

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763531 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763531

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.12.1976**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.12.1976**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.06.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

09.12.1975 FR 75/38233

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Rhône- Poulenc Industries, 22, Avenue Montaigne, 75008 Paris, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Violland, Robert, France, RANSKA, (FR)

2 •Lagasse, Alain, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Pesuaineseoksissa käytettävät hydrofiiliset polyuretaanit

I tvättmedelsblandningar använda hydrofila polyuretaner

RHONE-POULENC INDUSTRIES, 22, Avenue Montaigne, 75 Paris 8ème, Ranska

— mel. massa → mel. massa
— tarb. massa koka. massa

Uuat. kutoon

Pesuaineseoksissa käytettävät hydrofiiliset polyuretaanit -
I tvättmedelsblandningar använda hydrofila polyuretaner

Tämä keksintö koskee uusia, hydrofiilisiä, suoria polyuretaaneja, joiden molekyylipainossa on suuri, ja niiden käyttämistä lian uudelleenkiinnittymistä ehkäisevinä, likaa irrottavina ja antistaattisina aineina kun niitä on lisätty pesuaineseoksiin, joilla pestään tekstiiliartikkeleita, nimenomaan sellaisia, jotka sisältävät polyesterikuituja

Ranskalaisessa patentissa ^{FR}1 499 508 on selostettu polyestereitä, jotka sisältävät happoryhmiä tai hydrofiilisiä polymeeriryhmiä, jotka voivat aiheuttaa solvatoitumista veden kanssa ja joita voidaan käyttää hyvin tehokkaana lian uudelleen kiinnittymistä ehkäisevänä aineena. Mainitussa patentissa selostetaan varsinkin polyestereitä, jotka on saatu polykondensoimalla ftaalihappoa kevyen glykolin ja polyoksal-
kyleeniglykolin kanssa. Tällä tavoin muodostetaan polyesterimolekyyli, jossa on hydrofobisia ryhmiä ftaalihapon ja kevyen glykolin lii-
toksista ja hydrofobisia ryhmiä, jotka ovat peräisin polyoksal-
kyleeniglykolistä. Näiden ryhmien liittyminen toisiinsa perustuu happo-
funktion ja alkoholifunktion muodostaman esterifunktion syntymiseen, mikä reaktio tapahtuu yli 200°C:n lämpötilassa.

Näin saatujen tuotteiden suhteellinen viskositeetti on välillä 1,1-1,5.

Suhteellinen viskositeetti tarkoittaa sen ajan suhdetta, joka kuluu määrätyn volyymin määrän 1-painoprosenttista polymeeriliuosta orto-kloorifenolissa valumiseen kalibroidun kapillaariputken läpi aikaan, minkä sama volyymin määrä ortokloorifenolia tarvitsee valuakseen saman laitteen läpi, kun mittaukset suoritetaan lämpötilassa 25°C.

Patentinhakija on nyttemmin syntetisoinut aineita, joissa on hydrofobisia ja hydrofiilisiä ryhmiä, jotka liittyvät toisiinsa uretaanifunktion avulla, minkä ansiosta näin saaduissa polyuretaaneissa on useita edullisia ominaisuuksia, kun niitä käytetään pesuaineseoksissa.

Vast. m. k.
Keksintö koskee hydrofiilistä, suoraa polyuretaania, joka on tuloksena seuraavien aineiden reaktiosta.

- 10-70 painoprosenttia peruspolyesteriä, jonka happoindeksi on pienempi tai yhtä suuri kuin 3 mg KOH/g ja jonka hydroksyyli-indeksi on pienempi kuin 120 mg KOH/g,
- 90-30 painoprosenttia pre-polymeeriä, jossa on päissä olevia isosyanaattiryhmiä, jotka ovat tuloksena vähintään yhden hydrofiilisen, ei-ionoidun makrodiolin reaktiosta vähintään yhden di-isosyanaatin kanssa, kun moolisuhde NCO/OH on välillä 0,8-1,
- ja molekyylimassa on sellainen, että polymeerin 1-painoprosenttisen ortokloorifenoliliuoksen suhteellinen viskositeetti on vähintään = 2 lämpötilassa 25°C.

Peruspolyesteriä, jossa on päissä hydroksyyli-ryhmiä ja jonka happoindeksi on pienempi tai yhtä suuri kuin 3, voidaan valmistaa ennestään tunnetulla menetelmällä, minkä tahansa polyesteröimisreaktion avulla, jossa lähtöaineina on ainakin yksi kaksiarvoinen happo, jokin sen diesteri tai sen anhydridi ja ainakin yksi kevyt dioli, joka ei aiheuta polyesterille selvää ei-ionista hydrofiilisyyttä.

Kaksiarvoisina happoina voidaan käyttää alifaattisia, tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä kaksiarvoisia happoja, aromaattisia kaksiarvoisia happoja kuten meripihka-, adipiini-, suberiini-, sebasiini-, maleiini-, fumaari-, itakoni-, ortoftaali-, isoftaali-, tereftaali-happoa, näiden happojen anhydridejä ja niiden diestereitä, kuten di-

Uusi m. k.
 metyyli-, dietyyli-, dipropyyli-, dibutyyliesteriä, jne.

Diroleina voidaan käyttää alifaattisia glykoleita kuten etyleeniglykolia, dietyleeniglykolia ja korkeampia homologeja, joiden molekyylimassa on pienempi tai yhtä suuri kuin 300, propaanidioli-1,2:ta, dipropyleeni-glykolia ja korkeampia homologeja, butaani-dioli-1,4:ää, heksaani-dioli-1,6:a, neopentyyliglykolia, syklaaniglykoleja kuten sykloheksaanidiolia ja disykloheksaanidioli-propaania.

Joissakin tapauksissa voi olla edullista käytännöllisistä syistä, kuten käsiteltäessä tuotteita konsentroidussa liuoksessa, tehdä peruspolyesteri heikosti ioniseksi. Tämän vuoksi lisätään polyesterin valmistuksen aikana pienehkö määrä kaksiarvoista sulfonihappoa, esimerkiksi siten, että käytetään tunnetulla tavalla sulfo-5-isoftaalihappoa tai sen dimetyyliesteriä jonkin alkalimetallisuolan muodossa.

Kaksiarvoisen sulfonihapon moolimäärän suhde polyesteriseokseen lisättävien kaksiarvoisten happojen kokonaismoolimäärään on tavallisesti pienempi tai yhtä suuri kuin 15 %.

Peruspolyestereistä, joita lisätään keksinnön mukaiseen polyuretaanien seokseen, ovat parhaina pidettyjä ne, joita valmistetaan pääasiassa lähtemällä tereftaalihaposta tai jostakin sen diesteristä. Niiden keskimääräinen molekyylimassa on edullisimmin välillä 1000-4000, mikä vastaa hydroksyyli-indeksiä I_{OH} , joka on välillä 25-120 mg KOH/g.

Pre-polymeeriä, jonka päissä on isosyanaattiryhmiä, valmistetaan antamalla ainakin yhden ei-ionisen hydrofiilisen makrodiolin reagoida ainakin yhden di-isosyanaatin kanssa.

Hydrofiilisenä ei-ionisena makrodiolina voidaan käyttää polyetyleeniglykolia, jonka keskimääräinen molekyylimassa on lukuarvoltaan tavallisesti välillä 300-6000 ja mieluummin välillä 600-4000.

Kaikki orgaaniset, aromaattiset, alifaattiset tai sykloalifaattiset di-isosyanaatit soveltuvat käytettäväksi keksinnön toteutuksessa. Kuitenkin joitakin niistä käytetään useammin koska niitä on tällä hetkellä helpommin saatavissa. Niitä ovat pääasiassa tolueeni-di-isosyanaatit, heksametyleni-di-isosyanaatti, isoforoni-di-isosyanaat-

Vaat.
mukaan

ti, di(isosyanaattifenyyli)-alkaanit kuten di(isosyanaattifenyyli)-metaani, ja di(isosyanaattisykloheksyyli)-alkaanit, kuten di(isosyanaattisykloheksyyli)-metaani.

Käytettävän di-isosyanaatin suhteellinen moolimäärä makridiolin ja polyesterin kokonaismäärään nähden määräytyy sen mukaan, minkälaiseksi halutaan lopullisen polyuretaanin molekyylimassa.

Yleensä on lopullisessa tuotteessa olevat di-isoayanaatin määrä painoprosenteissa välillä 2-15 %.

Koska tavallisesti halutaan saada sellainen lopullinen tuote, jonka molekyylimassa on suuri, niin NCO-ryhmien ja kaikkien käytettyjen hydroksyyli-ryhmien moolisuhde on hyvin lähellä 1:tä, mutta jää alle 1:n. Yleensä tämä suhde on välillä 0,8-1.

Kun valmistetaan tämän keksinnön kohteena olevia polyuretaaneja, niin voidaan valmistaa atmosfäärin paineessa toisaalta ensimmäisessä reaktorissa peruspolyesteriä ennestään tunnetulla tavalla ja pitää sitä sulassa tilassa, ja toisaalta voidaan valmistaa toisessa reaktorissa pre-polymeriä lähtemällä hydrofiilisestä makrodiolista ja di-isosyanaatista, ja lämpötila on tällöin juuri riittävän korkea pitää mään sitä sulassa tilassa.

Toisessa reaktorissa riittää yleensä lämpötila 25-70°C. Mieluimmin työskennellään typpi-atmosfäärissä.

Sitten lisätään pre-polymeri polyesteriin ja lämpötila pidetään välillä 150-200°C ja paine on sama kuin atmosfäärin paine, siksi kunnes reaktio on päättynyt, so. kunnes viskositeetti pysyy muuttumattomana.

Jos käytettävissä on sopivat laitteet, voidaan useita työvaiheita suorittaa jatkuvina. Annostelupumppujen avulla voidaan sekoittaa keskenään peruspolyesteri ja pre-polymeri, jonka päissä on isosyanaattiryhmiä. Reaktio voidaan tällöin suorittaa loppuun kuljetusnauhalta, joka on sellaista materiaalia, johon lopullinen tuote ei kiinnity, kuten esimerkiksi polytetrafluorietyyleeniä, jolla on kaupallinen nimi "TEFLON".

Mikäli työskennellään reaktoreissa, on edullista, ettei ylitetä määrättyä viskositeettiä, jotta hämmentäminen olisi helppoa ja tuote voitaisiin poistaa laitteesta; mutta tällä laitteella voidaan valmistaa polymeerejä, joiden suhteellinen viskositeetti mitattuna polymeerin 1-painoprosenttisesta ortokloorifenoli-liuoksesta lämpötilassa 25°C voi nousta 4:ään.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä, ~~mutta eivät rajoita sitä.~~

Esimerkki 1

A. Peruspolyesterin valmistaminen

Reaktorissa R₁ valmistetaan polyesteriä seuraavista lähtöaineista:

	Osia	Moolisuhteet
Dimetyylitereftalaattia	333,8	5
Adipiinihappoa	175,9	3,5
Dimetyyli-isoftalaatti-5-natriumsulfonaattia	152,8	1,5
Etyleeniglykolia	245,4	11,5

Kondensaatio suoritetaan kuten klassinen polyesteröiminen ja katalyysaattorina on tetraisopropyyli-ortotitanaatti.

Kondensaation loppuvaiheen olosuhteet ovat: lämpötila 220°C, paine 20 mm Hg.

Tällä tavoin on saatu 700 osaa polyesteriä, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

Happoindeksi (I _a)	0,5 mg KOH/g
Hydroksyyli-indeksi (I _{OH})	29,9 mg KOH/g
Molekyylinumeroon keskimääräinen lukuarvo (M _n)	3746

B. Pre-polymerien valmistaminen, joiden päissä on isosyanaattiryhmiä
 Reaktoriin R₂, jossa vallitsee typpi-atmosfääri, pannaan 300 osaa polyetyleeniglykolia, jonka molekyylimassa on 600. Kuumennetaan 50°C:een ja lisätään joukkoon, yhdellä kertaa, 115,5 osaa heksametyleeni-di-isosyanaattia.

Reaktion annetaan tapahtua 1 h ajan lämpötilassa 70°C.

C. Polyuretaanin valmistaminen

Kun reaktorin R_1 lämpötila on nostettu 190°C :een, siihen kaadetaan noin 30 min kuluessa reaktorin R_2 sisältö ja annetaan pre-polymerin reagoida peruspolyesterin kanssa noin 45 min ajan tässä samassa lämpötilassa.

Saadaan 1115,5 osaa polyuretaania, jonka suhteellinen viskositeetti, mitattuna samoin kuin edellä on selostettu, on 2,05.

Esimerkki 2

A. Peruspolyesterin valmistaminen

Reaktorissa R_1 valmistetaan esimerkissä 1 selostetun menetelmän mukaan polyesteriä lähtemällä seuraavista aineista:

	Osia	Moolisuhteet
Dimetyylitereftalaattia	257,4	8,5
Dimetyyli-isoftalaatti-5-natrium-sulfonaattia	69,3	1,5
Etyleeniglykolia	241,7	25

Kondensaation loppuvaiheen olosuhteet ovat: lämpötila 240°C ja paine 20 mm Hg.

On saatu 330 osaa polyesteriä, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

Happoindeksi (I_a)	0
Hydroksyyli-indeksi (I_{OH})	57,4 mg KOH/g
Molekyyli massan keskimääräinen lukuarvo ($\bar{M}_n$)	1951

B. Pre-polymerin valmistaminen, jonka päissä on isosyanaattiryhmiä
Reaktoriin R_2 , jossa vallitsee typpi-atmosfääri, pannaan 670 osaa polyetyleeniglykolia, jonka molekyyli~~massa~~ on 4000 ja kuumennetaan 70°C :een. Sitten lisätään yhdellä kertaa 58 osaa tolueeni-di-isosyanaattia (kaupasta saatavaa isomeerien 2,4 ja 2,6 seosta suhteessa 80 % ja 20 %).

Reaktion annetaan jatkua noin 30 min lämpötilassa 70°C .

C. Polyuretaanin valmistaminen

Menetellään kuten esimerkissä 1 ja kaadetaan esimerkissä 2-B valmistettu pre-polymeri esimerkin 2-A polyesterin joukkoon.

Saadaan 1058 osaa polyuretaania, jonka suhteellinen viskositeetti, mitattuna kuten edellä on selostettu, on 2,1.

Esimerkki 3

250 osaan polyesteriä, joka on valmistettu esimerkissä 2-A, kaadetaan kuten on selostettu esimerkissä 1-C, pre-polymeeriä, jonka päissä on isosyanaattiryhmiä, ja joka on valmistettu panemalla reagoimaan 750 osaa polyetyleeniglykolia, jonka molekyylimassa on 1500, ja 109 osaa tolueeni-di-isosyanaattia (edellä selostettua kaupasta saatavaa seosta).

Saadaan 1109 osaa polyuretaania, jonka suhteellinen viskositeetti, mitattuna kuten edellä on esitetty, on 2,31.

Esimerkki 4

A. Peruspolyesterin valmistaminen

Valmistetaan polyesteriä esimerkissä 1 selostetun menetelmän mukaan lähtemällä seuraavista aineosista:

	Osia	Moolisuhteet
Dimetyylitereftalaattia	236,9	10
Etyleeniglykolia	227,1	30

Polyesteröiminen lopetetaan lämpötilassa 240°C ja paineessa 20 mm Hg.

Tällä tavoin saadaan 250 osaa polyesteriä, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

Happoindeksi (I_a)	0
Hydroksyyli-indeksi (I_{OH})	60,9 mg KOH/g
Molekyylimassan keskimääräinen lukuarvo ($\bar{M}_n$)	1839

B. Pre-polymeerin valmistaminen, jonka päissä on isosyanaattiryhmiä

Valmistetaan pre-polymeeri seuraavista lähtöaineista:

750 osaa polyetyleeniglykolia, jonka molekyylimassa on 1500
111 osaa tolueeni-di-isosyanaattia (edellä selostettua kaupasta saatavaa seosta).

Työskentelyolosuhteet ovat samat kuin edellä esimerkissä 1-B kuvatut.

C. Polyuretaanin valmistaminen

Kun kaadetaan pre-polymeri, joka on selostettu esimerkissä 4-B esimerkki 4-A:n polyesterin joukkoon, saadaan 1111 osaa polyuretaania, jonka suhteellinen viskositeetti, joka on mitattu kuten edellä on selostettu, on 3,13.

Esimerkki 5

A. Peruspolyesterin valmistaminen

Valmistetaan polyesteriä menetelmän mukaan, joka on selostettu esimerkissä 1 lähtemällä seuraavista aineosista:

	Osia	Moolisuhteet
Dimetyylitereftalaatti	236,9	10
Etyleeniglykoli	227,1	30

Polyesteröiminen lopetetaan lämpötilassa 240°C ja atmosfäärin paineessa.

Tällä tavoin saadaan 250 osaa polyesteriä, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

Happoindeksi (I_a)	0,7 mg KOH/g
Hydroksyyli-indeksi (I_{OH})	116,1 mg KOH/g
Molekyyli massan keskimääräinen lukuarvo (M_n)	965

B. Pre-polymerin valmistaminen, jonka päissä on isosyanaattiryhmiä

Valmistetaan pre-polymeriä lähtemällä seuraavista aineista:

3920 osaa polyetyleeniglykolia, jonka molekyylimassa on 1500

575 osaa tolueeni-di-isosyanaattia (edellä selostettua kaupasta saatavaa seosta).

Työskentelyolosuhteet ovat samat kuin edellä esimerkissä 1-B selostetut.

C. Polyuretaanin valmistaminen

Kun kaadetaan esimerkissä 5-B selostettua pre-polymeriä esimerkin 5-A polyesterin joukkoon, saadaan 4745 osaa polyuretaania, jonka suhteellinen viskositeetti, mitattuna kuten edellä on selostettu, on 2,05.

Seuraavassa taulukossa on toistettuna kaikki tulokset ja sen avulla voidaan verrata saatujen polyuretaanien ominaisuuksia.

<u>Esimerkit</u>	<u>Peruspolyesterit</u>					<u>Ominaisuudet</u>		
	<u>Seoksen moolisuhteet</u>							
	DMT	AA	DMSIP	EG	R %	I _A	I _{OH}	Mn
1	5	3,5	1,5	11,5	15	0,5	29,9	3746
2	8,5	0	1,5	25	15	0	57,4	1951
3	8,5	0	1,5	25	15	0	57,4	1951
4	10	0	0	30	0	0	60,9	1839
5	10	0	0	30	0	0,7	116,1	965

DMT = dimetyylitereftalaatti

AA = adipiinihappo

DMSIP = dimetyyli-isoftalaatti-5-natriumsulfonaatti

EG = etyleeniglykoli

R % = kaksiarvoisen sulfonihapon moolimäärän suhde polyesteriseokseen tulevien kaksiarvoisten happojen kokonaismoolimäärään

<u>Esimerkit</u>	<u>Polyuretaanit</u>					<u>Ominaisuudet</u>	
	<u>Seoksen kokoomus paino-</u>						
	<u>prosentteina</u>						
	Polyesteri %	PEG Mn	%	Di-isosyanaatti %		Pre-polymeri %	vr
1	62,7	600	26,9	HMDI	10,3	62,7	2,05
2	31,2	4000	63,3	TDI	5,5	68,8	2,1
3	22,6	1500	67,6	TDI	9,8	77,4	2,31
4	22,6	1500	67,6	TDI	9,8	77,4	3,13
5	5,27	1500	82,6	TDI	12,13	94,73	2,05

PEG = polyetyleeniglykoli

HMDI = heksametyleeni-di-isosyanaatti

TDI = tolueeni-di-isosyanaatti

vr = suhteellinen viskositeetti.

Hakija on todennut, että edellä selostetut tuotteet ovat erinomaisia liian uudelleenkiinnittymistä ehkäiseviä ja likaa irrottavia sekä antistaattisia aineita, kun niitä käytetään pesuaineseoksen kanssa synteettisten kuitujen pesemiseen.

Likaa irrottavalla aineella tarkoitetaan ainetta, joka helpottaa tahrojen poistamista kankaista, joihin tahrat ovat kiinnittyneet.

On tunnettu seikka, että kankailla, jotka sisältävät runsaasti polyesterikuituja, on taipumus olla hyvin hydrofobeja. Tämän ansiosta rasvatahrat, jotka joutuvat kankaalle, kiinnittyvät siihen lujasti, mikä tekee niiden poistamisen vaikeaksi. Toinen, hyvin tunnettu polyesterikuitujen haitta on se, että pesun aikana pesuvedessä oleva lika voi kiinnittyä uudelleen kankaaseen. Polyesterikuidut saavat myös staattisen sähkövarauksen joko ollessaan käyttäjänsä yllä tai kuivausvaiheen aikana. Eräs keino em. haittojen poistamiseksi on antaa kuiduille viimeistely, minkä ansiosta ne tulevat jonkin verran hydrofiiliseksi.

Hakija on todennut, että edellä mainitut tuotteet antavat polyesterikuiduille viimeistelyn, jonka ansiosta ne saavat halutun hydrofiilisen luonteen.

Keksinnön mukaisten aineiden kiinnittyminen tekstiileihin voidaan toteuttaa useilla tavoilla, eli se tapahtuu lähinnä viimeistelynä käsittelemättömään kankaaseen tai sumuttamalla värjäyksen jälkeen, tai tekstiiliartikkelin pinnalle sen jälkeen kun sen käyttäjä on pessyt artikkelin. Kaikkein edullisimmin tuotteiden kiinnitys tapahtuu kankaiden pesuvaiheen yhteydessä, eli keksinnön mukaiset polyuretaanit lisätään pesuaineseoksiin.

Keksinnön mukaisia tuotteita voidaan lisätä minkä tyyppisiin pesuaineseoksiin tahansa, anionisiin, ei-ionisiin, kationisiin, amfolyytteihin eli amfoteerisiä ioneja sisältäviin. Nämä seokset sisältävät tavallisesti pinta-aktiivisten aineiden ja muiden ainesten lisäksi eri suuruisia määriä joitakin klassisia aineosia. Esimerkkeinä näistä aineosista voidaan mainita vaahtoamista edistävät aineet, tai saateetaan lisätä päin vastoin vaahtoamista hillitseviä aineita kuten polysiloksaaneja, samoin mineraalisuoloja kuten natriumsulfaattia, valkaisuaineita joko yksinään käytettyinä tai sekoitettuina esivalkaisuaineisiin, ja muita liian uudelleenkiinnittymistä ehkäiseviä aineita kuten karboksimeetyyliselluloosaa, samoin kuin pieniä määriä hajuste- tai väriaineita, fluoresoivaksi tekeviä aineita ja entsyymejä.

Näiden ainesten lisäys voi tapahtua millä tahansa tunnetulla tavalla

kuten esimerkiksi liuoksen tai emulsion muodossa siinä vaiheessa kun pölymäisiä seoksia hivennetään tai granuloidaan, tai granuloiden muodossa mainittuihin seoksiin.

Koska keksinnön mukaisilla polyuretaaneilla on sitä selvempi elastomeerinen luonne mitä pitempi on niiden rakenteeseen liittyvän makrodiolin ketju, on edullista lisätä niihin hienojakoista mineraaliainetta, jotta ne saataisiin jauheen muodossa, mikä voidaan helpommin lisätä pesuaineseoksiin.

Sopivia täyteaineita ovat keksinnön mukaan hyvin hienojakoiset aineet, jotka muodostuvat erittäin pienistä hiukkasista ja joilla on suuri absorptiokyky. Sopivista täyteaineista voidaan mainita: kaoliini, natriumsiliko-aluminaatit ja piidioksidi.

Parhaina pidettyjä tämän keksinnön mukaisia täyteaineita ovat synteettinen piidioksidi tai natriumsiliko-aluminaatit, jotka on valmistettu tunnettujen menetelmien mukaan saostamalla. Nämä täyteaineet ovat neutraaleja tai lievästi emäksisiä. Näiden alkeishiukkasista muodostuvien täyteaineiden, joiden hiukkasten diametri vaihtelee välillä 50-1000 Å, ominaispinta-ala on välillä 50-600 m²/g mitattuna BET-menetelmän avulla. Mainittujen täyteaineiden huokoisuus on 50-200 cm³/100 g mitattuna elohopea-huokoisuusmittarilla, ja alueella huokosten diametrit vaihtelevat välillä 400 Å - 2,5 μ m.

Niiden öljyn imukyky laskettuna dioktyyli-ftalaatin avulla on yli 70 cm³/100 g ja voi nousta 250 cm³:iin/100 g, kun kyseessä ovat natriumsiliko-aluminaatit ja 460 cm³:iin/100 g, kun kyseessä on piidioksidi.

Yleensä voidaan käyttää 10-90 paino-osaa täyteaineita 90-10 paino-osaa kohti polyuretaania. Edullisimmin pannaan seokseen 40-70 paino-osaa täyteainetta 60-30 paino-osan avulla polymeeriä, niin että saadaan jauhetta, joka dispergoituu riittävästi veteen, mutta pesuveteen joutuvien liukenemattomien aineiden osuutta ei kuitenkaan voida nostaa liian suureksi.

Kun polymeeriin lisätään mineraaliainetta, voidaan polymeeri sulattaa etukäteen, lisätä siihen haluttu täyteaineen määrä ja sen jälkeen jauhaa saatu tuote hienoksi. Siinä tapauksessa, että polymeereillä

on riittävä hydrofiilinen luonne, jotta voidaan saada 15-20 painoprosenttinen vesidispersio, voidaan etukäteen valmistaa mainituista polymeereistä liuos tai emulsio, lisätä haluttu määrä täyteainetta, sitten kuivattaa ja jauhaa lopuksi saatu tuote hyvin hienojakoiseksi.

Nimenomaan anionisia ryhmiä sisältävien tuotteiden tarkoituksena on helpottaa dispergoitumista konsentroidussa vesiliuoksessa.

Keksinnön mukaisia polyuretaaneja käytetään yleisesti 0,1-5 painoprosenttia pesuaineseoksissa.

Edullisimmin käytetään 0,5-3 painoprosenttia polyuretaaneja mainituissa seoksissa.

Hakija on todennut, että tämän keksinnön mukaiset, pesujauheen sekaan lisätyt ja todellisia vastaavissa olosuhteissa varastoidut polyuretaanit ovat osoittautuneet synteettisten kuitujen pesussa tehokkaimmiksi kuin tähän asti alan asiantuntijan tuntemat tuotteet.

Seuraavassa tulevat esimerkit, jotka valaisevat keksinnön mukaisten tuotteiden käyttämistä, tuovat selvästi esiin mainittujen tuotteiden erinomaiset ominaisuudet, kun niitä käytetään lian uudelleenkiinnittymistä estävinä ja likaa irrottavina aineina.

Esimerkeissä käytetty mineraalitäyteaine on SIFRANCE firman nimellä TIX-O-SIL 38 kauppoihin toimittamaa. Kyseessä on synteettinen piidioksidi, joka valmistetaan saostamalla.

Seuraava esimerkki valaisee keksinnön mukaisten polyuretaanien valmistamista jauheen muotoon. Osat on ilmaistu paino-osina.

Esimerkki 6

A. Etukäteen sulatetun polyuretaanin muuttaminen jauheen muotoon
1000 osaa TIX-O-SIL 38:aa kuumennetaan 200°C:een kuulajauhatuslaitteessa typpi-atmosfäärissä. Sen jälkeen lisätään esimerkiksi 1000 osaa esimerkissä 3 tai 4 valmistettua, etukäteensulatettua polyuretaania.

Tällä tavoin saadaan hienojakoista jauhetta.

B. Etukäteen veteen dispergoidun polyuretaanin muuttaminen jauheen muotoon

Kaadetaan esimerkiksi 1000 osaa polyuretaania, joka on valmistettu esimerkissä 1 tai 2, 4000 osaan vettä, joka on lämpötilassa 60°C, sekoittaen voimakkaasti. Sen jälkeen kaadetaan kaikki sekoitinlaitteeseen ja lisätään 1000 osaa TIX-O-SIL 38:aa. Saatu tahnamainen aine kuivataan tuuletetussa uunissa lämpötilassa 60°C ennen jauhattamista.

Seuraavassa esimerkissä osoitetaan keksinnön mukaisten polyuretaanien säilyvyys varastoitaessa.

Esimerkki 7

Keksinnön mukaiset tuotteet, määrältään 3 painoprosenttia, lisätään seuraavaan pesuaineseokseen:

- suoraketjuista alkyylibentseeni-sulfonaattia (alkyyli sisältää noin 12 hiiltä)	9,9 %
- alkoholia, joka sisältää 16-18 hiiltä ja jossa on noin 15 etyleenioksidi-ryhmää	5 %
- luonnollista rasvasaippuaa	6,6 %
- natrium-tripolyfosfaattia	34 %
- natrium-ortofosfaattia	0,9 %
- natrium-pyrofosfaattia	2,3 %
- natrium-perboraattia	22,9 %
- natriumsulfaattia	4,8 %
- natrium-disilikaattia	5,4 %
- karboksimeetyyliselluloosaa	0,6 %
- vettä	7,6 %

Keksinnön mukaisiin tuotteisiin lisätään täyteaineeksi piidioksidia TIX-O-SIL 38:aa, kuten edellä on selostettu. Saatu jauhe lisätään sitten edellä selostettuun pesuaineseokseen HENRY-sekoittajassa. Tuloksena oleva seos varastoidaan sitten kuivausuuniin, jossa ylläpidetään lämpötilaa 40°C, 4 viikon ajaksi.

Keksinnön mukaisten polyuretaanien stabilisuutta testataan sitten seuraavalla tavalla:

Kaksi polyesteri-puuvillakankaasta (67/33) tehtyä nauhaa (20 x 115 cm), joiden heijastus on C, pestään automaattisessa Miele 421 S pesukoneessa (ohjelma värilliset - 60°C) ja pesuvedessä on 5 g/l ko. polymeeriä sisältävää pesuaineseosta. Kangasnauhat kuivataan sen jälkeen ympäristön lämpötilassa ja leikataan neliöiksi (12 x 12 cm), joiden päälle kaadetaan jäteöljyä, Spanglerin likaa (kts. J.Am.Oil. Chem. 1965-42, 723-727), tomaattisoseetta ja huulipunaa, kutakin tahra-tyyppiä 6 kappaletta. Sen jälkeen tahrat vanhennetaan antamalla niiden olla 1 h kuivausuunissa lämpötilassa 60°C. Niiden heijastus R mitataan Elrepho-laitteella käyttäen suodatinta FMY/C jäteöljylle ja Spanglerin lialle ja suodatinta FMX/C tomaattisoseelle ja huulipunalle.

Tahratut neliöt harsitaan sitten 10 puhtaan puuvillaisen pyyhkeen pinnalle, pestään kuten edellä ja kuivataan. Sitten mitataan niiden heijastusarvot R_1 . Testatun tuotteen tehokkuus likaa irrottavana aineena arvioidaan seuraavan kaavan avulla, jolla lasketaan tahrän lähteminen prosenteissa:

$$E \% = \frac{R_1 - R}{C - R} \times 100$$

Jokaisesta testatusta tuotteesta lasketaan keskimääräinen erilaisten tahrojen lähtemisprosentti. Tulokset näistä kokeista on kerätty seuraavaan taulukkoon:

Testattu polymeeri	PU ₃			PU ₄
X %	83,5	66,5	50	55,5
I	74	74	74	74
F	73	73	67	66

PU₁ = tarkoittaa esimerkissä "i" selostettua polyuretaania

X % = tarkoittaa TIX-O-SIL 38:n paino-osia, jotka on lisätty polyuretaaniin, laskettuna 100 paino-osasta seosta (täyteaine + polyuretaani)

I = tarkoittaa erilaisten tahrojen lähtemisprosentin keskiarvoa ennen polymeerin varastointia

F = tarkoittaa samaa prosenttiarvoa sen jälkeen kun polymeeriä on varastoitu 4 viikkoa lämpötilassa 40°C.

Seuraavasta taulukosta käy ilmi se etu, mikä aiheutuu keksinnön mukaisten polyuretaanien suuresta molekyylimassasta niiden varastoinnin aikana. Tässä taulukossa merkitsee *vr* testattujen tuotteiden suhteellista viskositeettiä; nämä tuotteet ovat polyuretaaneja, jotka on selostettu meidän esimerkissämme 3 (PU) ja polyesteri, joka on selostettu esimerkissä 2 ranskalaisessa patentissa 1 401 581 (PE).

Testattu polymeeri	X %	<i>vr</i>	I	F
PE	83,5	1,2	74	66
PU		2,3	74	73
PE	50	1,2	74	59
PU		2,3	74	67

Seuraava esimerkki valaisee keksinnön mukaisten polyuretaanien ominaisuuksia likaa irrottavana aineena, kun niitä käytetään anionisessa pesuaineessa.

Esimerkki 8

Kaksi polyesteri-puuvillakankaasta (67/33) tehtyä nauhaa (20 x 115 cm), joiden heijastus on C, pestään automaattisessa Miele 421 S pesukoneessa (ohjelma värilliset - 60°C) käyttäen pesuvedessä 5 g/l pesuaineseosta, joka on selostettu esimerkissä 7. Testattua tuotetta lisätään sitten 3 % mainitun seoksen painosta. Tuotteet lisätään joko 5-painoprosenttisen vesiliuoksen muodossa tai jauheen muodossa. Kangaskaistaleet kuivataan sitten ympäristön lämpötilassa ja leikataan neliöiksi (12 x 12 cm), joiden pinnalle kaadetaan jäteöljyä, Spanglerin likaa, tomaattisoseetta ja huulipunaa, kutakin tahratyyppiä 6 kappaletta. Tahrat vanhennetaan sitten pitämällä niitä 1 h kuivausuunissa lämpötilassa 60°C. Niiden heijastus R mitataan Elrepho-laitteella käyttäen suodatinta FMY/C jäteöljylle ja Spanglerin lialle ja suodatinta FMX/C tomaattisoseelle ja huulipunalle.

Tahraiset neliöt harsitaan sitten 10 puhtaan puuvillapyyheliinan päälle, pestään kuten edellä ja kuivataan. Sitten mitataan niiden heijastus R_1 . Testatun tuotteen tehokkuus likaa irrottavana aineena arvostellaan seuraavan kaavan avulla tahrojen häviämisen prosenttiluvun perusteella:

$$E \% = \frac{R_1 - R}{C - R} \times 100$$

Kustakin testatusta tuotteesta lasketaan erilaisten tahrojen häviämisen keskimääräinen prosentuaalinen arvo. Tulokset näistä kokeista on koottu seuraavaan taulukkoon:

Testattu polymeeri	Vertailu- aine	PU ₁	PU ₂	PU ₃	PU ₄	PU ₅	PU
X %	-	50	50	0	50	55,5	66,6
E %	45	75	75	74	76	74	73
							51

Tämän testin luotettavuus on 2 %:n rajoissa.

Tässä taulukossa on testattu eräs polyesteri-polyuretaani, joka ei kuulu tämän keksinnön piiriin; sitä merkitään PU:lla.

Tämän, esimerkissä 1 selostetun yleisen menetelmän mukaan valmistetun polymeerin ominaisuudet ovat seuraavat:

Koostumus:

Peruspolyesteriä	22,67 painoprosenttia
Polyetyleeniglykolia $M_n = 1500$	68,02 painoprosenttia
Tolueeni-di-isosyanaattia (kaupasta saatavaa seosta)	9,31 painoprosenttia
Suhteellinen viskositeetti (mitattu- na kuten edellä on selostettu)	2,63

Peruspolyesteri on valmistettu käyttämällä lähtöaineina 10 moolia adipiinihappoa 30 moolia kohti etyleeniglykolia ja sen ominaisuudet ovat seuraavat:

I_A	=	0,5 mg KOH/g
I_{OH}	=	16,5 mg KOH/g
M_n	=	6590

Seuraava esimerkki valaisee keksinnön mukaisten tuotteiden tehokkuutta likaa irrottavana aineena, kun niitä käytetään ei-ionisessa pesu-aineessa.

Esimerkki 9

Kokeet suoritetaan esimerkin 8 kanssa identtisisissä olosuhteissa, mutta pesuaineseoksella on seuraava ei-ioninen kokoomus:

- alkoholia, joka sisältää 10-12 hiiliatomia ja jossa on keskimäärin 5 etyleenioksidiryhmää	9,4 %
- natrium-tripolyfosfaattia	31,4 %
- natrium-ortofosfaattia	1,1 %
- natrium-pyrofosfaattia	7,3 %
- natrium-perboraattia	26,2 %
- natriumsulfaattia	15,8 %
- natrium-disilikaattia	8,5 %
- polysiloksaania (vaahtoamista estävää)	0,3 %

Tulokset näistä kokeista on koottu seuraavaan taulukkoon:

Testattu polymeeri	Vertailu- aine	PU ₁	PU ₂	PU ₃	PU ₄
X %	-	60	50	0	50
E %	45	83	81	80	82
					83

Seuraavassa esimerkissä valaistaan keksinnön mukaisten tuotteiden tehokkuutta liian uudelleenkiinnittymistä ehkäisevänä aineena.

Esimerkki 10

Polyesteri-puu villakankaasta (67/33) tehtyjä neliöitä (12 x 12 cm) pestään Lini-Test-laitteessa (Original Hanau) 20 min ajan lämpötilassa 60°C kovassa vedessä (33 TH), joka sisältää seuraavaa klassista pesuaineseosta 0,75 g/l:

- alkyylibentseenisulfonaattia, suoraketjuista (alkyyli sisältää noin 12 hiiltä)	8 %
- alkoholia, joka sisältää 16-18 hiiltä ja jossa on noin 50 etyleenioksidi-ryhmää	3 %
- luonnollista rasvasaippuaa	4 %
- natrium-tripolyfosfaattia	30 %
- natrium-ortofosfaattia	1,5 %
- natrium-pyrofosfaattia	12,5 %
- natrium-perboraattia	25 %
- natriumsulfaattia	10 %
- natrium-disilikaattia	6 %

Jokaiseen pesuastialliseen pannaan Spanglerin likaa 5 % laskettuna pesuliuoksen painosta. Keksinnön mukaista tuotetta testataan lisäämällä sitä 3 painoprosenttia pesuaineseokseen.

Spanglerin lian kiinnittyminen uudelleen kankaaseen lasketaan keksinnön mukaista tuotetta käyttäen pestyn kankaan heijastusarvosta R. Heijastus mitataan Gardner-laitteella (Gardner Instruments). Vertailun vuoksi käytetyn, ei-pestyn kankaan heijastus on 85,6.

Edellä selostetuista eri tuotteista saadut tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon:

Testattu polymeeri	Vertailu- aine	PU ₁	PU ₂	PU ₃		PU ₄
X %	-	50	50	0	50	55,5
R	67	79,2	78,4	82,0	82,4	81

Tämän kokeen olosuhteissa on luotettavuusraja 1.

Seuraavassa esimerkissä valaistaan keksinnön mukaisten aineiden tehokkuutta antistaattisena aineena.

Esimerkki 11

Kaksi polyesterikankaasta (Dacron-tyyppiä 54, TEST FABRICS INC.) tehty nauhaa (20 x 115 cm) pestään automaattisessa Miele 421 S pesukoneessa (ohjelma värilliset - 60°C) käyttäen 5 g/l esimerkissä 7 selostettua pesuaineseosta. Testattua tuotetta lisätään 3 painoprosenttia pesuaineseokseen. Kangaskaitaleet kuivataan ympäristön lämpötilassa ja leikataan pieniksi pyöreiksi levyiksi, joiden läpimitta on 10 cm. Kangaslevyt konditoidaan sen jälkeen 24 h ajan lämpökaapissa, jonka lämpötila ja hygrometrinen aste ovat säädetyt (22°C; 46 % HR). Kukin näyte saa staattisen sähkövarauksen, sitten mitataan varauksen puoliintumisaika ja varauksen väheneminen kolme neljänneistä arvostaan käyttäen elektrostaattimetriä (Creusot-Loire).

Testattu tuote	Vertailu	PU ₂
X %	-	50
varauksen puoliintuminen sekunneissa	180	5
varauksen pieneneminen 3/4-arvoon sekunneissa	1440	20

hinnattu siitä dte
käytöksi

Patenttivaatimukset

1. Suoraketjuinen, hydrofiilinen polyuretaani, jonka suhteellinen viskositeetti on suurempi tai yhtä suuri kuin 2 ja joka on tuloksena seuraavien aineiden reaktiosta:

- 10-70 painoprosenttia peruspolyesteriä, joka on saatu pääasiallisesti tereftaalihaposta tai jostakin sen di-esteristä, jonka hydroksyyli-indeksi on pienempi kuin 120 mg KOH/g ja jonka happo-indeksi on pienempi tai yhtä suuri kuin 3 mg KOH/g, ja
- 90-30 painoprosenttia pre-polymeriä, jonka päissä on isosyanaattiryhmiä ja joka on saatu ainakin yhden hydrofiilisen ei-ionisen makrodiolin ja ainakin yhden di-isosyanaatin reaktiosta, ja moolisuhde NCO/OH on välillä 0,8-1.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyuretaani, t u n n e t t u siitä, että polyesterin molekyylimassan keskimääräinen lukuarvo on välillä 1000-4000.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polyuretaani, t u n n e t t u siitä, että pre-polymerin seokseen tuleva makrodioli on polyetyleeniglykoli, jonka molekyylimassan keskimääräinen lukuarvo on välillä 300-6000.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen polyuretaani, t u n n e t t u siitä, että polyetyleeniglykolin molekyylimassan keskimääräinen lukuarvo on välillä 600-4000.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen polyuretaani, t u n n e t t u siitä, että pre-polymerin seokseen tuleva di-isosyanaatti valitaan ryhmästä, johon kuuluvat heksametyleni-di-isosyanaatti, tolueeni-di-isosyanaatti, di(isosyanaattifenyyli)-metaani- ja isoforoni-di-isosyanaatti.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polyuretaani, t u n n e t t u siitä, että käytettävän di-isosyanaatin osuus on välillä 2-15 painoprosenttia laskettuna polyuretaanista.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen polyuretaani, t u n n e t t u siitä, että peruspolyesteri saadaan pääasiallisesti tereftaalihaposta (tai sen diestereistä) ja ainakin yhdestä kevyestä, tyydytetystä diolista, joka valitaan ryhmästä, johon

kuuluvat etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli ja korkeammat homologit, joiden molekyylipainossa on pienempi tai yhtä suuri kuin 300, butaanidioli-1,4 ja propaanidioli-1,2.

Vaaf. 1 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen polyuretaani, tunnetaan siitä, että peruspolymeeri saadaan pääasiallisesti tereftaalihapon tai jonkin sen diesterin ja adipiinihapon tai jonkin sen diesterin seoksesta.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen polyuretaani, tunnetaan siitä, että peruspolymeerin valmistuksen aikana lisätään sulfoisofthaalihappoa tai sen dimetyyliesteriä jonkin alkalisuolan muodossa ja kaksiarvoisen sulfonihapon moolimäärän suhde polyesteriseokseen tulevien kaksiarvoisten happojen kokonaismoolimäärään on pienempi tai yhtä suuri kuin 15 %.

10. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisten polyuretaanien käyttäminen lian uudelleenkiinnittymistä ehkäisevänä, likaa irrottavana tai antistaattisena aineena synteettisille kuiduille.

Vaaf. 1 11. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisten polyuretaanien käyttäminen lian uudelleenkiinnittymistä ehkäisevänä, likaa irrottavana ja antistaattisena aineena, kun niitä on lisätty pesuaineseoksiin, jotka on tarkoitettu tekstiiliartikkelien pesemiseen.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen käyttäminen, tunnetaan siitä, että polyuretaanin osuus pesuaineseosten painosta on välillä 0,1-5 %.

13. Patenttivaatimusten 11 tai 12 mukainen käyttäminen, tunnetaan siitä, että polyuretaaneja lisätään seoksiin granuloiden muodossa, jotka sisältävät 40-70 paino-osaa mineraalitäyteainetta 60-30 paino-osaa kohti polyuretaania.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen käyttäminen, tunnetaan siitä, että tämä täyteaine on piidioksidia.

Patentkrav.

1. Linjär hydrofil polyuretan med en relativ viskositet över eller lika med 2, k ä n n e t e c k n a d av att den erhållits ur reaktion av
 - 10 - 70 viktprocent av en baspolyester, väsentligen erhållen ur tereftalsyra eller en av dess diestrar, vars hydroxyltal är lägre än 120 mg KOH/g och vars syratal är lägre eller lika med 3 mg KOH/g, med
 - 90-30 viktprocent av en förpolymer med isocyanatgrupper som ändgrupp, erhållen medelst reaktion av minst en ickejonisk hydrofil makrodiol med minst ett diisocyanat, varvid det molära förhållandet NCO/OH innefattas i intervallet 0,8 - 1,2.
2. Polyuretan enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att polyesterens medelmolekylvikt innefattas i intervallet 1000 - 4000.
3. Polyuretan enligt krav 1 - 2, k ä n n e t e c k n a d av att den makrodiol som ingår i förpolymerens komposition är en polyetylen-glykol med en medelmolekylvikt innefattad i intervallet 300 - 6000.
4. Polyuretan enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a d av att medelmolekylvikten hos polyetylen-glykolen innefattas i intervallet 600-4000.
5. Polyuretan enligt krav 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d av att det diisocyanat som ingår i förpolymerens komposition väljes ur den grupp som består av hexametylendiisocyanat, toluen-diisocyanat, di(isocyanatofenyl)metan och isoforon-diisocyanat.
6. Polyuretan enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a d av att andelen använd diisocyanat innefattas i intervallet 2-15 viktprocent räknat på polyuretanen.
7. Polyuretan enligt krav 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d av att baspolyestern erhålles väsentligen ur tereftalsyra eller ur dess diestrar, samt ur minst en lågmolekylär mättad diol vald ur gruppen bestående av etylenglykol, dietylenglykol och dess högre homologer med molekylvikter under eller lika med 300, butandiol-1,4 och propandiol-1,2,3.

8. Polyuretan enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a d av att baspolyestern erhålles väsentligen ur en blandning av tereftalsyra eller en av dess diestrar, och adipinsyra eller en av dess diestrar.
9. Polyuretan enligt krav 7 - 8, k ä n n e t e c k n a d av att under framställningen av baspolyestern införes sulfoisoftalsyra eller dess metyldiester, i form av ett av dess alkalimetallsalter, varvid disulfonsyrans molära förhållande räknat på den totala molära mängden av disyror i polyesterkompositionen är lägre eller lika med 15 %.
10. Användning av polyuretaner enligt något av föregående krav, som antiåterutfällningsmedel, antismutsmedel och antistatiskt medel, på syntetiska fibrer.
11. Användning av polyuretaner enligt något av föregående krav som antiåterutfällningsmedel, antismutsmedel och antistatiska medel införda i tvättmedelskompositioner avsedda för tvätt av textilartiklar.
12. Användning enligt krav 11, k ä n n e t e c k n a d av att viktsandelen polyuretan i tvättmedelskompositionerna innefattas i intervallen 0,1 - 5 %.
13. Användning enligt krav 11-12, k ä n n e t e c k n a d av att polyuretanerna införes i form av granuler innehållande 40 - 70 viktsdelar av ett mineraliskt fyllmedel för 60 - 30 viktsdelar polyuretan.
14. Användning enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a d av att fyllmedlet är kiseldioxid.