



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251 019

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 85
(21) PV 2243-85

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 20/06

(40) Zveřejněno 16 10 86
(45) Vydáno 01 09 88

(75)
Autor vynálezu

ŠNUPÁREK JAROMÍR ml. ing. CSc., PARDUBICE, SOCHOR BOHUSLAV ing., DVŮR KRÁLOVÉ,
PAVLIČKOVÁ EVA ing., DOLNÍ BRUSNICE, MAREK JAN ing., DVŮR KRÁLOVÉ,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., DOBÁŠ IVAN ing. CSc.,
PILNÝ MILAN ing. CSc., PARDUBICE, VAŇOUČEK JAROSLAV ing., KRASLICE

(54) Termoreaktivní vodou ředitelné kompozice
a způsob jejich přípravy

Vodou ředitelné kompozice na bázi kopolymerů olefinicky nenasyčených monomerů, případně s funkčními skupinami, vhodné zejména pro aplikace v textilním průmyslu a v oboru nátěrových hmot, jsou připravené semikontinuální emulzní kopolymerací v přítomnosti povrchově aktivních látek, vodorozpuštěného iniciačního systému, s výhodou v inertní atmosféře, prováděnou tak, že se do vody s přídavným obsahem povrchově aktivních látek a známého redukčního iniciačního systému, s výhodou pouze redukční složky, přidává při teplotě 65 až 90 °C za míchání během 1,5 až 6 hodin emulze připravená ze specifických akrylových monomerů, vody, povrchově aktivních látek a případně hydroxidu amonného a/nebo sodného a současně se v průběhu 1,5 až 7 hodin přidává roztok iniciačního systému ve vodě, přičemž po ukončení dávkování emulze se reakční směs udržuje při uvedené teplotě ještě 1 až 4 hodiny, pak se ochladí a nakonec se případně ještě upraví přidávkou aditiv zejména ze skupiny zahrnující vodné disperze termoplastických kopolymerů, povrchově aktivní látky, odpěňovače, regulátory viskozity, koalescentní látky, regulátory pH, kyselé katalyzátory síťování, fungicidy, elektrolyty, pigmenty, plniva a hydrofobizační přísady.

251 019

Předmětem vynálezu jsou vodou ředitelné termoreaktivní kompozice obsahující samosíťující vodné kopolymerní disperze na bázi vodných olefinicky nenasycených monomerů, které se připravují speciálním postupem. Kompozice jsou vhodné pro různé textilní aplikace a jako pojiva pro vodou ředitelné nátěrové hmoty.

Pro různé aplikace v textilním průmyslu i v průmyslu nátěrových hmot jsou často používány termoreaktivní kompozice vodných disperzí kopolymerů obsahujících N-alkoxymethyl (meth) akrylamidové skupiny (např. brit. pat. č. 1 025 562 a 1 002 451, pat. NSR č. 1 194 146, čs. A0 č. 165 265, 223 208) nebo skupiny methylolové (např. belg. pat. č. 620 864, 621 836, 627 700, pat. NSR č. 1 221 018, 1 228 064, 208 887). Tyto kopolymery jsou samosíťující, přičemž teplota síťování potřebná pro reakci N-alkoxymethyl (meth) akrylamidových skupin se pohybuje v rozmezí od 130 až do 160 °C. Kopolymery obsahující methylolové skupiny síťují při nižších teplotách a tyto systémy však mají omezenou skladovací stabilitu. V jiných kopolymerech jsou používány skupiny hydroxylové (např. pat. USA č. 2 819 237, 3 218 280, 3 392 133, 3 428 749, brit. pat. č. 956 799, 1 079 757, 1 083 011), které však ke svému zesíťení potřebují přídavek síťujících činidel, zpravidla ze skupiny aminopryskyřic. Vzhledem k vysokým teplotám, potřebným k síťování termoreaktivních poživ, je tento proces značně energeticky náročný.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález jehož předmětem jsou termoreaktivní vodou ředitelné kompozice na bázi kopolymerů olefinicky nenasycených monomerů, případně s funkčními skupinami a způsob jejich přípravy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kompozice jsou připravené z 8 až 120 hmot. dílů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, 8 až 120 hmot. dílů N-alkoxymethylakrylamidu a/nebo N-alkoxymethylmethakrylamidu, přičemž alkoxy-skupina je methoxy-, propoxy-, butoxy- či isobutoxyskupina, 8 až 120 hmot. dílů 2-hydroxyalkylakrylátu a/nebo 2-hydroxyalkylmethakrylátu, kde alkyl je ethyl nebo propyl, 440 až 776 hmot. dílů dalších monomerů ze skupiny zahrnující estery kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s počtem uhlíkových atomů 1 až 8 v alkylovém řetězci a případně až 320 hmot. dílů styrenu a až 16 000 hmot. dílů aditiv, zejména ze skupiny zahrnující vodné disperze termoplastických kopolymerů, vodu, povrchově aktivní látky, odpěňovače, regulátory viskozity, koalescentní látky, regulátory pH, kyselé katalyzátory síťování, fungicidy, elektrolyty, pigmenty a plniva. Podstata jejich způsobu přípravy je ta, že do 100 až 400 hmot. dílů vody s případným obsahem až 20 hmot. dílů povrchově aktivních látek a až 10 hmot. dílů známého redoxního iniciačního systému, s výhodou pouze redukční složky, se při teplotě 65 až 90 °C za míchání přidává postupně v průběhu 1,5 až 6 hodin emulze připravená z 800 hmot. dílů výše uvedených monomerů, 350 až 1200 hmot. dílů vody, 8 až 48 hmot. dílů povrchově aktivních látek a případně až 10 hmot. dílů hydroxidu amonného a/nebo sodného a současně se v průběhu 1,5 až 7 hodin přidává roztok 1 až 20 hmot. dílů iniciačního systému v 5 až 400 hmot. dílech vody, přičemž po ukončení dávkování emulze monomerů re reakční směs udržuje při uvedené teplotě ještě 1 až 4 hodiny, pak se ochladí a nakonec se případně ještě upraví přídavkem až 200 hmot. dílů výše uvedených aditiv.

Tyto popsané termoreaktivní kompozice jsou vhodné pro různé textilní aplikace, zejména pro pojení různých druhů

textilních materiálů na bázi syntetických i přírodních vláken a jejich směsí. Dále nacházejí uplatnění při formulaci vodou ředitelných nátěrůvých hmot.

Uvedené termoreaktivní vodou ředitelné kompozice obsahují samosíťující vodné kopolymerní disperze tvořené nejméně čtyřmi monomery. Zpravidla je však kopolymer formulován na základě pěti různých komonomerů, z nichž tři tvoří termoreaktivní systém schopný síťování již za normální teploty. Vzájemným poměrem a obsahem reaktivních komonomerů je možno docílit různého stupně zesíťení pojiva již při nižších teplotách a bez nutnosti přídavku externího síťujícího činidla. Takto formulované kopolymerie proto umožňují aplikace při nižších teplotách, které jsou nutné pouze pro dostatečně rychlé odpaření vodné fáze. Obecně je možno připravit různé typy kopolymerů, vyznačující se různou tvrdostí. Tato základní charakteristická vlastnost kopolymerů je určena poměrem základních monomerů, jako jsou např. styren, methylnethakrylát (tzv. "tvrdé komonomery") a např. estery kyseliny akrylové či maleinové (tzv. "měkké komonomery").

V následující tabulce jsou uvedeny příklady složení samosíťujících termoreaktivních kopolymerů připravených podle předloženého vynálezu :

Složení kopolymeru % hmot.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
styren	4	-	-	10	8	-	-	30
ethylakrylát	-	30	60	10	-	-	-	50
butylakrylát	78	40	-	60	72	80	70	-
methylmethakrylát	-	-	30	-	-	-	10	-
kys. akrylová	6	-	1	5	-	15	-	-
kys. methakrylová	-	14	-	-	2	-	6	3
2-hydroxyethylmethakrylát	6	-	-	-	9	2	-	-
2-hydroxyethylakrylát	-	-	-	8	-	-	12	12
2-hydroxypropylmethakrylát	-	-	15	-	-	-	-	-
2-hydroxypropylakrylát	-	14	-	-	-	-	-	-
N-isobutoxymethylmethakrylamid	6	-	-	-	9	3	-	-
N-butoxymethylmethakrylamid	-	-	14	-	-	-	2	-
N-isobutoxymethylakrylamid	-	2	-	-	-	-	-	5
N-butoxymethylakrylamid	-	-	-	7	-	-	-	-

Způsob přípravy a aplikace termoreaktivních kompozic připravených podle vynálezu jsou uvedeny v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Kompozice obsahující disperzi kopolymeru č. I se připraví tak, že se do polymeračního reaktoru předloží 200 hmot. dílů vody, 1 hmot. díl amonné soli nonylfenolpolyethylenglykol-ethersulfátu a 1 hmot. díl disiřičitanu sodného. Tato násada se vyhřeje na 80 °C a během 3 hodin se postupně přidává emulze připravená ze 600 hmot. dílů vody, 15 hmot. dílů amonné soli nonylfenolpolyethylenglykoethersulfátu, 6 hmot. dílů peroxodisíranu amonného a 800 hmot. dílů kopolymeru č. I. Po ukončení přidávání emulze se reakční směs zahřívá další hodinu na teplotu 80 °C, načež se ochladí a přidá se 0,8 hmot. dílů od-pěňovače. Tato kompozice se aplikuje pro rubovou úpravu

syntetických kožešin následujícím způsobem :

251 019

Pletená syntetická kožešina se nastříká do rubu vodnou disperzí snadno síťujícího akrylátového kopolymeru I. takové koncentrace, aby suchý hmotnostní přívazek se pohyboval v rozmezí 28 až 32 g/m². Nástřík uvedené apretační hmoty (komerční výrobek se ředí studenou vodou v objemovém poměru 2:1, 3:2, 1:1) se provádí stříkací tryskou do rubu kožešiny, která je napnuta (naježlena) na naváděcích ramenech sušicího a fixačního rámu a to těsně před vstupem do sušicího pole rámu, následuje sušení a tepelné zpracování při teplotě 140 °C kdy dochází k parciální fixaci a srážení vlasových podílů. Současně probíhá i zesítnění akrylátového kopolymeru. Nástřík, sušení a fixace se provádí kontinuálně.

Úprava má polyfunkční charakter: dosáhne se dobré rozměrové stability, výrazného snížení línivosti vlasu (zlepšení soudržnosti vlasu), elastické pružnosti pleteniny a měkkosti výrobku.

Příklad 2

Syntetická kožešina s pleteným nebo tkaným základem (celulóza, syntetika nebo směs) se do rubu nastříká kombinací vodné akrylátové disperze kopolymeru I a kopolymerní disperze obsahující 46 % hmot. kopolymeru butylakrylát/styren/methakrylamid/N-isobutoxymethylmethakrylát/kyselina akrylová ve hmot. poměru 59/27/10/3/1 v objemových poměrech v rozmezí 1:10 až 10:1 . Kombinace obou typů akrylátových disperzí umožňuje širokou variabilitu v požadované plnosti a tuhosti pro jednotlivé druhy syntetických kožešin. Technologická koncentrace nástřikové hmoty se docílí ředěním studenou vodou tak, aby suchý hmotnostní přívazek se pohyboval v rozmezí 20 až 30 g/m². Zpravidla se používají následující ředění: 2:1, 3:2, 5:3, 1:1. Nástřík apretační hmoty se provádí stříkací tryskou do rubu kožešiny, která je napnuta (naježlena) na jehličkách řetězu sušicího a fixačního rámu a to těsně před vstupem do sušicího

pole rámu. Po usušení následuje v dalším poli při teplotě 140 °C parciální fixace a srážení vlasu. Současně probíhá i zesíťování akrylátových kopolymerů.

Úpravou se dosáhne nejen rozměrové stability a zlepšení soudržnosti vlasu, ale i natužení kožešiny v požadované tuhosti.

Příklad 3

Kompozice obsahující disperzi kopolymeru č. II nebo III se připraví tak, že se do polymeračního reaktoru předloží 400 hmot. dílů vody a 20 hmot. dílů alkylmethyljantaru sodného. Násada se vyhřeje na 68 až 70 °C, přidá se 6 hmot. dílů peroxodisíranu amonného a 3 hmot. díly disiřičitanu sodného, načež se během 5 hodin přidává emulze obsahující 1 200 hmot. dílů vody, 40 hmot. dílů alkylsulfojantararu sodného a 800 hmot. dílů kopolymeru II nebo III. Současně se přidává roztok 12 hmot. dílů peroxodisíranu amonného ve 300 hmot. dílech vody a roztok 6 hmot. dílů disiřičitanu sodného ve 150 hmot. dílech vody a teplota se udržuje v rozmezí 70 až 75 °C. Po skončení přidávání emulze se reakční směs vyhřeje na 85 °C a po 3 hodinách vyhřívání se ochladí. Tyto kompozice jsou vhodné zejména pro úpravy vlastností tkanin. Způsob jejich aplikace je následující :

Potisknutá nebo hladce vybarvená celulózová nebo směšová textilie (např. ba/Vss/PADh) v různých manipulacích se na filmovém impregnátoru FI-3 (deskový způsob MA) napustí do rubu textilie vodnou disperzí akrylátového kopolymeru II o koncentraci 20 až 250 g/l tak, aby mokrý hmotnostní přívažek se pohyboval v rozmezí 35 až 50 % z hmotnosti textilie. Po preparaci se textilie usuší v sušícím jehličkovém rámu při teplotě 110 až 130 °C a podle potřeby se kalandruje na valivém nebo silkovacím kalandru.

Úprava je vhodná jak pro šatovky, tak i dekorační textilie a textilie bytového interieru.

Příklad 4

251 019

Celulózová sypkovina o hmotnosti 140 až 170 g/m² se na-impregnuje na klasickém fuláru preparační lázní obsahující 40 až 60 g/l akrylátové disperze III a 10 až 30 g/l silikonového elastomeru (α , ω -dihydroxypolysiloxanu). Po odmačknutí lázně (mokrý přivažek se pohybuje 60 až 75 % z hmotnosti tkaniny) se sypkovina usuší v sušícím tryskovém rámu při teplotě 120 až 140 °C. Úprava se dokončí vykalandrováním na valivém kalandru při teplotě 60 až 80 °C nebo na speciálním kalandru při teplotě 120 až 140 °C.

Úpravou spolu s mechanickým zpracováním se dosáhne zmenšení mezivazných prostorů ve tkanině a tím snížení pronikání peří a prachu sypkovinou.

Příklad 5

Kompozice obsahující kopolymerní disperzi č. IV, nebo V, nebo VI, nebo VII se připraví tak, že se do polymeračního reaktoru předloží 350 hmot. dílů vody, která se vyhřeje na 85 °C. K ní se za míchání během 2 hodin přidává emulze obsahující 450 hmot. dílů vody, 8 hmot. dílů sodné soli alkylpolyethylen-glykolethersulfátu, 40 hmot. dílů etoxylovaného nonylfenolu s 20 jednotkami ethylenoxidu v molekule a 800 hmot. dílů kopolymeru IV, V, VI nebo VII. Současně se přidává 8 dílů peroxidisíranu amonného rozpuštěného ve 24 hmot. dílech vody. Teplota se udržuje na 85 °C další hodinu po skončení dávkování emulze a iniciátoru. Po této době se produkt ochladí. Použití těchto kompozic v textilních aplikacích je následující :

Progresivní plošná textilie , která je vyrobena z pavučiny odpadních textilních vláken a zpevněná mulem o celkové hmotnosti režné textilie 60 až 100 g/m² se zpracuje nástřikem akrylátové disperze IV, tak, aby hotový výrobek obsahoval 10 až 25 g/m² sušiny polymerovaného akrylátu. Netkaná textilie se po usušení zpravidla zpracovává na hladkém valivém kalandru nebo se zpracuje na gaufrovacím kalandru, čímž výrobek dostává na

svém povrchu plastický relief.

Snadno síťující vodná akrylátová disperze IV funguje jako kvalitní pojivo textilních vlákenek a ovlivňuje řadu fyzikálně-mechanických i chemických vlastností hotového výrobku.

Příklad 6

Pro rubovou úpravu syntetické tkaniny ze 100% PAD-vlákna pro sportovní a speciální účely byla připravena zátěrová pasta sestávající ze 100 hmot. dílů vodné akrylátové disperze kopolymeru č. V nebo VI, 6 hmot. dílů dohušťovadla na bázi polymerní kyseliny polyakrylové a 1,5 hmot. dílu vodného roztoku amoniaku. Zátěrová pasta byla na textilní substrát aplikována vzdušnou stěrkou s nánosem 20 až 40 g/m². Zasušení filmu se provádí na velkopřůměrovém parou vyhřívaném bubnu při teplotě 100 až 120 °C. Zátěr se zpravidla aplikuje do rubu textilie, zatímco líc tkaniny má voduodráživou úpravu a to pomocí silikonových hydrofobizačních TPP na bázi hydrogenmethylpolysiloxanu nebo dimethylpolysiloxanu s příslušným katalytickým systémem, který zajišťuje vytvoření silikonového filmu. Výrobní technologie je dvoustupňová: zátěr rubu a hydrofobizace tkaniny klasickou impregnací na fuláru, sušením, vysokotepeelným zpracováním a kalandrováním za horka.

Příklad 7

Kompozice obsahující vodnou disperzi kopolymeru č. VII se zpění pomocí napěňovadla na bázi alkylbenzensulfonátu sodného nebo alkylpolyethylenglykolsulfonátu sodného s 2 až 4 moly ethylenoxidu tak, aby zpěnění produktu bylo 1:3. Aplikace povrstvování pěnu je realizována válcovou stěrkou do rubu upravované textilie s následujícím hmotnostním přívažkem:

30 až 120 g/m ²	pro závěsové a dekorační tkaniny
60 až 100 g/m ²	lehátkoviny, stanovky, tkaniny na tlumoky

20 až 40 g/m² rubové zpevnění plyšů, matracoviny,
potahovky

Sušení při 100 až 120 °C, kalandrování po ochlazení na valivém kalandru, případně aplikace dalších speciálních úprav (hydrofobní, protiplísňová, oleofobní, pryskyřičná a další).

Příklad 8

Kompozice obsahující disperzi kopolymeru č. VIII se připraví obdobným způsobem jako kompozice obsahující disperzi kopolymeru č. I. Po ochlazení se k produktu přidá pozvolna během 3 hodin 160 hmot. dílů butylglykolacetátu jako koalescenčního činidla, 5 hmot. dílů fungicidu na bázi organocínitých sloučenin, 5 hmot. dílů sodné soli kyseliny polyakrylové pro úpravu viskozity a pH produktu se upraví amoniakem na hodnotu 7,5 až 8,5. Tato kompozice se použije jako penetrační nátěr na dřevo. Rovněž ji lze aplikovat jako nátěrovou hmotu nebo použít pro formulaci disperzních barev.

Nátěrový film je po třech dnech stárnutí při pokojové teplotě tvrdý a lesklý, je možno jej případně dotvrdit při teplotě kolem 60 °C.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

251 019

1. Termoreaktivní vodou ředitelné kompozice na bázi kopolymerů olefinicky nenasycených monomerů, případně s funkčními skupinami, vhodné zejména pro aplikace v textilním průmyslu a v oboru nátěrových hmot, připravitelné z 8 až 120 hmot. dílů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, 8 až 120 hmot. dílů N-alkoxymethylakrylamidu a/nebo N-alkoxymethylmethakrylamidu, přičemž alkoxy- skupina je methoxy-, propoxy-, butoxy-, či isobutoxyskupina, 8 až 120 hmot. dílů 2-hydroxyalkylakrylátu a/nebo 2-hydroxyalkylmethakrylátu, kde alkyl je ethyl nebo propyl, 440 až 776 hmot. dílů dalších monomerů ze skupiny zahrnující estery kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s počtem uhlíkových atomů 1 až 8 v alkylovém řetězci a případně až 320 hmot. dílů styrenu a až 16 000 hmot. dílů aditiv, zejména ze skupiny zahrnující vodné disperze termoplastických kopolymerů, voda, povrchově aktivní látky, oděšňovače, regulátory viskozity, koalescentní látky, regulátory pH, kyselé katalyzátory síťování, fungicidy, elektrolyty, pigmenty, plniva a hydrofobizační přísady.
2. Způsob přípravy termoreaktivních vodou ředitelných kompozic podle bodu 1, semikontinuální emulzní kopolymerací v přítomnosti povrchově aktivních látek, vodorozpustného iniciačního systému, s výhodou v inertní atmosféře, vyznačený tím, že do 100 až 400 hmot. dílů vody s případným obsahem až 20 hmot. dílů povrchově aktivních látek a až 10 hmot. dílů známého redoxního iniciačního systému, s výhodou pouze redukční složky, se při teplotě 65 až 90 °C za míchání přidává postupně v průběhu 1,5 až 6 hodin emulze připravená z 800 hmot. dílů výše uvedených monomerů, 350 až 1 200 hmot. dílů vody, 8 až 48 hmot. dílů povrchově aktivních látek a případně až 10 hmot. dílů hydroxidu amonného a/nebo sodného a současně se v průběhu 1,5 až 7 hodin přidává roztok 1 až 20 hmot. dílů iniciačního systému v 5 až 400 hmot. dílech vody, přičemž

251 019

po ukončení dávkování emulze monomerů se reakční směs udržuje při uvedené teplotě ještě 1 až 4 hodiny, pak se ochladí a nakonec se případně ještě upraví přídavkem až 200 hmot. dílů výše uvedených aditiv.