 0 až 10 % hmotn. jednotek získaných polymerací nejméně jednoho polymeru vybraného ze skupiny (II) složené z allylesterů monokarboxylových nebo dikarboxylových kyselin jako je allyl-akrylát, allyl-methakrylát a diallyl-maleát nebo diallyl-ftalát, konjugovaných dienů jako butadien a isopren, poly(meth)akrylátů polyolů jako dimethakrylát ethylenglykolu nebo triethylenglykolu, dimethakrylát 1,3- nebo 1,4-butylenglykolu, diakrylát 1,4-butandiolu a tetraakrylát pentaerythritolu nebo triakrylát trimethylolpropanu, polyvinylbenzenů jako divinylbenzen nebo trivinylbenzen a derivátů polyallylu jako triallyl-kyanurát, triallyl-isokyanurát a triallyl-

trimesát.

6. Kompozice podle nároku 5,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že:

- pro polymer P1 jsou monomery zvoleny ze skupiny, kterou tvoří butyl-akrylát nebo butyl-methakrylát, methyl-akrylát nebo methyl-methakrylát, ethyl-akrylát nebo ethyl-methakrylát, 2-ethylhexyl-akrylát nebo 2-ethylhexyl-methakrylát a styren a
- pro polymer P2 jsou monomery zvoleny ze skupiny, kterou tvoří methyl-methakrylát, styren, vinylchlorid, akrylová nebo methakrylová kyselina, itakonová kyselina, maleinová kyselina, hydroxyethyl-akrylát nebo hydroxyethyl-methakrylát.

7. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 6,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer P2 obsahuje nejméně 50 % hmotn. hydrofobních monomerů.

8. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 7,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že zbytky monomerních jednotek, umožňující naroubování polymeru P2 na polymer P1, jsou vybrány z konjugovaných dienů a allylesterů α,β -nenasycených karboxylových nebo dikarboxylových kyselin.

9. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 8,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční monomery, které mohou vstupovat do složení polymeru P2 v podílu až 19 % hmotn., jsou vybrány z kyselých, hydroxylovaných nebo epoxidovaných monomerů.

10. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 8,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsah sušiny v disperzi (a) je v rozmezí 10 až 50 % hmotn., přednostně 20 až 45 % hmotn.

11. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství disperze (a) v kompozici je v rozmezí 10 až 80 % hmotn., přednostně 10 až 20 % hmotn.

12. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že disperze (a) je disperze, která neobsahuje ani spolurozpouštědlo ani změkčovač a která tvoří film odpařováním při teplotě nižší než 60 °C.

13. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že síťovadlo nebo síťovadla (b) jsou vybrána ze skupiny zahrnující epoxidy, deriváty hydrazidu, polyizokyanáty a polykarbodiimidy a uvádějí se výhodně v poměru 0,1 až 10 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost disperze (a).

14. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že funkční monomery obsažené ve vnější fázi P2 jsou vybrány z akrylové nebo methakrylové kyseliny a síťovadlem (c) je polyisokyanát.

15. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 14, v y z n a č u j í c í s e t í m , že celkový obsah účinné látky je v rozmezí 10 až 20 % hmotn.

16. Použití kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 15 pro zpracování usní, zejména jako kompozice pro konečnou úpravu a přednostně jako fixativ.

17. Způsob přípravy kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se za míchání přidávají požadované přísady do disperze filmotvorného polymeru nebo se disperze filmotvorného

polymeru přidává do vodného základu obsahujícího tyto přísady.

18. Způsob zpracování usní, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se na useň nanáší, zejména štětcem, plyšovou stěrkou nebo pistolí, kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 15 a nechá se vysychat při teplotě okolí.

19. Useň upravená kompozicí podle kteréhokoli z nároků 1 až 15.