

五、發明說明 (1)

本發明是有關一種共聚物，由乙烯系不飽和含酸基單體、乙烯系不飽和的甘油衍生物、以及視需要進一步使用而可與前述單體共聚合的其他乙烯系不飽和單體所構成。本發明亦有關於此共聚物在皮革處理上的用途。

用來製造皮革和毛皮上所用的加油乳液及油脂是藉由在不飽和的油和脂肪中導入磷酸酯基及／或硫酸酯基而製成。以此方式得到的水溶性或可乳化於水的化合物係用於對浴液加油 (liquoring float)，或視需要而與其他助劑如乳化劑或未磷酸化的油併用。

除了該以天然脂肪物質如魚油和豬油為主的加油乳液和油脂之外，在皮革處理上亦使用呈溶解或分散狀態的聚合物。DE 3931039A1 敘述利用長鏈的疏水性與親水性單體之共聚物使皮革和毛皮呈疏水性。此共聚物係以部份中和的形態分散於水中來使用，其包括50-90重量% C_8-C_{40} 甲基丙烯酸烷基酯和 C_8-C_{40} 羧酸的乙烯酯以作為疏水性單體，以及10-50重量%丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、亞甲基丁二酸以及亞甲基丁二酸酐以作為較佳的親水性單體。

EP 0372746A 詳細研究了文獻中所提出有關皮革處理上使用的聚合物，並主張一種對皮革再鞣、乳液加油和疏水化的共聚物水性分散液，其主張的共聚物是由10-50重量%親水性單體和50-90重量%疏水性共單體所構成。該案係以已知之單烯系不飽和的單羧酸和二羧酸作為親水性單體，而用於產製該共聚物的疏水性單體則為丙烯酸和甲

五、發明說明 (2)

基丙烯酸的C₈-C₂₂酯類、烯類、以及長鏈羧酸的乙烯酯類。

此共聚物係用來處理以傳統方式鞣製過的原料皮，例如以礦物性鞣革劑〔如鉻鹽(III)〕鞣製過的原料皮。為達到此一目的，原料皮在洗滌後經去酸化(deacidified)，再以一含有共聚物的水性分散液洗之(此共聚物相對於鞣製過的皮革為3-10重量%)，然後在一轉鼓(drum)中於30-50°C的溫度下乾滾(milling)。其液比(float ratio)通常達到100%，亦即處理液對皮革削勻革重的重量比達到1:1。俟乾滾0.5-2小時之後，添加10%甲酸溶液以將共聚物固定在原料皮上。

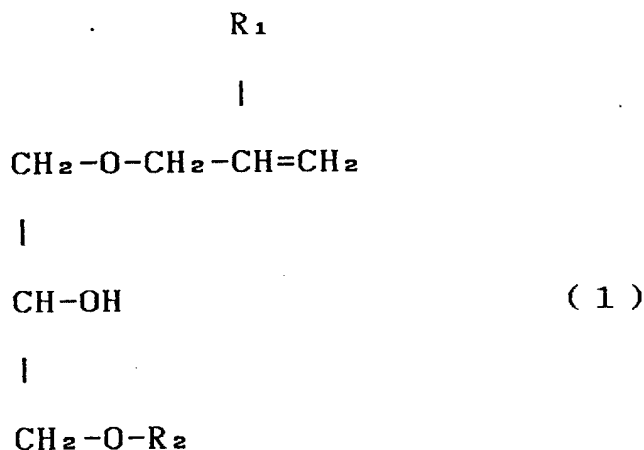
將殘餘浴液排掉，並用水對原料皮再洗滌一次。

浴液中即使使用的共聚物為最適量，亦即其相對於削勻革重的量剛好能夠得到一種柔軟而韌的皮革，但殘餘液(也就是皮革處理後所排出的液體)含有未耗盡的處理劑。因此本發明的目的即在於提供一種用來處理皮革尤其是軟化皮革的共聚物，此共聚物的耗盡程度較大，使因皮革處理所產生的廢水得以緩解。

透過本發明，使用由下列物質聚合反應所得到的共聚物可以達到上述目的。

- a) 20-60重量%乙烯系不飽和含酸基單體，
- b) 40-80重量%如式(1)之乙烯系不飽和甘油衍生物，

五、發明說明 (3)



其中 $R_1 = H$ 、甲基，

$R_2 = C_{12}-C_{24}$ 烷基、 $C_{12}-C_{24}$ 烷芳基、 $C_{12}-C_{40}$ 烷

醯基，

以及

c) 0-30 重量% 之其他可與 a)、b) 項單體共聚合的乙烯系不飽和單體，

此共聚物係以至少部份中和的形態用於皮革和毛皮的處理上，而單體總和 $a + b + c = 100$ 。

以上述 a) 項及 b) 項單體製造共聚物為已知，其中美國專利第 4338239 說明一種用於極性有機溶劑和水性系統的增稠劑，此增稠劑包括至少 60 重量% 的 a) 項單體以及 0.2-20 重量% 的 b) 項單體。但這些共聚物並不適合用來對皮革作乳液加油和加脂的處理上，而適於軟化皮革的本發明共聚物則含有 20-60 重量% 的 a) 項乙烯系不飽和含酸基單

體，諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸單烷基酯、順丁烯二酸單烷

五、發明說明 ()

基甘油酯、甲基烯丙基磺酸、丙烯醯胺基甲基丙烷磺酸、烯丙基磷酸、以及這些單體的混合物。

聚合反應中用量佔40-80重量%的可聚合甘油衍生物屬b)項單體，在該甘油衍生物中，甘油的一羟基未經取代、一羟基經甲基烯丙醇醚化、而第三個羟基則經 $C_{12}-C_{24}$ 醇或 $C_{12}-C_{24}$ 烷基酚醚化或經 $C_{12}-C_{40}$ 單羧酸酯化。乙烯系不飽和甘油衍生物可以如EP 0458635 A2所述方式在有鹼或路易士酸的情況下令甲基烯丙基去水甘油醚[(meth-)allyl glycidic ether]與 $C_{12}-C_{24}$ 脂肪醇(如十二醇、異十三醇、牛脂醇)和羰基合成法(oxo synthesis)的醇類反應而製得。而二壬基酚與十二基酚亦適於與甲基烯丙基去水甘油醚反應。為了產生甘油-甲基烯丙基醚[glycerol-(meth-)allyl ether]之酯類，令 $C_{12}-C_{40}$ 脂肪酸(如十二酸、十六酸、十四酸、十八酸)與甲基烯丙基去水甘油醚反應。此外甘油烯丙基醚(glycerol allyl ether)衍生物也可以用作b)項單體。

a)項與b)項單體的共聚物可視需要在有至多30重量%的c)項單體下利用共聚反應將其改質。合適的c)項單體包括：c1)疏水性單體，如甲基丙烯酸之 C_8-C_{24} 酯類或 C_8-C_{26} 醯胺類、 C_8-C_{24} 羧酸之乙烯酯、 $C_{10}-C_{18}-\alpha$ -烯屬烴，及/或c2)甲基丙烯酸之 C_1-C_8 酯類或醯胺類、甲基丙烯酸的羟基 C_2-C_4 酯類、順丁烯二酸之二- C_1-C_6 -烷基酯、苯乙烯、烷基苯乙烯、以及 C_1-C_8 羧酸之乙烯酯。

本發明共聚物係利用已知的聚合反應法產製。要對a)

五、發明說明 ()

、b)及視需要而使用的c)項單體共聚合時宜以流入法 (inflow process) 進行，亦即將聚合反應慢的單體放在反應器裡，而較具反應性的單體和觸媒系統則在一段較長的時間裡計量加入反應器裡。

如果聚合反應是在有安定的有機稀釋劑的情況下進行時，最好選用聚合反應後無須加以分離者，如丁基二醇 (butyl glycol)。

為引發聚合反應，把習用引發劑系統加入聚合反應批次裡，該系統含有偶氮化合物、氧化還原系統以及過氧化合物，此過氧化合物宜為過氧化第三丁基 (tertiary butyl peroxide)、過氧三甲基乙酸第三丁酯 (tertiary butyl peroxy pivalate)、過氧二碳酸二環己酯 (dicyclohexyl peroxydicarbonate)、氫過氧異丙苯 (cumene hydroperoxide) 等單獨使用或彼此之間形成混合物，如有需要亦可以稀釋狀態使用。而共聚物具有相同組成者其分子量或黏度不僅會受反應溫度 (大約80-200°C) 與觸媒用量的影響，同時也受調節劑 (regulator, 如觸媒系統中具有氧化環原成份功能的含SH基有機化合物) 的影響。這類調節劑包括2-氫硫基乙醇、乙硫醇酸 (thioglycollic acid)、以及十二基硫醇。

俟聚合反應以及溶劑／稀釋劑分離之後，可視需要以一稀釋鹼將該酸共聚物至少20%的酸基中和以使該共聚物轉變為可分散於水的狀態。

謹利用下列實施例進一步說明本發明之技術內容。

五、發明說明 ()

實施例 1：產製單體A

將559g Alfol 1618 (Messrs. Condea) 置於一攪拌的燒瓶裡然後把10g濃度為25%甲氧化鉀 (potassium methyllate) 的甲醇溶液加入該燒瓶裡。在加熱至140°C的過程中藉助少許氮氣把甲醇餾除掉。俟添加228g烯丙基去水甘油醚之後令反應在約140°C的溫度下持續進行4小時。

實施例 2：產製單體B

以實施例 1 之方式令632g 十八酸與229g烯丙基去水甘油醚反應。

A.V. : 15

實施例 3 - 8：共聚物之製造

將67g丁基二醇、0.6g 二-第三丁基-過氧化物 (DTBP) 、和130g 單體A或單體B置於一配備有蒸餾頭且預先攪拌的燒瓶裡，然後加熱至135-140°C。聚合反應即透過表一前列成份之進料，在該溫度範圍內於2小時的時間內達成。

添加1g DTBP以供二級反應 (secondary reaction) ，並在約135°C的溫度下攪拌1小時。俟冷卻至80°C之後以一由水和45%氫氧化鈉溶液所構成的混合物在50°C的溫度下將該配方攪和 (stir up) ，結果產生的乳化液pH值為7-7.5 (以1:4的稀釋比例測得) 而其中部份中和的聚合物含量為35重量%。

五、發明說明 ()

表一

實施例編號	3	4	5	6	7	8
單體A (g)	130	130	130	130	-	-
單體B (g)	-	-	-	-	130	130
丙烯酸 (g) 進料1	70	70	70	53	-	7
甲基丙烯酸 (g) 進料1	-	-	-	-	84	-
DTBP (g) 進料2	8.4	16.8	8.4	8.4	16.8	16.8
氫硫基乙醇 (g) 進料3	3.0	3.0	6.1	3.0	1.0	3.0
丁基二醇 (g) 進料3	13.4	13.4	8.4	3.4	13.4	13.4
中和之前於40°C下 的黏度(mPa.s)	7000	900	1800	500	256x 10 ³	1800

實施例9

在攪拌的燒瓶裡將72g丁基二醇與0.6g DTBP加熱至140°C。再於2小時內以及135-140°C的溫度下以計量幫浦(dosing pump)把下列三項物質分開加入燒瓶中。進料1: 70.2g 丙烯酸混有130g 單體B; 進料2: 6.1g 氫硫基乙醇; 進料3: 8.4g DTBP溶於8.4g 丁基二醇。待加料過程結束30分鐘後再添加1g DTBP同時在135°C的溫度下持續攪拌1小時。結果得到的產物於40°C時之黏度為1200 mPa.s。令整個配方冷卻至大約50°C, 並添加277g含有57g濃度45%氫氧化鈉的水溶液以達到中和的目的。

五、發明說明 ()

實施例 10 (比較用之聚合物)

將140g 丁基二醇置於攪拌的燒瓶裡並加熱至135°C，在2小時之內把由247.5g 甲基丙烯酸-C₁₈/18酯、106g 丙烯酸、與17.7g 十二基硫醇所構成的混合物和14.8g DTBP 分別加入該燒瓶裡。在進料過程中聚合反應溫度會上升至145°C，待單體進料終止30分鐘以後再加入1.7g DTBP，並在135°C下攪拌1小時。接著冷卻至80°C，把油相部份在攪拌狀態下快速加入一由85.2g 濃度45%氫氧化鈉與458g水所構成的混合物內。經1:4的稀釋後測得pH值為7.3。

應用

對削勻物質1.0-1.1 mm而經再鞣過的大牛皮（藍濕皮）進行下列處理。%標示係相對於削勻革重（shaved weight）。

A) 中和

200% 水	35°C	
2% 甲酸鈉		30分鐘
2% Tanigan PC ¹		
1% 碳酸氫鈉		45分鐘
2% Tanigan BN ¹		30分鐘
排掉浴液A		
60°C 沖洗		5分鐘

¹ 由拜耳公司產製

B) 乳液加油

五、發明說明 ()

100% 水 60°C

實施例 1 1	12%實施例 4 之產物	45分鐘
實施例 1 2	12%實施例 5 之產物	45分鐘
實施例 1 3	12%實施例 8 之產物	45分鐘
實施例 1 4	12%實施例 9 之產物	45分鐘
比較例 1 5	12%比較例 1 0 之產物	45分鐘
	1%甲酸	30分鐘

排掉浴液B

以目視方式比較實施例 1 1 - 1 4 以及比較例 1 5 皮革經乳液加油後的殘餘液B外觀，而其有機物質的含量則以TOC值（有機碳總量）來表示。（參閱表二）

表二

各實施例所得 殘餘液B	11	12	13	14	15 (比較例)
外觀	澄清	澄清	澄清	澄清	白色混濁
TOC (g/l)	3.2	3.7	3.0	3.4	6.1

皮革對水（如對雨低或潑濺於其上之液體）的抗性係以一簡單的液滴滲透試驗來測定。將一水滴置於皮革的粒面（grain side）上，然後測定濕份滲入皮革的時間（以分鐘表示）。

五、發明說明 ()

皮革的柔軟度或“觸感”無法客觀測知，只有專家能夠判斷並以1（極佳）至5（差）加以分級。

至於皮革的耐光性則依DIN 75202測試標準測定。

表三

各實施例之 加油乳液	3	4	5	6	7	8	9
液滴試驗(分鐘)	35	50	65	70	70	15	17
柔軟度	2-3	2	3-4	3	3	2-3	2
耐光性	3-4	3-4	3	4	3-4	3-4	4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

收

修正
補充
本84年8月7日
301658

公告本

申請日期	82.12.3
案 號	82110223
類 別	C-87 20/04, C14C 3/2

A4
C4

Int. Cl.

301658

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	共聚物及其用於皮革之處理方法
	英 文	COPOLYMERS AND THE PROCESS FOR THE TREATMENT OF LEATHER
二、發明 創作人	姓 名	赫姆特·布列姆 (Helmut Brehm)
	國 籍	德國
	住、居所	德國47800奎非德, 達曲斯特22號 Dachsstr. 22, D-47800 Krefeld, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	斯達霍森化學纖維公司 CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國47705奎非德, 巴克發25號 Bakerpfad 25, D-47705 Krefeld, Germany
	代 表 人 姓 名	漢姆特·克寧姆美克, 布魯諾·凱列斯 Helmut Klimmek, Bruno Kerres

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

共聚物及其用於皮革之處理方法)

本案是有關一種共聚物, 由下列物質所構成: a) 20-60重量% 乙烯不飽和的含酸基單體; b) 40-80重量% 乙烯不飽和的甘油衍生物, 其中甘油的一羥基未經取代, 一羥基經甲基烯丙醇醚化, 而第三個羥基則經C₁₂-C₂₄醇或C₁₂-C₂₄烷芳基或經C₁₂-C₄₀烷醯基取代; 以及c) 0-30重量% 之其他可與a)、b)項單體共聚合的乙烯系不飽和單體, 而單體總和 $a + b + c = 100$ 。本發明亦有關於此共聚物用於皮革之處理方法, 而使用本發明共聚物得以改善皮革處理過程的耗盡(exhaustion)效果。

英文發明摘要(發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

304658

修正

中華民國八十四年八月七日

A8
B8
C8
D8

公告本

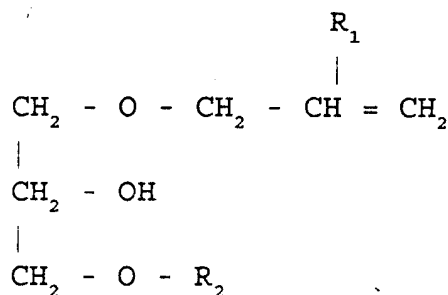
六、申請專利範圍

第 82110223 號專利申請案申請專利範圍中文修正本
(中華民國八十四年八月三日)

1. 一種共聚物，由下列物質所構成：

- a) 20-60 重量% 乙烯系不飽和的含酸基單體；
- b) 40-80 重量% 乙烯系不飽和的甘油衍生物，

如通式(1)所示：

其中 R_1 為氫，甲基
 R_2 為 $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$ 烷基(alkyl)， $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$ 烷芳基(alkylaryl)，
 $\text{C}_{12}-\text{C}_{40}$ 烷醯基(acyl)

及

- c) 0-30 重量% 之其他可與 a), b) 項單體共聚合的乙烯系不飽和單體，而單體總和 $a+b+c=100$

2. 一種處理皮革之方法，其特徵在使用重量至少有 1% 的如申請專利範圍第 1 項之共聚物，以水性分散液的狀態處理鞣製過之皮革。

3. 如專利申請範圍第 2 項之方法，其特徵在於該鞣製過的皮革在經過洗滌，中和並以一含有相對於該皮革重量為 1-10 重量% 的共聚物分散液在洗滌之後，再於一轉鼓中以處理液對皮革削勻革重的重量比為 1:1 的條件下乾滾 0.5 ~ 2 小時，然後添加甲酸水溶液以該共聚物固定於該皮革中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂