ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249804

(11) B_1

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 03 85
(21) PV 1865-85

(51) Int. Cl.[4]
C 14 C 11/00

(40) Zveřejněno 18 09 86
(45) Vydáno 25.04.88

(75)
Autor vynálezu

NOVOTNÝ VLASTISLAV ing., OTROKOVICE,
ŘEHÁK PETR ing., GOTTWALDOV,
ŽUREK MILAN,
MARKOVÁ JANA, OTROKOVICE

(54) Způsob přípravy koželužských pomocných přípravků

Řešení se týká způsobu přípravy plnicích přípravků pro usně.
Účelem řešení je získat při polimeraci dvojice vinylových monomerů na směs bílkovinného substrátu a močoviny vodorozpustné produkty, což je důležitá vlastnost z hlediska aplikace.
Uvedeného účelu se dosahuje tím, že se k 0,6 až 1,4 hmotnostním dílům bílkovinného substrátu přidává 1 hmotnostní díl močoviny a na jejich směs se poté působí nejdříve jedním hmotnostním dílem monomerní kyseliny akrylové nebo metakrylové a teprve následně potom 2 až 2,5 hmotnostními díly metyl-, etyl-, butyl-, etylhexylakrylátu, metyl-, etyl-, butyl-, metakrylátu, styrenu, vinylacetátu nebo akrylonitrilu, přičemž polymerační teplota se v obou případech udržuje v rozmezí od 72 do 78 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy koželužských pomocných přípravků polymerací dvojice monomerních látek s vinylovou vazbou na bílkovinný substrát, připravený hydrolytickým štěpením chromočiněných koželužských odpadů, pro který je charakteristická sekvence aminokyselin leucinu, lysinu, argininu, hydroxyprolinu, kyseliny asparágové, kyseliny glutamové, treoninu, prolinu, glycinu a alaninu s obsahem 0,02 až 0,08 hmotnostního procenta trojmocného chromu.

V koželužském průmyslu se pro povrchovou úpravu usní používá pomocných přípravků, jež se připravují z bílkovinných substrátů, na něž se ponejvíce roubováním navazují polymerizovatelné látky typu vinylových, případně dienových monomerů. Tyto monomery se aplikují zpravidla ve dvojicích, aby se dosáhlo určitých předem žádoucích účinků. Tak například podle CS 162 063 nebo DE 2 226 082 se používá dvojice monomerů, z nichž jeden tvoří relativně tuhé a druhý pak relativně ohebné polymerní řetězce, přičemž rozlišujícím znakem je teplota zeskelnění vyšší nebo nižší než 0°C. Podle CS 151 239 se zvyšuje konverze monomerů přídavkem pomocné bílkoviny do reakčního systému; jedná se o bílkoviny, obsahující ve své struktuře sirné aminokyseliny, tedy cystin, cystein a methionin. Ve všech případech, a to rovněž podle US 2 763 625 se dvojice roubovacích monomerů přidává do reakce společně na jednou, což natolik nevadí, neboť bílkovinný substrát, pokud ho tvoří kolagenní bílkoviny, je nativního charakteru v podobě želatiny nebo klihu. U bílkovinného substrátu, který je hydrolytickým produktem chromočiněného, tedy degradovaného kolagenu, by však byl výsledný polymer gelovitý a tedy ve vodě nerozpustný, takže doposud známé výrobní postupy nelze použít.

Proto byl vypracován způsob přípravy koželužských pomocných přípravků polymerací dvojice monomerních látek s vinylovou vazbou na bílkovinný substrát, připravený hydrolytickým štěpením chromočiněných koželužských odpadů, pro který je charakteristická sekvence aminokyselin leucinu, lysinu, argininu, hydroxyprolinu, kyseliny asparágové, kyseliny glutamové, treoninu, prolinu, glycinu a alaninu s obsahem 0,02 až 0,08 hmotnostního trojmocného chromu, jehož podstata podle vynálezu spočívá v tom, že se k 0,6 až 1,4 hmotnostním dílům bílkovinného substrátu přidává hmotnostní díl močoviny a na jejich směs se poté působí nejdříve jedním hmotnostním dílem monomerní kyseliny akrylové nebo metakrylové a teprve následně potom 2 až 2,5 hmotnostními díly metyl-, etyl-, butyl-, etylhexylakrylátu, metyl-, etyl-, butyl-, metylkrylátu, styrenu, vinylacetátu nebo akrylonitrilu, přičemž polymerační teplota se v obou případech udržuje v rozmezí od 72 do 78°C.

Způsob podle vynálezu je výhodný v tom, že vzniklé produkty si zachovávají neomezenou ředitelnost vodou a že jsou to produkty nízkoviskózní, při relativně vysokém obsahu některých látek až do 40 hmotnostních procent.

Způsob podle vynálezu se zakládá na dvoustupňové polymeraci vinylových monometrů v přítomnosti chromolyzátu a močoviny za použití vodorozpustného iniciátoru peroxosíranu amonného, při teplotách 70 až 80°C. V prvém stupni se připraví vodorozpustný polymer polymerací vinylového monomeru obsahující karboxylovou skupinu za přítomnosti chromolyzátu. Takto vzniklý vodorozpustný polymerizát se ve druhém stupni kopolymeruje s některým z esterových vinylových komonomerů. Vzniklý kopolymer si zachová neomezenou ředitelnost vodou. Provede-li se naproti tomu jednostupňová kopolymerace za použití stejných monomerů při shodných teplotách, získávají se produkty vodonerozpustné, nebo při kopolymeraci dochází k úplné koagulaci vznikajícího kopolymeru. Oba tyto jevy, tj. vodonerozpustnost kopolymeru i koagulace, jsou jak z hlediska výroby, tak také použití nevhodné a výrobky jsou prakticky nepoužitelné. Předností způsobu podle vynálezu je i skutečnost, že se vyrábějí produkty nízkoviskózní při relativně vysokém obsahu netěkavých látek, až 40 hmotnostních procent. Výhody nízkých hodnot viskozity plnicího přípravku lze spatřovat předně ve výrobě, kde jsou ztráty na vyráběném plnicím přípravku mnohem menší než u viskozních přípravků a dále i u spotřebitele

ve snažší rozpustnosti přípravku a jeho zpracovatelnosti. Významnou úlohu při přípravě plnicího přípravku podle vynálezu z hlediska jeho viskozity zastává močovina. Vliv koncentrace močoviny použité při výrobě je uveden v tabulce:

koncentrace močoviny (% hm.)	0	1,7	3,5	7,0
viskozita ($mPa.s^{-1}$)	54	37	30	25

Jak je zřejmé z hodnot viskozity v tabulce, působí močovina jako regulátor molekulových hmotností při polymeračních reakcích. Praktický význam nížemolekulových hmotností kopolymeru se projeví lepší schopností proniknout do usně od líce.

Bílkovinný substrát, jehož se používá na přípravu plnicího přípravku podle vynálezu, je hydrolyzát bílkoviny, připravený z chromočiněných postružin, odpadajících při výrobě usní, nazývaný chromolyzát. Připravuje se alkalickou hydrolyzou hydroxidem vápenatým za spolupůsobení bezvodého uhličitanu sodného a obsahuje 0,02 do 0,08 hmotnostního procenta trojmocného chromu; v podstatě je sekvencí aminokyselin leucinu, lysinu, argininu, hydroxiprolynu, kyseliny asparágové, kyseliny glutamové, treoninu, prolynu, glycinu a alaninu. Vinylové monomery používané pro kopolymeraci jsou karboxylované monomery, jako například kyselina akrylová nebo metakrylová; jako komonomerů se používá esterů uvedených kyselin, například metyl-, etyl-, butyl-, etylhexylakrylátu, metyl-, etyl-, butylmetakrylátu a dále styrenu, vinylacetátu nebo akrylonitrilu. Hmotnostní poměr chromolyzátu, v přepočtu na 100 %ní obsah netěkavých látek, k vinylovému monomeru, obsahujícímu karboxylovou skupinu, se pohybuje od 0,6 až 1,4 : 1 v násadě. Zvláště výhodným z hlediska užitných vlastností je hmotnostní poměr 1 : 1. Hmotnostní poměr chromolyzátu (100 %ní) k celkovému obsahu monomerů v násadě je variabilní v mezích 0,6 až 1,4 : 3,0 až 3,5; jako nejvhodnější se jeví poměr 1 : 3. Poměr chromolyzátu k močovině je 0,6 až 1,4 : 1 hmotnostně.

Způsob podle vynálezu je blíže osvětlen následujícími několika příklady provedení.

Příklad 1

Do reakčního kotlíku se odváží 2,9 kg chromolyzátu obsahujícího 40 % hmotových netěkavých látek. Ve 4,1 kg vody se rozpustí 0,9 kg močoviny a přidá se do reaktoru. Obsah reaktoru se vyhřeje na 70°C. Připraví se 1 kg 10 %ního vodného roztoku persíranu amonného a 0,5 kg tohoto roztoku se přidá do reaktoru. Z odměrky nad reaktorem obsahující 1,0 kg kyseliny akrylové se začne dávkovat kyselina do reaktoru. Doba dávkování kyseliny je 30 minut. Teplota vlivem probíhající reakce stoupne na 75°C a občasným chlazením se udržuje na hodnotě 73 až 78°C. Polymerace za uvedené teploty probíhá 60 minut. Přidá se 0,25 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného a ze druhé odměrky se dávkuje 2 kg etylakrylátu po dobu 60 minut. Po skončení dávkování etylakrylátu se přidá do reaktoru 0,25 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného. Teplota se udržuje na hodnotě 72 až 78°C a polymerace se vede ještě 2 hodiny po skončeném dávkování kyseliny akrylové. Reakce se ukončí ochlazením produktu v reaktoru na teplotu 30°C. Výrobek má obsah 40 % netěkavých látek.

Příklad 2

V zařízení podle příkladu 1 se připraví postupem analogickým s příkladem 1 roztok močoviny a chromolyzátu ve vodě. Po vyhřátí tohoto roztoku v reaktoru na 70°C se do reaktoru přidá 0,3 kg kyseliny akrylové a 0,5 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného. Po začátku polymerační reakce, která se projeví vzrůstem teploty, se zvolna do reaktoru během 20 minut připouští 0,7 kg kyseliny akrylové. Při teplotě 75°C se polymeruje dalších 40 minut. Přidá se 0,25 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného a z odměrky se do reaktoru během 60 minut dávkuje 2,2 kg metylmetakrylátu. Další postup je shodný s příkladem 1.

Příklad 3

Příprava roztoku močoviny spolu s chromolyzátem v reaktoru je shodná s postupem podle příkladu 1. Po vyhřátí uvedeného roztoku na 70°C se přidá 0,5 kg kyseliny metakrylové a 0,5 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného. Polymerační reakce za přidávání 0,7 kg kyseliny metakrylové probíhá po dobu 60ti minut za teploty 72 až 78°C.

Přidá se 0,25 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného a dávkuje se 1,8 kg etylakrylátu po dobu 60 minut.

Příklad 4

V reaktoru se připraví roztok močoviny a chromolyzátu postupem podle příkladu 1. Tento roztok obsahuje 1,5 kg chromolyzátu, 0,45 kg močoviny a 5,9 kg vody. Uvedený roztok se vyhřeje na 70°C, přidá se 0,5 kg kyseliny akrylové a 0,5 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného. Po 15ti minutách se přidá 0,5 kg kyseliny akrylové a polymeruje se při teplotě 75°C po dobu 60ti minut. Poté se přidá znovu 0,5 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného a začnou se zvolna přidávat 3 kg styrenu. Celková doba přidávání styrenu je 60 minut. Během této doby se přidá 0,25 litru roztoku obsahujícího 5 g persíranu amonného a 2 g EPA, což je alkylglykoletersulfát sodný. Reakce se dále udržuje 2 hodiny při teplotě 75°C. Další postup je shodný s postupem podle příkladu 1.

Příklad 5

Připravený roztok v reaktoru, obsahující 3,5 kg chromolyzátu, 1,0 kg močoviny a 3,6 kg vody, se zahřeje na 70°C; přidá se 0,25 kg kyseliny akrylové a 0,5 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného. Zbývajících 0,75 kg kyseliny akrylové se do reaktoru připouští během 30ti minut. Teplota se udržuje v mezích 72 až 78°C po dobu 1 hodiny. Na to se přidá 0,5 kg 10 %ního roztoku persíranu amonného a 1,5 kg butylmetakrylátu, jež se při uvedené teplotě přidává 45 minut. Dále se pokračuje stejně postupem podle příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy koželužských pomocných přípravků polymerací dvojice monomerních látek s vinylovou vazbou na bílkovinný substrát, připravený hydrolytickým štěpením chromočiněných koželužských odpadů, pro který je charakteristická sekvence aminokyselin lencinu, lysinu, argininu, hydroxyprolinu, kyseliny asparágové, kyseliny glutamové, treoninu, prolinu, glycinu a alaninu s obsahem 0,02 až 0,08 hmotnostního procenta trojmocného chromu, vyznačující se tím, že se k 0,6 až 1,4 hmotnostním dílům bílkovinného substrátu přidává 1 hmotnostní díl močoviny a na jejich směs se poté působí nejdříve jedním hmotnostním dílem monomerní kyseliny akrylové nebo metakrylové a teprve následně potom 2 až 2,5 hmotnostními díly metyl-, etyl-, butyl-, etylhexylakrylátu, metyl-, etyl-, butyl-, metalkrylátu, styrenu, vinylacetátu nebo akrylonitrilu, přičemž polymerační teplota se v obou případech udržuje v rozmezí od 72 do 78°C.