

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 151895 B



(21) Patentansøgning nr.: 0317/79

(51) Int.Cl.⁴ C 08 K 3/10

(22) Indleveringsdag: 25 jan 1979

(41) Alm. tilgængelig: 27 jul 1979

(44) Fremlagt: 11 jan 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 jan 1978 DE 2803258

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Gregor *Ley; DE, Erich *Penzel; DE, Walter *Rebafka; DE, Kaspar *Bott; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Vandige dispersioner, indeholdende hydrazinderivater, af carbonylgruppelholdige copolymerisater og anvendelse af dispersionerne

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4016127

(57) Sammendrag:

SAMMENDRAG

317-79

Vandige dispersioner af carbonylgruppelholdige copolymerisater, der per mol carbonylgruppe indeholder 0,02 til 1 mol organiske hydrazinderivater med mindst 2 hydrazinrester, f.eks. alifatiske carboxylsyredihydrazider, har desuden et indhold på 0,0002 til 0,02 mol, beregnet på 1 mol af hydrazinderivaterne, af tungmetalationer, især i form af chlorider, sulfater eller acetater af kobber, zink, jern, chrom, mangan, bly, vanadium, cobalt og/eller nikkel. Dispersionerne er let tværbindende og anvendes f.eks. i klæbemidler til fibervliessmaterialer, og i pigmenttryk og som overtræk på læder. Dannelse af fri hydrazin under lagringen undgås.

DK 151895 B

Opfindelsen angår vandige dispersioner af carbonyl-
grubpeholdige copolymerisater, af den i indledningen
til krav 1 angivne art. Ved disse dispersioner kan copo-
lymerisaterne og hydrazinderivaterne foreligge som fysiske
5 blandinger. Opfindelsen angår ligeledes anvendelse af dis-
persionerne som overtraks- eller imprægneringsmidler, el-
ler som bindemidler til ikke-vævede fibermaterialer.

Man har i lang tid kendt vandige dispersioner af car-
bonylgrubpeholdige copolymerisater. De kan i indpoly-
10 meriseret tilstand f.eks. indeholde acrylsyreestere
og/eller methacrylsyreestere, vinylestere såsom vi-
nylacetat og/eller vinylpropionat, vinylhalogenider,
såsom vinylchlorid og/eller vinylidenchlorid, vinyl-
aromatiske forbindelser, især styren og/eller eventu-
15 elt 1,3-diener, såsom især butadien, som hovedmonomere.
Ketogruupperne i de kendte, carbonylgrubpeholdige copo-
lymerisater afledes f.eks. af indpolymeriserede alkyl-
vinylketoner, såsom især vinyl-methylketon, vinyl-
ethylketon og/eller vinyl-n-butylketon, af indpolyme-
20 riserede ketocarboxylsyrevinylestere af alifatiske mono-
og/eller dicarboxylsyrer med for det meste 4 til 8
C-atomer, såsom lævulinsyre, γ,δ -dimethyl- δ -ketocapron-
syre og aceteddikesyre, N-vinylamider af alifatiske keto-
carboxylsyrer med 4 til 8 C-atomer og/eller af α,β -mono-
25 olefinisk umættede aldehyder med 3 til 4 C-atomer, såsom
acrolein, methacrolein, crotonaldehyd eller kanelaldehyd.
Sådanne copolymerisat-dispersioner kan også indeholde
organiske hydrazinderivater som additiver, såsom især
polyfunktionelle carboxylsyrehydrazider, f.eks. dihy-
30 drazider af aromatiske eller alifatiske carboxylsyrer,
såsom phthalsyredihydrazid, isophthalsyredihydrazid,
terephthalsyredihydrazid, oxalsyredihydrazid, sebacin-
syredihydrazid eller polyhydrazider, der afledes af poly-
carboxylsyrer (jfr. DE-OS 1 495 706). Sådanne blandinger

indeholder i almindelighed 30 til 65, især 45 til 50 vægt pct. copolymerisater af den angivne art og kan anvendes til malerfarve- og klæbestofindustrien samt til behandling af læder, tekstilstoffer og papir. Indholdet af hydrazider fungerer derved som tværbindingsmiddel, og tværbindingen finder hurtigt sted, især efter filmdannelsen fra dispersionerne ved stuetemperatur. En ulempe ved disse kendte blandinger er dog frem for alt, at der ved lagring udfra hydrazinderivaterne ved hydrolyse dannes frit hydrazin, der forstyrrer på grund af sin giftighed.

Fra US patentskrift nr. 4 016 127 er det tillige kendt, at man til vandige dispersioner af carbonylgrubpeholdige copolymerisater, der er fremstillet under anvendelse af redoxkatalysatorer, under medianvendelse af salte af tungmetaller kan tilsætte hydrazin som hærdemiddel. Hydrazinet vil dog hurtigt nedbrydes, og i praksis vil der således på basis af disse kendte dispersioner næppe kunne fremstilles brugbare tværbundne polymerisatfilm.

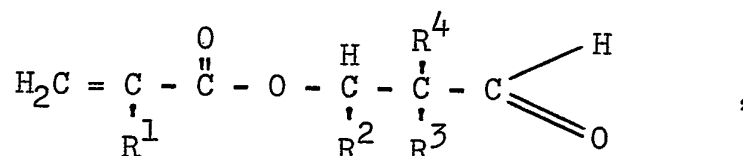
Det er opfindelsens formål at angive vandige dispersioner af carbonylgrubpeholdige copolymerisater af den i indledningen til krav 1 angivne art, som under lagringen ikke danner noget forstyrrende indhold af frit hydrazin, hvor tværbindingen i de på basis af blandingerne dannede film ikke påvirkes på skadelig måde af hydrazinet, og hvor de dannede film udviser god ældnings- og lysbestandighed.

De vandige dispersioner ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Dispersionerne udviser de nedenfor anførte fordelagtige egenskaber og opfylder således opfindelsens formål.

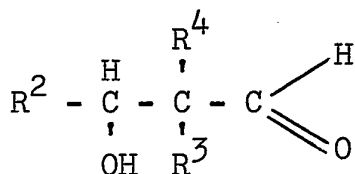
Ved indholdet af tungmetaller opnår man især, at der i de vandige dispersioner af de carbonylgruppelholdige copolymerisater, som indeholder hydrazinderivater, ikke danner sig noget forstyrrende indhold af frit
5 hydrazin ved lagringen. Desuden påvirkes tværbindingsreaktionen i de film, der dannes af blandingerne, ikke i skadelig retning (accelereret) på grund af dette indhold, således at en temperaturbehandling af substraterne, der er overtrukket, beklædt eller imprægneret, i almindelighed kan foretages ved lavere temperaturer. Det er
10 overraskende, at overtræk, beklædninger og imprægneringer, der er frembragt under anvendelse af de nye blandinger, ikke udviser nogen formindsket ældningsbestandighed og ikke udviser nogen formindsket lysbestandighed, idet den sagkyndige ved, at tungmetalioner i film, der
15 er fremstillet af vandige polymerdispersioner, hyppigt frembringer misfarvninger og især ved lyspåvirkning frembringer en forringelse af ældningsbestandigheden, hvilket formentligt kan tilskrives, at tungmetalioner
20 fungerer som oxygenoverførende midler ved den oxidative beskadigelse.

Ved carbonylgruppelholdige monomere inden for denne opfindelses rammer forstås sådanne olefinisk umættede monomere, der indeholder en fri carbonylgruppe, f.eks. en
25 ketogruppe eller en aldehydgruppe. Inden for opfindelsens rammer opfattes en carboxylgruppe eller en carboxylatgruppe ikke som en carbonylgruppe. Tilsvarende indeholder de carbonylgruppelholdige copolymerisater olefinisk monomere, hvori der er indpolymeriseret aldehyd- eller ketogru-
30 pper. Derimod er copolymerisater af acrylestere, methacrylestere eller vinylestere, der ikke indeholder nogen olefinisk umættede aldehyder eller ketoner i indpolymeriseret tilstand, ikke carbonylgruppelholdige copolymerisater inden for opfindelsens rammer.
35 De til fremstillingen af de nye blandinger anvendte van-

dige dispersioner af carbonylgruppelholdige copolymeriser af olefinisk umættede monomere kan fremstilles på sædvanlig måde ved emulsions-copolymerisation af carbonylgruppelholdige mono-olefinisk umættede monomere med andre olefinisk umættede monomere. Andelen af de carbonylgruppelholdige monomere, beregnet på de totale monomere, andrager for det meste 0,1 til 20, fortrinsvis 2 til 15 vægt-%, beregnet på de totale monomere. Af særlig interesse er acrolein, diacetoneacrylamid, formylstyren, vinyl-alkylketon med 4 til 7 C-atomer, såsom især vinylmethylketon og/eller (meth)acryloxy-alkylpropanaler med den almene formel (I)



hvor R^1 betyder -H eller $-\text{CH}_3$, R^2 betyder -H eller en alkylgruppe, der indeholder 1 til 3 C-atomer, R^3 en alkylgruppe, der indeholder 1 til 4 C-atomer og R^4 en alkylgruppe, der indeholder 1 til 4 C-atomer. Sådanne (meth)acryloxy-alkylpropanaler kan fremstilles i henhold til metoden kendt fra tysk offentliggørelsesskrift (DE-OS) 27 22 097, nemlig ved forestring af β -hydroxyalkylpropanaler med den almene formel (II)



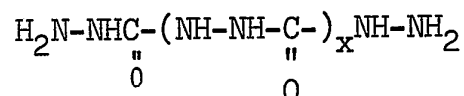
hvor R^2 , R^3 og R^4 har den betydning, der er angivet i forbindelse med den almene formel (I), i nærværelse af indifferente fortyndingsmidler samt ringe mængder sulfonsyrer og mineralsyrer ved temperaturer fra 40

til 120, især 60 til 90° C. Som ketogruppebærende monomere kommer desuden acrylamidopivalinaldehyd, methacrylamidopivalinaldehyd, 3-acrylamidomethyl-anisaldehyd, diacetonacrylat, acetonylacrylat, diacetonmethacrylat, 2-hydroxypropylacrylatacetylacetat og butandiolacrylat-acetylacetat i betragtning. Som carbonylgruppefrie olefinisk umættede comonomere til fremstilling af de carbonylgruppeholdige copolymeriserat-dispersjoner, som for det meste anvendes i mængder på 80 til 99,9, fortrinsvis 85 til 98 vægt-%, kommer fortrinsvis acryl- og methacrylsyreestere med alkanoler, der indeholder 1 til 8, især 1 til 4 C-atomer, såsom methylalkohol, ethylalkohol, isopropylalkohol, isobutylalkohol, n-butylalkohol og 2-ethylhexylalkohol og/eller vinylaromatiske monomere, såsom især styren, og/eller 1,3-diener, såsom især 1,3-butadien, og/eller vinylestere af alkan-mono-carboxylsyrer, der for det meste indeholder 1 til 12 C-atomer, såsom især vinylacetat, vinylpropionat, vinyl-n-butyrat, og vinylaurat samt desuden vinylhalogenider, såsom især vinylchlorid og vinylidenchlorid, alkylestere af monoolefinisk umættede dicarboxylsyrer, såsom di-n-butyl-maleinsyreester og -fumarsyreester, i betragtning. De carbonylgruppeholdige copolymeriserater kan desuden i ringe mængder, der for det meste ligger mellem 0,5 og 10, især mellem 0,5 og 5 vægt-%, beregnet på de totale monomere, i indpolymeriseret form indeholde α, β -monoolefinisk umættede mono- og/eller dicarboxylsyrer, der for det meste indeholder 3 til 5 C-atomer og/eller disses eventuelt ved nitrogenatomerne substituerede amider, såsom især acrylsyre, methacrylsyre, fumar-syre, itaconsyre, acrylamid, methacrylamid, N-methylacrylamid, N-methylolacrylamid, N-n-butoxymethylmethacrylamid, maleinimid, maleinsyrediamid samt desuden monoolefinisk umættede sulfonsyrer, såsom især vinylsulfonsyre og methylacrylamidpropansulfonsyre. Som comonomere i mængder på for det meste 5 til 40, især på 10 til 30 vægt-%, beregnet på de totale monomere, kommer

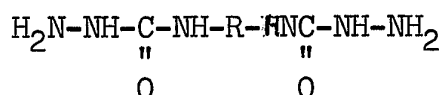
desuden også acrylnitril og/eller methacrylnitril i be-
tragtning. De vandige dispersioner af de carbonylgruppe-
holdige copolymerisater kan være fremstillet på sædvan-
lig måde og kan indeholde de sædvanlige dispergerings-
5 midler, såsom f.eks. anioniske og/eller ikke ioniske
emulgatorer i de sædvanlige mængder på for det meste
0,2 til 3 vægt-%, beregnet i forhold til mængden af
copolymerisatet. Sådanne emulgatorer er f.eks. natrium-
dialkylsulfosuccinater, natriumsalte af sulfaterede olier,
10 natriumsalte af alkylsulfonsyrer, natrium-, kalium- og
ammoniumalkylsulfater, alkalisaltes af sulfonsyrer, alka-
lialtes af oxacylerede C_{12} - til C_{24} -fedtalkoholer og
af oxetylerede alkylphenoler samt desuden oxetylerede
fedtsyrer, fedtalkoholer og/eller fedtamider, oxethyle-
15 rede alkylphenoler, desuden natriumsalte af fedtsyrer,
såsom natriumstearat og natriumoleat. I stedet for de
anioniske og eventuelt yderligere de ikke ioniske emul-
gatorer af den angivne art kan de vandige dispersioner
af de carbonylgruppelholdige copolymerisater i mange til-
20 fælde også indeholde sædvanligvis kationiske emulgatorer,
såsom fedtsyrettrialkylammoniumchlorider. Til fremstil-
ling af vandige dispersioner af copolymerisater af (meth)-
acryloxy-alkylpropanaler af den ovenfor angivne almene
formel (I) med de hovedmonomere af den ovenfor angivne
25 art (nemlig de monomere, der er anvendt i størst mængde,
in casu 80-99,9 vægt-%), hvorved man på i og for sig
kendt måde polymeriserer i vandig emulsion under anven-
delse af emulgatorer af den angivne art, arbejder man
mest ved temperaturer på 40 til 90° C under anvendelse
30 af for det meste 0,05 og 2 vægt-%, beregnet på de totale
monomere, af sædvanlige radikaldannende polymerisa-
tionsinitiatorer, såsom især hydrogenperoxid og/eller
persulfater, såsom ammoniumpersulfat, kaliumpersulfat
og natriumpersulfat. Også blandinger af hydrogenperoxid
og/eller persulfater af den angivne art med reduktions-
35 midler, f.eks. natriumformaldehydsulfoxylat, d.v.s.
sædvanlige redox-katalysatorer, kommer herved i be-

tragtning.

Mængden af de organiske hydrazinderivater skal per mol af de i copolymerisaterne foreliggende carbonylgrupper andrage 0,02 til 1, fortrinsvis 0,05 til 0,5 mol. De
 5 organiske hydrazinderivater skal mindst indeholde 2 hydrazin-grupper, og de kan med fordel afledes af mættede, alifatiske dicarboxylsyrer. Af særlig interesse er alifatiske carboxylsyredihydrazider, der indeholder mellem 2 og 10 C-atomer. Velegnede dihydrazider af denne art
 10 er især oxalsyredihydrazid, malonsyredihydrazid, ravsyrredihydrazid, glutarsyredihydrazid, adipinsyredihydrazid og/eller sebacinsyredihydrazid. Meget velegnet er også polyhydrazider af carbonsyre, f.eks. carbonsyredihydrazid og forbindelser med den almene formel (III)



15 hvori x betyder 1 til 5, fortrinsvis 1 til 3, samt bissemicarbazider, især alifatiske, cycloalifatiske bissemicarbazider med den almene formel (IV)



20 hvori -R- betyder ligekædede eller forgrenede alifatiske grupper med 2 til 7 C-atomer eller en carbocyclisk gruppe, der indeholder 6 til 8 C-atomer, f.eks. en o-, m- eller p-phenylen- eller toluylengruppe eller en cyclohexyliden- eller methylcyclohexylidengruppe. Velegnet er desuden polyhydrazider af aromatiske polycarboxylsyrer, såsom dihydraziderne af phthalsyre, terephthalsyre og isophthalsyre, samt dihydraziderne, trihydrazidet og tetrahydrazidet af pyromellithsyre. Velegnet er f.eks. også polyhydrazider af polyacrylsyrer, der per molekyle mindst indeholder 2 hydrazidgrupper,

for det meste 20 til 100 hydrazidgrupper, desuden trihydrazider, såsom nitrilotrieddikesyretrihydrazid, og tetrahydrazider, såsom ethylendiamintetraeddikesyretetrahydrazid. Som i betragtning kommende hydrazider skal
5 også nævnes di- og trihydrazin-triazin, thiocarbohydrazid og N,N'-diaminoguanidin samt hydrazinpyridinderivater af arten omfattende 2-hydrazino-pyridin-5-carboxylsyrehydrazid, 3-chlor-2-hydrazinpyridin-5-carboxylsyrehydrazid, 6-chlor-2-hydrazinopyridin-4-carboxylsyrehydrazid og
10 2,5-dihydrazinopyridin-4-carboxylsyre og bis-thiosemicarbazider samt bishydraziner af alkylendisacrylamider, dihydrazinalkaner og dihydraziner af aromatiske carbonhydrider, såsom 1,4-dihydrazinobenzen, 1,3-dihydrazinobenzen, 2,3-dihydrazinnaphthalen samt dihydrazider af
15 monoolefinske umættede dicarboxylsyrer, såsom maleinsyredihydrazid, fumarsyredihydrazid og itaconsyredihydrazid.

Blandingerne af de vandige dispersioner af de carbonylgruppelholdige copolymerisater og de organiske hydrazinderivater med mindst 2 hydrazingrupper skal indeholde
20 mellem 0,0002 og 0,02 mol, beregnet på 1 mol af hydrazinderivaterne, af de i krav 1 angivne tungmetaller, hvilke tilsættes i form af tungmetalsaltene. I almindelighed foretrækker man derved vandopløselige tungmetalsalte,
25 især chlorider, sulfater og acetater. Vandopløselige salte af kobber, jern, mangan, vanadium og/eller cobalt er af særlig interesse. Eksempelvis skal anføres kobber-II-chlorid, kobber-II-sulfat, zinksulfat, jern-III-chlorid, cobalt-II-chlorid, mangan-II-chlorid, bly-II-acetat,
30 nikkel-II-chlorid, chrom-nitrat, vanadyl-acetat og chrom-III-sulfat.

Ved fremstillingen af de vandige dispersioner af carbonylgruppelholdige copolymerisater, der indeholder organiske hydrazinderivater og tungmetalioner eller -salte,
35 tilsætter man fortrinsvis tungmetalsaltene i form af i

forvejen tilberedte, vandige opløsninger, i almindelighed efter polymerisationen og for det meste sammen med eller efter hydrazinderivaterne.

5 Af de nye dispersioner kan man fremstille film, der ved stuetemperatur allerede er så stærkt tværbundet, at de ved hjælp af opløsningsmidler, såsom dimethylformamid, praktisk talt ikke mere bliver opløst, men kun udsat for en svag, begyndende kvældning. Dette gælder også for imprægneringer, overtræk og beklædninger, der eventuelt
10 er pigmenteret med sædvanlige pigmenter.

De nye dispersioner kan f.eks. anvendes som råstoffer til klæbestoffer, additiver til hydrauliske bindemidler, bindemidler til papirpåstrykningsmasser og fibervliesstoffer samt til overtræk, beklædning og/eller imprægnering, f.eks. af flade genstande, såsom vævede genstande,
15 strikkede genstande eller læder.

De i de følgende eksempler angivne dele og procenter refererer til vægten.

EKSEMPEL 1

20 I en med røreværk, termometer og tilløbsbeholder forsynet reaktionsbeholder opvarmer man en blanding af 7,3 dele af en 35% vandig opløsning af natriumsaltet af et sulfateret omsætningsprodukt af isooctylphenol med 25 mol ethylenoxid og en opløsning af 2,5 dele ka-
25 liumpersulfat i 220 dele vand. Man lader til denne opløsning inden for 1/2 time tilflyde en emulsion af 375 dele methylacrylat, 90 dele n-butylacrylat, 10 dele acrylsyre og 25 dele acrolein i en blanding af 21,5 dele af en 35% vandig opløsning af den før angivne emulgator og
30 af 152 dele vand. Samtidigt lader man separat en opløsning af 2,5 dele kaliumpersulfat i 100 dele vand løbe til. Efter afslutningen af dette tilløb holder man endnu

den fremkomne dispersion i 2 1/2 timer på 85°C.

Efter afkølingen tilsætter man 200 dele af en 17,5% vandig opløsning af en blanding af 25% ravsyredihydrazid, 50% glutarsyredihydrazid og 25% adipinsyredihydrazid. pH-værdien indstilles nu på 4 til 5 med ammoniak. Derpå tilsætter man 0,06 dele kobbersulfat.

Den på denne måde fremkomne dispersion kan praktisk talt oplagres i ubegrænsede tidsrum ved stuetemperatur, uden at der optræder forstyrrende mængder hydrazin deri. Ved tilsvarende copolymerisat-dispersjoner, der indeholder organiske hydrazinderivater med mindst to hydrazingrupper, i relation til dette eksempel og de øvrige eksempler, danner der sig under oplagring ved hydrolyse af hydrazinderivaterne frit hydrazin, når der til blandingen ikke er tilsat nogen tungmetalioner. I dette eksempel og de øvrige eksempler undersøgte man dispersionerne ifølge opfindelsen for hydrazin ad colorimetrisk vej. Dispersionen egner sig f.eks. til overtrækning af læder, hvorved man eventuelt kan tilsætte de dertil nødvendige pigmenter i de sædvanlige mængder. En på basis af dispersionen fremstillet film, der er tørret ved stuetemperatur, optager ved en dags opbevaring i dimethylformamid 210% af sin vægt af dette opløsningsmiddel. Hvis pH-værdien af dispersionen før fremstillingen af filmen indstilles på 8 til 9 med ammoniak, fremkommer der en film, der efter tørringen ved stuetemperatur og lagring i dimethylformamid kun optager 110% af sin vægt af dette opløsningsmiddel.

EKSEMPEL 2

Man arbejder som i eksempel 1, men polymeriserer en foremulgeret blanding af 275 dele n-butylacrylat, 165 dele methylnmethacrylat, 10 dele acrylsyre og 50 dele β -hydroxypropylacrylatacetylacetat og indstiller

pH-værdien af dispersionen efter emulsionspolymerisationen med ammoniak på 4 til 5. Til dispersionen tilsætter man 100 dele af den 17,5% vandige opløsning af den i eksempel 1 angivne dicarboxylsyredihydrazid-
5 blanding og 0,02 dele jern-II-sulfat. Dispersionen udviser ikke engang efter ugelang lagring ved stuetemperatur nogen fri hydrazin. Den egner sig til forstærkning af fibervliessmateriale. En på basis af dispersionen fremstillet film optager efter opbevaring i en dag
10 i dimethylformamid 370% opløsningsmiddel. Hvis man lader dispersionen danne film ved pH 8 til 9, andrager dimethylformamid-optagelsen 340%.

EKSEMPEL 3

Man arbejder som angivet i eksempel 1, men man polymeriserer en foremulgeret blanding af 385 dele 2-ethylhexylacrylat, 85 dele acrylnitril, 15 dele acrylsyre og 15 dele vinylmethylketon. Til den fremkomne dispersion tilsætter man 150 dele af en 10% vandig opløsning af isophthalsyredihydrazid og 0,1 dele kobbersulfat. pH-
20 værdien af blandingen indstilles med ammoniak på 4 til 5. Dispersionen udviser ikke engang efter ugelang lagring ved stuetemperatur noget nævneværdigt indhold af frit hydrazin. Den kan anvendes til fremstilling af dispersionsklæbemidler. Film, der er fremstillet på basis deraf,
25 antager efter tørringen ved stuetemperatur og oplagring i methylformamid 180% af dette opløsningsmiddel.

EKSEMPEL 4

Som angivet i eksempel 1 fremstiller man en dispersion, idet man går ud fra en foremulgeret blanding af 250
30 dele isobutylacrylat, 160 dele vinylacetat, 15 dele acrylsyre og 75 dele butandiol-1-acrylat-4-acetylacetat (vandmængde og emulgator som i eksempel 1). Til dispersionen tilsættes efter afkølingen 150 dele af en 17,5% vandig opløsning af den i eksempel 1 angivne di-

carboxylsyredihydrazid-blanding og 0,08 dele mangan-II-sulfat. pH-værdien af dispersionen indstilles på 4 til 5. Dispersionen kan ved stuetemperatur oplagres i ugevis uden at der derved træder frit hydrazin ud. Den kan anvendes som bindemiddel til pigmenttryk i tekstilindustrien og frembringer en film, der efter tørringen ved stuetemperatur og en dags oplagring i dimethylformamid optager 670% af sin vægt af dette opløsningsmiddel.

EKSEMPEL 5

10 Man arbejder med henblik på fremstillingen af dispersionen som i eksempel 1, men anvender dog en foremulgeret blanding af 460 dele ethylacrylat, 25 dele acrylsyre og 15 dele acrolein (vandmængde og emulgator som i eksempel 1). pH-værdien af dispersionen indstilles på 4 til 15 5, og man tilsætter 40 dele af en 15% vandig opløsning af ethylendiaminotetraeddikesyretetrahydrazid og 0,06 dele kobbersulfat. Blandingen kan anvendes til tilretning af læder. På basis deraf fremstillede film viser efter tørringen ved stuetemperatur og oplagring i dimethylformamid 20 en dimethylformamidoptagelse på 260% af deres vægt. Hvis blandingens pH-værdi før fremstillingen af filmene indstilles på 9 til 10, andrager dimethylformamidoptagelsen af film, der er fremstillet deraf og som er tørret ved stuetemperatur, kun 180% af vægten deraf.

25 EKSEMPEL 6

Man arbejder som angivet i eksempel 1, men tilsætter dog en på samme måde foremulgeret monomerblanding af 325 dele ethylacetat, 135 dele methylnmethacrylat, 15 dele methacrylsyre og 25 dele vinylmethylketon. Til den fremkomne dispersion tilsætter man 80 dele af en 17,5% vandig opløsning af adipinsyredihydrazid og 0,04 dele kobbersulfat. I dispersionen optræder der end ikke efter 30 ugelang opbevaring ved stuetemperatur noget frit hydra-

zin. Deraf fremstillede film optager efter tørring ved stuetemperatur 315 % af deres vægt i dimethylformamid. Dispersionen egner sig til forstærkning af fibervliesstoffer.

5 EKSEMPEL 7

I en med omrører, termometer og tilløbsbeholdere forsynet reaktionsbeholder indfører man en blanding af 5,7 dele af en 35% vandig opløsning af natriumsaltet af det på sædvanlig måde sulfaterede omsætningsprodukt af p-
10 isooctylphenyl med 25 mol ethylenoxid, 2 dele kaliumpersulfat og 200 dele vand. Hertil lader man fra separate tilløbsbeholdere inden for 2 1/2 time (a) en i 143 dele vand emulgeret blanding af 400 dele ethylacrylat, 8 dele acrylsyre og 40 dele dimethylpentenal (emulgator 17,1
15 dele af det sulfaterede isooctylphenol-ethylenoxid-addukt) og (b) en opløsning af 2 dele kaliumpersulfat i 80 dele vand tilløbe samtidigt ved 86°C. Efter afslutningen af tilløbet holder man endnu temperaturen af reaktionsblandingen i 2 1/2 time ved 85°C og indstiller pH-værdien på
20 4 til 5 efter afkølingen. Derpå tilføjer man 160 dele af en 17,5% vandig opløsning af den i eksempel 1 angivne dicarboxylsyredihydrazid-blanding og 0,06 dele kobber-II-sulfat. Den fremkomne dispersion er ved stuetemperatur lagerstabil i ugevis, uden at der derved optræder frit
25 hydrazin. Den kan anvendes til tilretning af læder. På basis deraf fremstillede film optager ved lagring i dimethylformamid ved stuetemperatur 730% af deres vægt af dette opløsningsmiddel.

EKSEMPEL 8

30 Man arbejder som angivet i eksempel 1, men anvender dog en foremulgeret monomerblanding af 150 dele styren, 312,5 dele n-butylacrylat og 37,5 dele dimethylacrolein. Efter afkøling tilsættes til dispersionen 80 dele af en 17,5 % vandig opløsning af ravsyredihydrazidet og

0,05 dele cobaltsulfat. Dispersionen indeholder selv ved ugelang oplagring ved stuetemperatur ikke noget frit hydrazin. Den kan anvendes til påstrykning af papir. På basis deraf fremstillede film udviser efter tørringen ved 5 stuetemperatur en dimethylformamidoptagelse på 260% af deres vægt.

EKSEMPEL 9

Man arbejder som angivet i eksempel 1, men går ud fra en foremulgeret monomerblanding af 300 dele 2-ethyl-10 hexylacrylat, 150 dele styren og 50 dele diacetonacrylamid. pH-værdien af dispersionen indstilles efter afkøling på 4 til 5, og der tilsættes 80 dele af en 17,5% vandig opløsning af glutarsyredihydrazid og 0,06 dele kobbersulfat. Den fremkomne dispersion udviser ikke efter 15 endog ugelang oplagring ved stuetemperatur noget frit hydrazin. Den kan anvendes til forstærkning af spindevliessmaterialer. Film, der er fremstillet på basis deraf, udviser efter tørringen ved stuetemperatur og ved oplagring i dimethylformamid en optagelse af dette opløsningsmid-20 del på 110% af deres vægt.

EKSEMPEL 10

I en med røreværk, termometer og tilløbsbeholdere forsynet reaktionsbeholder indfører man en blanding af 170 dele vand, 5,7 dele af en 35% vandig opløsning 25 af natriumsaltet af det sulfaterede omsætningsprodukt af p-isooctylphenol med 25 mol ethylenoxid og 2 dele kaliumpersulfat. I det til 85°C opvarmede forlag tilsætter man fra separate beholdere samtidigt inden for 2 1/2 time (a) en blanding af 240 dele methyl-36 acrylat, 112 dele styren, 8 dele methacrylsyre og 40 dele kanelaldehyd, der er emulgeret i 17,2 dele af den 35% emulgatoropløsning, og (b) en opløsning af 2 dele kaliumpersulfat i 80 dele vand. Efter afslutningen af tilløbet lader man en efterreaktion foregå ved

90°C i 2 1/2 time. Man afkøler derpå, indstiller pH-værdien på 4 til 5 og tilsætter 140 dele af en 17,5% vandig opløsning af glutarsyredihydrazid og 0,04 dele kobbersulfat. Den fremkomne dispersion kan oplagres i ugevis ved stuetemperatur, uden at der derved optræder frit hydrazin. Den kan anvendes som råstof for adhæsionsklæbemidler. Film, der er fremstillet på basis deraf, udviser efter tørringen ved stuetemperatur og oplagring i dimethylformamid en optagelse af dette opløsningsmiddel på 900% af deres vægt.

EKSEMPEL 11

Man arbejder som i eksempel 1, men begynder med 153,6 dele vand og 7,14 dele af den i eksempel 1 angivne 35% emulgatoropløsning. 390 dele vinylpropionat, 75 dele t-butylacrylat og 7 dele 3-acrylamidomethylanisaldehyd emulgeres med 5 dele omsætningsprodukt af p-n-octylphenol med 20 mol alkylenoxid og 64,3 dele af en 35% vandig opløsning af natriumsaltet af et sulfateret omsætningsprodukt af isooctylphenol med 25 mol ethylenoxid i 200 dele vand. Som initiatoropløsning anvender man 2,5 dele kaliumpersulfat i 100 dele vand. pH-værdien indstilles med ammoniak på 6. Til dispersionen tilsætter man en vandig opslemning af 22,8 dele hexamethylen-bis-semicarbazid og 0,075 dele vanadiumnitrat ($V(NO_3)_3$). Dispersionen udviser selv efter ugelang oplagring intet frit hydrazin. En film, der er fremstillet på basis af dispersionen, optager efter 1 dags oplagring i dimethylformamid 280% opløsningsmiddel.

EKSEMPEL 12

I en med røreværk, termometer og tilløbsbeholdere forsynet autoklav indføres 2,219 dele vand, 10% af monomeremulsionen og 10% af initiatoropløsningen. Monomeremulsionen indeholder 750 dele butadien, 5.250 dele

styren, 2.500 dele n-butylacrylat og 1.000 dele acryl-
amidopivalinaldehyd, emulgeret med 469 dele af en 40%
laurylsulfat. Initiatoropløsningen indeholder 125 dele
kaliumpersulfat i 5.000 dele vand. Forlaget opvarmes til
5 80°C. I løbet af 4 timer indføres tilløbene i reaktoren
kontinuerligt, derpå bliver reaktionsblandingen endnu
efterpolymeriseret i 3 timer, derpå afkøles, trykket
frigøres og dispersionen udtages. pH-værdien indstilles
med ammoniak på 8. I dispersionen indrøres 313 dele kul-
10 syrebishydroxid og 5,3 dele zinksulfat. I dispersionen
kan man ikke engang efter ugelang lagring ved stuetem-
peratur påvise noget frit hydrazin. Dispersionen er vel-
egnet til forstærkning af vliesstoffer. En film frem-
stillet på basis deraf optager efter 1 dags oplagring
15 i dimethylformamid 350% opløsningsmiddel.

EKSEMPEL 13

Man arbejder som i eksempel 12. Man emulgerer 7.500 dele
vinylchlorid, 3.125 dele iso-butylacrylat og 1.875 dele
formylstyren med 625 dele af en 40% vandig laurylsulfat-
20 opløsning i 5.000 dele vand. Efter afslutning af polymeri-
sationen indstilles pH-værdien med ammoniak på 7. Des-
uden indrøres 1.659 dele oxalsyredihydrazid og 45,3
dele zinksulfat. Selv efter ugelang oplagring ved
stuetemperatur kan der ikke påvises noget frit hy-
25 drazin. En film, der er fremstillet af dispersionen,
optager efter 1 dags oplagring i dimethylformamid
180% opløsningsmiddel.

EKSEMPEL 14

Man arbejder som i eksempel 12. Man emulgerer 10.500
30 dele vinylidenchlorid, 625 dele methylacrylat, 125
dele acrylsyre og 1.250 dele acetonylacrylat med
625 dele af en 40% vandig laurylsulfatopløsning i
5.000 dele vand. Efter afslutning af polymerisationen

indstilles pH-værdien med ammoniak på 7. Derpå indrøres 47 dele toluylen-bis-semicarbazid og 0,28 dele chromsulfat. Dispersionen er velegnet til overtrækning af papir. Ikke engang efter ugelang oplagring ved stue-
 5 temperatur kan der eftervises noget frit hydrazin. En film, der er fremstillet af dispersionen, optager efter 1 dags oplagring i dimethylformamid 540% opløsningsmiddel.

EKSEMPEL 15

10 I en autoklav med omrører og temperaturregulering indfører man 1.000 dele vinylacetat, 400 dele polyvinylalkohol (88% forsæbet, viskositet af den 40% opløsning 25 mPa.s), 200 dele af en med 20 mol ethylenoxid ethoxyleret nonylphenol, 20 dele natriumacetat og 6.500 dele
 15 vand. Derpå opvarmes der til 55°C. Der indpresses ethylen til et tryk på 40 bar. Dette tryk opretholdes under den følgende polymerisation. Polymerisationen initieres med en opløsning af 40 dele kaliumpersulfat og 2.000 dele vand og 40 dele natriumhydrogensulfat i 2.000 dele vand. Begge
 20 tilløb tilføres separat i løbet af 4 timer. Desuden indføres en blanding af 7.000 dele vinylacetat og 500 dele acryloxy-pivalinaldehyd kontinuerligt i løbet af 3 timer i autoklaven. Derpå efterpolymeriseres der i 1 time ved 55°C. Reaktoren afkøles, trykket frigøres,
 25 og dispersionen udtages. Analysen viser et ethylenindhold på 15%. I dispersionen indrøres 250 dele bis-semicarbazid med formlen
$$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}_2$$
 og
 30 2,75 dele chromsulfat. Dispersionen er velegnet til overfladeovertrækning af læder. Selv efter ugelang lagring kan der ikke påvises noget frit hydrazin. En film, der er fremstillet af dispersionen, optager efter 1 dags oplagring i dimethylformamid 620% opløsningsmiddel.

P a t e n t k r a v :

1. Vandige dispersioner af carbonylgruppelholdige copolymerisater af ethylenisk umættede monomere, hvilke copolymerisater per mol carbonylgruppe indeholder 0,02 til 1 mol organiske hydrazinderivater med mindst 2
5 hydrazingrupper, k e n d e t e g n e t ved et indhold af 0,0002 til 0,02 mol, beregnet i forhold til 1 mol af hydrazinderivaterne, af kobber-, zink-, jern-, chrom-, mangan-, bly-, vanadium-, cobalt- og/eller
10 nikkel-ioner, hvilke er tilsat i form af vandopløselige salte.
2. Vandige dispersioner ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de som hydrazinderivater indeholder dicarboxylsyredihydrazider, der indeholder 2 til 10 C-atomer.
- 15 3. Vandige dispersioner ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de som hydrazinderivater indeholder bis-semicarbazider.
4. Vandige dispersioner ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder kobber-, jern-,
20 chrom-, mangan-, vanadium-, cobalt- og/eller nikkelioner.
5. Vandige dispersioner ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at de, beregnet på 1 mol dicarboxylsyredihydrazid, indeholder kobber-, jern-, mangan-,
25 vanadium-, zink-, bly- og/eller cobalt-ioner.
6. Anvendelse af dispersionerne ifølge krav 1 til 5 som overtræks- eller imprægneringsmidler.
7. Anvendelse ifølge krav 6, hvor overtræksmidlet anven-

des til overfladebehandling af læder.

8. Anvendelse af dispersionerne ifølge krav 1 som binde-
middel til ikke-vævede fibermaterialer.