



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 594

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 10 79
(21) PV 7232-79

(51) Int. Cl.³ C 14 C 11/00
C 08 F 299/00

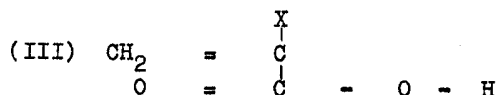
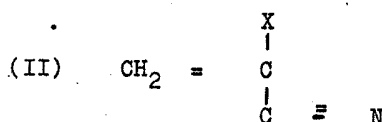
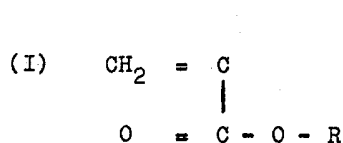
(40) Zveřejněno 31 10 80
(45) Vydáno 01 12 83

(75)
Autor vynálezu NOVOTNÝ VLASTISLAV ing., OTROKOVICE,
KOVÁŘÍK JAROSLAV ing. CSc.,
SVOBODA VÁCLAV ing. CSc. a
FOGARASSI JURAJ ing., GOTTWALDOV

(54) Polymerní pojivo pro povrchové úpravy usní

1

Vynález se týká pojiva pro povrchové úpravy usní, obsahující polymer připravený emulzní polymerací směsi esterů, nitrilů a neesterifikovaných kyselin oboecných vzorů (I), (II), (III),



v nichž x je vodík nebo metylová skupina a R je vodík nebo alkylová skupina s počtem uhlíků 1 až 4, zejména směsí etylakrylátu, akrylonitrilu a kyseliny akrylové.

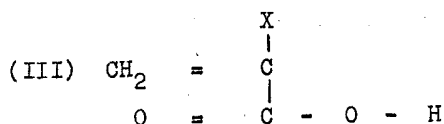
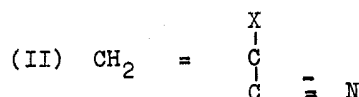
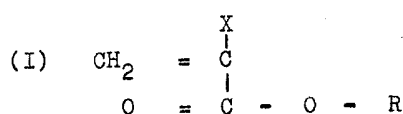
Způsob přípravy syntetických latexů na bázi vinylových monomerů za použití neionogenních a anionaktivních tenzidů, popřípadě jejich směsí /britský patent 997.921/ jako emulgátorů při polymeraci jsou známy; využívá se jich při výrobě syntetických latexů pro různá průmyslová využití, mimo jiné rovněž při koželužské výrobě. Stejně tak jsou známy i specifické účinky některých povrchově aktivních látek, jichž bylo použito jako

emulgátorů při polymeraci latexových monomerů, na vlastnosti výsledného polymeru.

Citovaný britský patent dokládá nejen použití kombinace anionaktivních a neionogenních tenzidů nebo jejich směsí při emulzní polymeraci monomerních jednotek latexů, ale rovněž použití speciálních katalyzátorů síťování ve formě N - metyolderivátů nenasyčených amidů s dvojnou vazbou etylenového typu. Vodné emulze vinylových kopolymerů podle tohoto patentu jsou vhodné jak pro pojení nebo impregnaci netkaných textilií, tak také pro povrchovou úpravu usní, zejména již také proto, že snášejí přídavek polyetylenu, kaseinu, pigmentových plniv a zahušťovadel.

Bylo již řečeno, že povrchově aktivní látky, jichž se použije ve funkci emulgátorů při polymeraci latexových monomerů mají vliv na specifické vlastnosti výsledných polymerů. Pro stávající pojídkové systémy, používané k povrchovým úpravám na usních je charakteristická nedostatečná adheze k povrchu usně, často doprovázená nevyhovující ohybuvzdorností upravené usně za sucha po 20, respektive 30 kHz.

Tento nedostatek se neprojevuje u pojiva pro povrchové úpravy usní, obsahujícího polymer připravený emulzní polymerací směsí esterů, nitrilů a neesterifikovaných kyselin obecných vzorců (I), (II), (III),



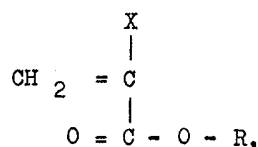
v nichž x je vodík nebo metylová skupina a R je vodík nebo alkylová skupina s počtem uhlíků 1 až 4, zejména směsí etylakrylátu, akrylonitrilu a kyseliny akrylové podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že jejich vzájemný hmotnostní poměr činí 70 až 94 : 5 až 20 : 1 až 10, na něž připadá 4 až 8 hmotnostních procent emulgátoru ve formě polyoxietylensorbitan-esteru mastných kyselin o délce uhlíkatého řetězce C₁₀ až C₂₀.

V alternativním výhodném provedení pojiva podle vynálezu je neionogenní polyoxietylensorbitan-esterový emulgátor z části nahrazen anionaktivním emulgátorem, zejména alfaolefinsulfonanem sodným, ve vzájemném hmotnostním poměru 1 : 4 až 4 : 1.

Technický účinek pojiva pro povrchové úpravy usní podle vynálezu se projevuje v celkovém zlepšení vlastností, jež se požadují při povrchové úpravě usní, a o nichž bude řeč dále v popisu, avšak zejména ke zvýšené adhezi nánosů tohoto polymerního pojiva k povrchu upravovaných usní. Jestliže u černé, hladké hovězínové usně, upravené stávajícími pojivy, je adheze 6 N.cm⁻¹, stoupne její hodnota při úpravě polymerním pojivem podle vynálezu na 7,2 N.cm⁻¹ v případě přítomnosti samotného polyoxietylensorbitanmonopalmitátu a na 7,1 až 7,3 N.cm⁻¹ v případě přítomnosti směsi polyoxietylensorbitanmonopalmitátu s alfaolefinsulfonanem sodným v poměru 20 : 80 až 80 : 20 hmotnostních procent. U hovězínové lícové usně typu

Glome stoupne adheze z $2,5 \text{ N.cm}^{-1}$ na 3 N.cm^{-1} v případě samotného polyoxietylensorbitanmonooleátu a na $3,3$ až $3,5 \text{ n.cm}^{-1}$ v přítomnosti směsi polyoxietylensorbitanmonooleátu s alfaolefinsulfonanem sodného v emulgátorové směsi, společně s polyoxietylensorbitanesterem mastných kyselin zvyšuje nejen adhezi polymerního pojiva podle vynálezu k povrchu usně, ale současně eliminuje určitou lepivost úpravy, k níž by mohla vést v některých případech přítomnost samotného polyoxietylensorbitanesterů mastných kyselin v emulgačním systému polymerního pojiva podle vynálezu.

Polymerní pojivo podle vynálezu se připravuje polymerací nebo kopolymerací tří vinylových monomerů ve vodné emulzi za použití iniciátorů, popřípadě iniciačních systémů, produkujících volné radiály, jako je například persíran amonný nebo sodný, a aktivátor dithionititan sodný, pyrosiřičitan nebo thiosíran sodný. Vhodné vinylové monomery pro polymerní pojivo podle vynálezu, spadající pod obecný vzorec



kde X je vodík nebo metylová skupina a R je vodík nebo alkylová skupina s počtem uhlíků 1 až 4 a v němž je popřípadě skupina $\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{R}$ substituována nitrilovou skupinou $\text{C} \equiv \text{N}$, jsou estery kyseliny akrylové nebo metakrylové, například metyl-, etyl-, n-butakrylátu a obdobné metakryláty, jakož i samotná kyselina akrylová a metakrylová; tyto monomery se kopolymerují s akrylonitrilem nebo metakrylonitrilem. Zastoupení esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové ve směsi monomerů v polymerační násadě polymerního pojiva podle vynálezu je v rozmezí od 70 do 94 hmotnostních procent, akrylonitril nebo metakrylonitril tvoří 5 až 20 hmotnostních procent a kyselina akrylová, respektive metakrylová je zastoupena 1 až 10 hmotnostními procenty.

Koncentrace iniciátorů je vzhledem k násadě monomerů nízké a činí 0,05 až 0,3 hmotnostního procenta, koncentrace aktivátorů je poloviční vzhledem ke koncentraci iniciátoru. Nejdůležitější z hlediska výsledného technického účinku polymerního pojiva podle vynálezu je typ emulgátoru, respektive emulgátorů, jichž je použito pro vytvoření emulzního systému polymerního pojiva; podle vynálezu obsahuje polymerní pojivo jako emulgátor při emulzní polymeraci tenzid polyoxietylensorbitanester vyšších mastných kyselin o délce uhlíkatého řetězce $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$, zejména polyoxietylensorbitanmonopalmitát, polyoxietylensorbitanmonolanrát nebo polyoxietylensorbitanmonooleát, a to v množství 4 až 8 hmotnostních procent, vytaženo na hmotnost monomerů. Pod pojmem polyoxietylensorbitanesteru mastných kyselin je ve smyslu tohoto vynálezu nutno rozumět mono-, di-, tri-, tetra- nebo hexaestery polyoxietylensorbitanu. Vzhledem k tomu, že výsledné filmy polymerního pojiva mohou v některých případech jevit sklon k lepivosti, nahrazuje se určitý podíl neionogenního polyoxietylensorbitanesteru vyšších mastných kyselin anionaktivním alfaolefinsulfonanem sodným. Nejvýhodnější je jejich vzájemný poměr 1 : 1, avšak v zásadě jsou splněny jejich příznivé účinky při hmotnostních poměrech od 1 : 4 až do 4 : 1.

Polymerní pojivo podle vynálezu ve formě latexu má široké uplatnění v kožedělném průmyslu při povrchové úpravě usní, ale také poromerických materiálů a dalších uměle připravených plošných materiálů typu usní. Kromě specifických vlastností, uvedených ve statí o technickém účinku, si zachovává všechny ostatní užité vlastností, charakteristické a také nezbytné pro polymerní pojiva daného typu, dostatečnou odolnost povrchové úpravy vůči opakovanému ohybu za sucha, za mokra a za snížené teploty, dostatečnou odolnost vůči otěru za sucha i za mokra a dostatečnou odolnost při zvýšené teplotě 150 až 200 °C. Filmy jsou vysoce pružné, vláčné, pevné, nelepivé, odolné vůči účinkům vody a organických rozpouštědel, světlostálé, odolné vůči účinkům chladu a nepodléhají stárnutí. Polymerní složka je schopna vytvářet určité procento příčných vazeb při tvorbě povrchového filmu na usní, vzhledem k tomu, že obsahuje v řetězci makromolekuly vhodné funkční skupiny, například $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, C N , $-\text{CH}_2\text{OH}$, umožňující tvorbu různého stupně zesíťování a tím různě husté sítě.

V následujících příkladech provedení jsou ilustrována různá složení polymerního pojiva podle vynálezu, jakož i jejich příprava za použití jednotlivých složek celkového složení pojiva.

Příklad 1

V reakční baňce o obsahu 1500 ml, opatřené míchadlem, teploměrem, přívodem dusíku a vodním chladičem, se ve 136 ml destilované vody o teplotě 40 až 50 °C postupně za míchání rozpustí 4,5 g polyoxietylensorbitanmonopalmitátu a 4,5 g alfaolefinsulfonanu sodného. Tento roztok se zahřeje na 70 až 75 °C a profouká dusíkem. Přidá se 12,7 ml 4%-ního roztoku peroxosíranu amonného. Mezitím se do samostatné skleněné nádoby o obsahu 1000 ml odváží 100 g destilované vody o teplotě 40 °C a v ní se rozpustí 18 g polyoxietylensorbitanmonopalmitátu, 18 g alfaolefinsulfonanu sodného a 2,5 g polyvinylalkoholu. Ke vzniklému roztoku se odměří 310 ml destilované vody, 366 ml etylakrylátu, 49 ml akrylonitrilu, 24 ml kyseliny akrylové a 12,7 ml 2%-ního roztoku dithioničitanu sodného. Tato směs se za míchání emulguje po dobu pěti minut při 1500 otáčkách za minutu. Vzniklá emulze monomerů se dávkuje do reakční baňky po dobu asi 150 minut při teplotě reaktoru 70 °C. Jakmile bylo dávkování emulze monomerů ukončeno, přidá se k reakční směsi ještě 6,35 ml 4%-ního roztoku peroxosíranu amonného. Teplota v reaktoru se během polymerace udržuje v rozmezí od 70 do 80 °C po dobu pěti hodin od počátku dávkování emulze. Po této době se vzniklý latex v reaktoru ochladí a vypustí z reakční baňky. Sušina takto vzniklého latexu je přibližně 40 hmotnostních procent.

Příklad 2

Postupem a v zařízení podle příkladu 1 se připraví roztok emulgátorů rozpuštěním 5 g polyoxietylensorbitanmonolaurátu a 5 g alkylglykolstersulfátu ve 136 ml destilované vody o teplotě 40 - 50 °C. Ke vzniklému roztoku emulgátorů se při teplotě 70 - 75 °C přidá 10,5 ml 4%-ního vodného roztoku persíranu amonného. Samostatně se v zařízení podle příkladu 1 připraví emulze monomerů, která sestává z 18 g polyoxietylensorbitanmonolaurátu, 18 g alkylglykolstersulfátu, 310 ml destilované vody, 312 ml metylakrylátu, 99 ml metakrylonitrilu, 38,5 ml kyseliny akrylové a 12,7 ml 2%-ního vodného roztoku dithioničitanu sodného.

Vzniklá směs se emulguje v popsaném zařízení po dobu 5 minut.

Příklad 3

Do reakční banky podle příkladu 1 se naváží 6 g polyoxietylen-sorbitanmonooleátu a 6 g laurylsulfátu sodného, načež se tyto emulgátory rozpustí ve 140 ml destilované vody při teplotě 40–50 °C. Vzniklý roztok se zahřeje na 70 až 75 °C a přidá se k němu 12,7 ml 4%-ního vodného roztoku persíranu amonného. Zvlášť se připraví emulze monomerů, pozůstávající z 20 g polyoxietylen-sorbitanmonooleátu, 10 g laurylsulfátu, 310 ml destilované vody, 405 ml butylmetakrylátu, 45 ml akrylonitrilu, 4 ml kyseliny akrylové a 12,7 ml 2%-ního vodného roztoku dithioničitanu sodného. Při přípravě emulze monomerů se rovněž postupuje shodně s příkladem 1, stejně tak jako při dalším postupu přípravy pojiva.

Příklad 4

V reakční baňce se při teplotě 40–50 °C rozpustí při 140 ml destilované vody 12 g polyoxietylen-sorbitanmonopalmitátu. K tomuto roztoku se za teploty 70 °C přidá 12,7 ml 4%-ního roztoku persíranu amonného.

V zařízení pro přípravu emulze monomerů se připraví emulze o stejné skladbě monomerů jako v příkladě 1. Jako emulgátoru se použije 36 g polyoxietylen-sorbitanmonopalmitátu, rozpuštěného ve 310 ml destilované vody. Další přípravy emulze monomerů, jakož i pojiva je shodná s příkladem 1.

Příklad 5

Roztok emulgátorů v reakční baňce sestává z 8 g polyoxietylen-sorbitantristearátu a 4 g laurylsulfátu sodného.

Emulze monomerů se připraví ze 401 ml etylakrylátu, 5 ml metakrylonitrilu a 28 ml kyseliny akrylové. Jako emulgátoru se použije 24 g polyoxietylen-sorbitantristearátu a 12 g laurylsulfátu sodného. Postup přípravy latexu je shodný s postupem v příkladu 1.

Příklad 6

Roztok emulgátorů v reakční baňce sestává ze 4 g polyoxietylen-sorbitanhexaoleátu a 8 g alfaolefinsulfonanu sodného. Emulze monomeru se připraví ze 349 ml etylakrylátu, 49 ml akrylonitrilu a 38 ml kyseliny metakrylové. Emulgátor má složení 24 g polyoxietylen-sorbitanhexaoleátu a 12 g alfaolefinsulfonanu sodného. Celkový postup a zařízení je totožné s příkladem 1.

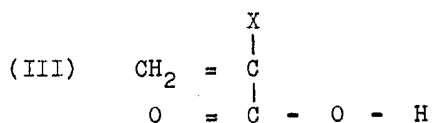
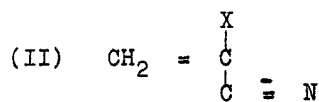
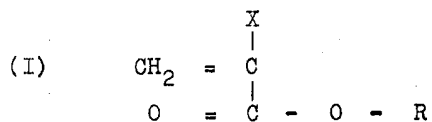
Příklad 7

Roztok emulgátorů v reakční baňce se skládá ze 6 g polyoxietylen-sorbitantrioleátu a 6 g alkylglykoletersulfátu sodného.

Emulze monomerů sestává ze 300 ml etylhexylakrylátu, 99 ml metakrylonitrilu a 38 ml kyseliny akrylové. Emulgátor v emulzi má složení 18 g polyoxietylen-sorbitantrioleátu a 18 g alkylglykoletersulfátu. Postup přípravy latexu je stejný jako u příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Pojivo pro povrchové úpravy usní, obsahující polymer připravený emulzní polymerací směsi esterů, nitrilů, a neesterifikovaných kyselin obecných vzorců (I), (II) a (III),



v nichž x je vodík nebo metylová skupina a R je vodík nebo alkylová skupina s počtem uhlíků 1 až 4, zejména směsi etylakrylátu, akrylonitrilu a kyseliny akrylové, vyznačené tím, že jejich vzájemný hmotnostní poměr činí 70 až 94 : 5 až 20 : 1 až 10, na něž připadá 4 až 8 hmotnostních procent emulgátoru ve formě polyoxietylensorbitanesteru mastných kyselin o délce uhlíkatého řetězce C₁₀ až C₂₀.

2. Pojivo podle bodu 1, vyznačené tím, že neionogenní polyoxietylensorbitanesterový emulgátor je z části nahrazen anionaktivním emulgátorem, zejména alfaolefinsulfonanem sodným, ve vzájemném hmotnostním poměru 1 : 4 až 4 : 1.