

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 972670 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 972670

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H 17/08
C08L 97/02
C08G 18/70

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 11.12.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 19.06.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 19.06.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 11.12.1995 PCT/EP1995/004868
Internationell ansökan - International
application

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

23.12.1994 DE 4446334

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Jansen, Bernhard, Germany, SAKSA, (DE)

2 • König, Joachim, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Thiele, Bernd, Germany, SAKSA, (DE)

4 • Reiners, Jürgen, Germany, SAKSA, (DE)

5 • Meyer, Rolf-Volker, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Uudelleenkeittokelpoisia selluloosapitoisia materiaaleja

På nytt uppslutbara cellulosahaltiga material

Uudelleenkeittokelpoisia selluloosapitoisia materiaaleja

Keksintö koskee uudelleenkeittokelpoisia selluloosapitoisia, valinnaisesti puupitoisia materiaaleja, jotka valmistetaan käyttämällä veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja.

Julkaisussa EP-A 0 074 544 selitetään vesidispersioita, jotka koostuvat 1. lujitetusta hartsiliimasta ja 2. hydrofobisesta keteenidimeeristä tai hydrofobisista isosyanaateista, joissa on vähintään 12 C-atomia. Nämä dispersiot saadaan käyttämällä lisäksi kationista dispergointiainetta.

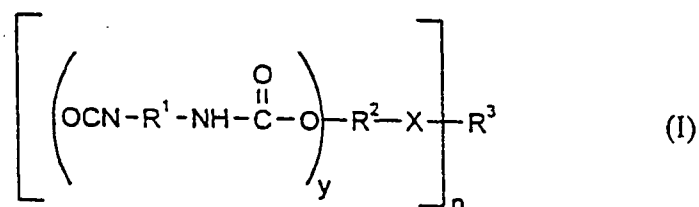
Samoin tunnetaan julkaisusta DE-A 4 211 480 menetelmä, joka on yksinomaan tarkoitettu paperin märkälujittamiseen veteen dispergoituvien polyisosyanaattiseosten avulla, jotka sisältävät 2 - 20 paino-% polyeetteriketjuiksi järjestäytyneitä eteenioksidiyksikköjä, jolloin nämä ketjut sisältävät statistisena keskiarvona 5 - 70 eteenioksidiyksikköä.

Julkaisussa EP-A 0 582 166 selitetään polyisosyanaattien käyttö, jotka sisältävät tert-aminoryhmiä ja/tai ammoniumryhmiä ja (seoksesta laskettuna) 0 - 30 paino-% eteenioksidiyksikköjä polyeetteriketjujen muodossa pyrki- myksenä valmistaa kuivalujitettuja ja märkälujitettuja ja/tai liimattuja selluloosapitoisia materiaaleja.

Kaikille papereille, jotka on valmistettu sellaisinaan tai pinnoitettu polyisosyanaattien avulla, on yhteistä, että niiden uudelleenkeitto on käsittelyn voimakkuudesta riippuen hankalaa tai täysin mahdotonta. Paperin märkälujittamisen tarkoituksenahan on aikaansaada läpimäärässä paperissa mekaaninen lujuus. Tästä syystä ei yleensä ole mahdollista keittää uudelleen vedessä tai laimeissa alkalivesiliuoksissa. Toisaalta on järkevää ja välttämätöntä palauttaa valmistukseen paperin, kartongin ja pahvin tuotannossa syntyvä hylky (esim. reunakaistaleet, muut

leikkuutähteet ja virhepanostukset). Niinpä on olemassa
tarve saada käyttöön veteen dispergoituva polyisosyanaatti,
joka aikaansaa sekä märkälujisuuden että kuivalujisuuden
ja toimii liimanakin ja joka samalla mahdollistaa sellu-
loosapitoisen ja valinnaisesti puupitoisen materiaalin
uudelleenkeittokelpoisuuden paperinvalmistusolosuhteissa.

Keksinnön kohteena ovat selluloosapitoiset, valin-
naisesti puupitoiset materiaalit, jotka on saatu käyttä-
mällä veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja, jotka voi-
daan vuorostaan valmistaa seuraavien lähtökomponenttien
reaktion avulla: a) muunnetut polyisosyanaatit, joilla on
kaava (I)



jossa R^1 on alifaattinen, 2 - 18 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde; sykloalifaattinen, 4 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde; aromaattinen, 6 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde tai aralifaattinen, 8 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde,

R^2 on valinnaisesti kaksoissidoksia sisältävä alifaattinen, 10 - 35 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde,

R^3 on vähintään kaksiarvoinen hiilivetytähde, joka voi valinnaisesti myös olla heterosyklinen laskettaessa mukaan ryhmän X esterihappi ja amidityppi,

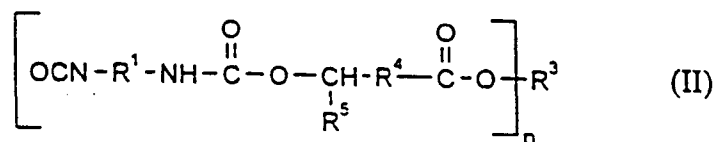
X on -O-C(=O)- ja/tai -C(=O)-O- ja/tai -NR-C(=O)- ja/tai -C(=O)-NR- , jolloin $\text{R} = \text{H}$ tai C_{1-4} -alkyyli tai osana rengasrakenteessa, n on luku ≥ 2 ja y on luku ≥ 1 ,

b) muuntamattomat polyisosyanaatit,

c) valinnaisesti esteriryhmiä sisältävät polyeteenioksidipolyeetterialkoholit,

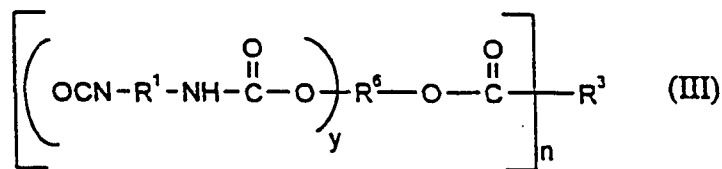
d) valinnaisesti sykloalifaattisia ja/tai alifaattisia, valinnaisesti eetteri-, ester- tai amidiryhmiä sisältävät amiinit, joissa on vähintään yksi isosyanaatin kanssa reagoiva funktionaalinen ryhmä ja jotka sisältävät vähintään yhden tertiaarisen aminoryhmän ja/tai ammoniumryhmän.

Keksinnön kohteena ovat edullisesti selluloosapitoiset, valinnaisesti puupitoiset materiaalit, jotka saadaan käyttämällä veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja, jotka valmistetaan puolestaan käyttämällä muunnettuja polyisosyanaatteja, joilla on kaava (II)

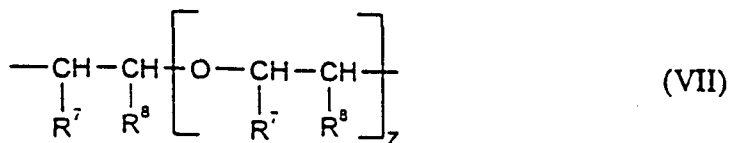


jossa R^1 ja R^3 merkitsevät kuten yllä,
 R^4 on alifaattinen, 1 - 18 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde, joka valinnaisesti sisältää vähintään yhden kaksoissidoksen,
 R^5 on alifaattinen, 1 - 18 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde tai vety ja n merkitsee kuten yllä.

Toisena edullisena suoritusmuotona ovat selluloosapitoiset, valinnaisesti puupitoiset materiaalit, jotka saadaan käyttämällä veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja, jotka valmistetaan puolestaan käyttämällä muunnettuja polyisosyanaatteja, joilla on kaava (III)



jossa R^1 ja R^3 merkitsevät kuten yllä,
 R^6 on alifaattinen, 2 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde ja/tai tähde, jolla on kaava (VII)



- 5 jossa R^7 ja R^8 ovat metyyli tai vety siten, että toinen näistä tähteistä on aina vety, ja z on luku 1 - 5, n on luku ≥ 2 ja y on luku ≥ 1 .

Keksinnön kohteena on lisäksi menetelmä veteen dispergoituvien polyisosyanaattien valmistamiseksi, tunnettu
10 siitä, että annetaan halutussa järjestyksessä reagoida keskenään:

- a) muunnettuja polyisosyanaatteja, joilla on kaava (I),
- b) muuntamattomia polyisosyanaattetja,
- 15 c) valinnaisesti esteriryhmiä sisältäviä polyeteenioksidipolyeetterialkoholeja,
- d) valinnaisesti sykloalifaattisia ja/tai alifaattisia, valinnaisesti eetteri-, esteritai amidiryhmiä sisältäviä amiineja, joissa on vähintään yksi isosyanaatin kanssa reagoiva funktionaalinen ryhmä ja jotka sisältävät
20 vähintään yhden tertiäärin aminoryhmän ja/tai ammoniumryhmän.

Menetelmän edullisissa suoritusmuodoissa käytetään lähtöaineina kaavojen (II) ja (III) mukaisia muunnettuja
25 polyisosyanaatteja.

Keksinnön kohteena ovat myös itse muunnetut kaavojen (II) ja (III) mukaiset polyisosyanaatit.

Sanonnalla "veteen dispergoituva" tarkoitetaan keksinnön mukaisten polyisosyanaattien yhteydessä sitä, että
30 kyseessä ovat polyisosyanaatit, joista saadaan vedessä hienojakoisia dispersioita siten, että konsentraatio on 70 paino-%:iin saakka, edullisesti 50 paino-%:iin saakka, ja hiukkaskoko on alle 500 nm.

Keksinnön mukaiset veteen dispergoituvat polyisosyanaatit voidaan valmistaa seuraavasti:
35

a) Kaavan (I) mukaiset muunnetut polyisosyanaatit ovat reaktiotuotteita, jotka muodostuvat di-isosyanaateista $\text{OCN-R}^1\text{-NCO}$ ja polyhydroksyyliyhdisteistä, joilla on kaava (IV)



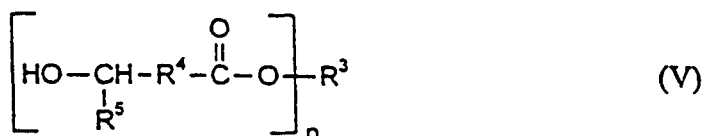
jossa R^1 , R^2 , R^3 , X , Y ja n merkitsevät kuten yllä (vähemmän

10 edullinen on kuitenkin $\text{X} = -\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NR}-$ ja/tai $-\text{NR}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$).

Erityisen edullisia ovat alifaattiset, sykloalifaattiset, aralifaattiset ja aromaattiset di-isosyanaatit, esim. 1,4-di-isosyanatobutaani, 1,6-di-isosyanatoheksaani, 1,5-di-isosyanato-2,2-dimetyylipentaani, 2,2',4''- tai 15 2,4'',4''-trimetyyli-1,6-di-isosyanatoheksaani, 1,3- ja 1,4-diisiosyanatosykloheksaani, 1-isosyanato-3,3,5-trimetyyli-5-isosyanatometyylisykloheksaani, 1-isosyanato-1-metyyli-4-isosyanatometyylisykloheksaani, 4,4'-di-isosyanatoheksyylimetaani, 2,2'-, 2,4'- ja 4,4'-di-isosyanatodifenyylimetaani, 2,4- ja 2,6-di-isosyanatotolueeni ja 1,5-diisoayanatonaftaleeni sekä näiden di-isosyanaattien halutunlaiset seokset.

Kaavan (IV) mukaiset polyhydroksyyliyhdisteet voivat olla

25 α) kaavan (II) esittämällä tavalla reaktiotuote, joka muodostuu polyalkoholista ja hydroksyylifunktionaalista rasvahaposta, jolla on kaava (V)

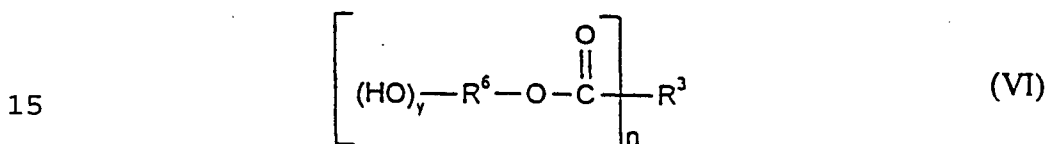


30 jossa R^3 , R^4 , R^5 ja n merkitsevät kuten yllä. Polyalkoholeina tulevat kysymykseen moniarvoiset alkoholit, kuten eteeniglykoli, propeeniglykoli, dieteeniglykoli, trieteenigly-

koli, glyseroli, trimetylolipropaani, pentaerytritoli, sorbitoli, mannitoli tai ruokosokeri.

Hydroksyylifunktionaalisina rasvahappoina tulevat kysymykseen luonnonaineet, kuten risinolihapo sekä tyydyttymättömien rasvahappojen hydratoitutuotteet, jotka on selitetty teoksessa P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, 1954, s. 204 keskellä, jotka lisäksi voivat sisältää kaksoissidoksia (vrt. R⁴:n määritelmä).

β) kaavan (III) esittämällä tavalla reaktiotuote, joka muodostuu polykarboksyylihaposta ja polyolista, jolla on kaava (VI)



jossa R³, R⁶, y ja n merkitsevät kuten yllä.

Polykarboksyylihappoina tulevat kysymykseen karboksyylihapot, joissa on kaksi tai useampia karboksyylifunktioita, esim. malonihappo, oksaalihappo, meripihkahappo, glutaarihappo, adipiinihappo, korkkihappo, atselaiinihappo, sebasiinihappo, didekaanidihappo, fumaarihappo, maleiinihappo, itakonihappo, 1,2,3,4-butaanitetrakarboksyylihappo, dimeerirasvahappo ja trimeerirasvahappo, jotka on selitetty teoksessa "the Dimer Acids", toim. Edward C. Leonard, Humko Sheffield Chemical, 1975, heksahydroftaalihappo, kamferihappo, hethappo (1,4,5,6,7,7-heksaklooribisyklo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarboksyylihappo), ftaalihappo ja näiden isomeerit, trimesiinihappo, pyromellitiiinihappo, syklopentaanitetrakarboksyylihappo ja 1,4,5,8-naftaleenitetrakarboksyylihappo.

Polyolien esimerkkeinä mainittakoon trieteeniglykoli, dipropeeniglykoli, eteeniglykoli, propeeniglykoli, butaanidioli-1,4, heksaanidlioli-1,4, dieteeniglykoli, neopentyyliglykoli, mutta myös polyeteeniglykoli sekä poly-

propeeniglykoli, 1,3-propaanidioli, 1,5-pentaanidioli, 2,3-butaanidioli 2,5-heksaanidioli, 3-metyyli-1,5-pentaanidioli, butyleenidioli-1,4, 2-metyyli-2-propyyli-1,3-propaanidioli, 2-etyyli-1,3-heksaanidioli, 2,5-dimetyyli-2,5-heksaanidioli, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidioli, 1,12-oktadekaanidioli, 2-butiinidioli sekä kaikki muut kohdassa α) mainitut polyolit.

Kaavan (IV) mukaiset polyhydroksyyliyhdisteet saadaan sinänsä tunnettuun tapaan esteröimällä yllä mainituista lähtöyhdisteistä. Reaktio di-isosyanaatin kanssa kaavojen II ja III mukaisiksi muunnetuiksi polyisosyanaateiksi tapahtuu samoin sinänsä tunnettuun tapaan.

b) Käyttökelpoisia muuntamattomia polyisosyanaatteja ovat alifaattiset, sykloalifaattiset, aralifaattiset tai aromaattiset isosyanaatit, joiden NCO-funktionaalisuus on 1,8 - 4,2. Käytetään edullisesti polyisosyanaatteja, joilla on uretdioni- ja/tai isosyanuraatti- ja/tai allofaanaatti- ja/tai biureetti- ja/tai oksadiatsiinirakenne ja jotka saadaan tavalliseen tapaan alifaattisista, sykloalifaattisista, aralifaattisista tai aromaattisista di-isosyanaateista.

Tällöin on edullisesti ja olennaisesti kyse trimeerisestä 1,6-di-isosyanatoheksaanista tai 1-isosyanato-3,3,5-trimetyyli-5-isosyanatometyylisykloheksaanista ja vastaavista korkeammista homologeista muodostuvista, isosyanuraattiryhmiä ja valinnaisesti uretdioniryhmiä sisältävistä polyisosyanaattiseoksista, joiden NCO-pitoisuus on 19 - 24 paino-%.

Erityisen edullisia ovat vastaavat, uretdioniryhmiä lähes täysin sisältämättömät, isosyanuraattiryhmiä sisältävät, mainitun CN0-pitoisuuden omaavat polyisosyanaatit, jotka saadaan sinänsä tunnettuun tapaan trimeroimalla katalyyttisesti 1,6-di-isosyanatoheksaani tai 1-isosyanato-3,3,5-trimetyyli-5-isosyanatometyylisykloheksaani, jolloin muodostuu isosyanuraattia, ja joiden (keskimääräinen) NCO-

funktionaalisuus on edullisesti 3,2 - 4,2. Edullisia ovat myös olennaisesti biureettiryhmiä sisältävät, trimeeriset polyisosyanaatit, jotka saadaan 1,6-di-isosyanatoheksaanin reagoiessa tunnettuun tapaan veden ylimäärän kanssa ja joiden NCO-pitoisuus on 19 - 24 paino-%.

c) Valinnaisesti esteriryhmiä sisältävät polyalkeenioksidipolyeetterialkoholit ovat yksi- tai moniarvoisia, statistisena keskiarvona 5 - 70, edullisesti 6 - 60 eteenioksidiyksikköä per molekyyli sisältäviä polyalkeenioksidipolyeetterialkoholeja, jotka saadaan sinänsä tunnettuun tapaan esim. alkoksyloimalla sopivia käynnistemolekyylejä.

Näiden polyalkeenioksidipolyeetterialkoholien valmistamiseksi voidaan käynnistemolekyyleinä käyttää halutunlaisia yksi- tai moniarvoisia alkoholeja, joiden moolimassa-alue on 32 - 150 g/mol, esim. EP-hakemusjulkaisusta 0 206 059 tunnettuja. Edullisia käynnistemolekyylejä ovat monofunktionaaliset alifaattiset, 1 - 4 hiiliatomia sisältävät alkoholit. Erityisen edullisesti käytetään metanolia tai eteeniglykolimonometyylietteriä. Alkoksylointireaktiossa sopivia alkeenioksideja ovat erityisesti eteenioksidi ja propeenioksidi, joita voidaan käyttää alkoksylointireaktiossa halutussa järjestyksessä tai myös seoksina.

Yllä mainittujen polyalkeenioksidipolyeetterialkoholien kohdalla on kyse joko puhtaista polyeteenioksidipolyeettereistä tai polyalkeenioksidipolyeetteriseoksista, jotka muodostuvat ainakin yhdestä polyeetterisekvenssistä, jossa on vähintään 5, yleensä 5 - 70, edullisesti 7 - 60 ja erityisen edullisesti 7 - 20, eteenioksidiyksikköä, ja joiden alkeenioksidiyksiköt muodostuvat vähintään 60 mooli-%:sta, edullisesti vähintään 70 mooli-%:sta, eteenioksidiyksikköjä. Tällaisia edullisia polyalkeenioksidipolyeetterialkoholeja ovat monofunktionaaliset, alifaattisella, 1 - 4 hiiliatomia sisältävällä alkoholilla käynnistetyt polyalkeenioksidipolyeetterit, joissa on statistisena keskiarvona 7 - 60 eteenioksidiyksikköä. Erityisen edulli-

sia polyalkeenioksidipolyeetterialkoholeja ovat puhtaat polyeteeniglykolimonometyylietterialkoholit, joissa on statistisena keskiarvona 7 - 20 eteenioksidiyksikköä.

Sopivia esteriryhmäpitoisia polyalkeenioksidipolyeettereitä ovat OH-päätteiset polyesterieetterit, jotka saadaan antamalla alifaattisten C_{2-8} -dikarboksyylihappojen tai niiden esterien tai happokloridien reagoida polyeetterien kanssa ryhmästä polyeteenioksidit, polypropeenioksidit tai niiden seokset tai sekapolyeetterit, jolloin polyeetterin OH-ekvivalenttia kohti käytetään 0,8 - 0,99 ekvivalenttia karboksyyliryhmiä tai niiden johdannaisia, ja joiden keskimääräinen moolimassa on alle 10 000 g/mol, edullisesti alle 3 000 g/mol ja joissa on hydroksyyli-pääteryhmiä.

d) Kohdassa d) mainittujen amiinien esimerkkeinä mainittakoon N,N'-dimetyylieteenidiamiini, N,N'-dimetyylipropeenidiamiini, dimetyyliaminohydroksietaani, dimetyyliaminohydroksipropaani, dietyyliaminohydroksietaani, dibutyliaminohydroksietaani, dietyyliaminoetoksihydroksietaani, (2-dietyyliaminoetoksi)etoksihydroksietaani, N,N'-trietyyli-N'-(omega-hydroksitetraetoksietyyli)propeenidiamiini, N-hydroksietyyli-morfoliini, N-hydroksietyyli-metyyli-piperatsiini, N-hydroksietyyli-piperidiini, N-hydroksietyyli-pyrrolidiini, 4-hydroksi-N-metyyli-piperidiini, 4-hydroksi-1-dimetyyliaminosykloheksaani, 1,3-bis(dimetyyliaminoetoksi)-2-hydroksipropaani, 1,3-bis(dimetyyliaminopropoksi)-2-hydroksipropaani sekä kaikki muut amiinit, jotka on esitetty esimerkkeinä julkaisussa EP-A 0 582 166, lisäksi myös kaikki muut aminofunktionaaliset ja valinnaisesti hydroksyylifunktionaaliset yhdisteet, jotka on mainittu samassa hakemusjulkaisussa (sivulta 10 ylhäällä sivulle 15, rivi 25).

Amiinien, joissa on useita isosyanaatin kanssa reagoivia funktioryhmiä, keskimääräinen moolimassa on yleensä alle 10 000 g/mol.

Erityisen edullisia ovat amiinit, joiden keskimääräinen moolimassa on alle 5 000 g/mol, erityisesti alle 3 000 g/mol.

5 Mutta on myös mahdollista käyttää protonoimalla ja/tai kvaternoimalla ammoniumryhmiä sisältäviä, isosyanaattien kanssa reagoivia yhdisteitä. Esimerkkeinä mainittakoon yhdisteet, jotka saadaan antamalla happojen tai alkylointiaineiden reagoida yllä kohdassa d) mainittujen amiinien kanssa ja joiden tertiaariset aminoryhmät ovat
10 täysin tai osaksi muuttuneet ammoniumryhmiksi.

Tässä reaktiossa sopivia happoja ovat esim. etikka-happo, muurahaishappo ja HCl ja alkylointiaineina tulevat kysymykseen esim. C₁₋₄-alkyylikloridit ja -bromidit sekä dialkyyli-sulfaattit, kuten dimetyylisulfaatti tai dietyyli-sulfaatti.
15 sulfaatti.

Veteen dispergoituvat polyisosyanaatit voidaan valmistaa antamalla halutussa järjestyksessä reagoida

a) muunnettuja polyisosyanaatteja, joilla on kaava (I),
20

b) muuntamattomia polyisosyanaatteja,

c) valinnaisesti esteriryhmiä sisältäviä polyalkeenioksidipolyeetterialkoholeja sekä valinnaisesti

d) sykloalifaattisia ja/tai alifaattisia, valinnaisesti eetteri-, esteritai amidiryhmiä sisältäviä amiineja, joissa on vähintään yksi isosyanaatin kanssa reagoiva funktionaalinen ryhmä ja jotka sisältävät vähintään yhden tertiaarisen aminoryhmän ja/tai ammoniumryhmän.
25

Jos amiinit d) sisältävät polyeetteriketjuja, voidaan niiden reaktiossa polyisosyanaattien kanssa saada myös suoraan veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja,
30 jolloin komponentin c) osuutta voidaan valinnaisesti pienentää. Muunnettuja polyisosyanaatteja a) ja muuntamattomia polyisosyanaatteja b) voidaan käyttää joko sellaisinaan tai seoksina tai myös yhdistelminä ulkoisten ionoituvien tai ionoitumattomien emulgointiaineiden kans-
35

sa. Tällaisia emulgointiaineita on selitetty esim. teok-
 sessa Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie",
 Thieme-Verlag, Stuttgart (1961), vol. XIV/1, osa 1, s.
 190 - 208, US-patenttijulkaisussa 3 428 592 ja julkaisussa
 5 EP-A 0 013 112. Emulgointiaineita käytetään määränä, joka
 aikaansaa dispergoitumisen.

Annettaessa ensin polyisosyanaattien a) ja b) ja
 polyalkeenioksidipolyeetterialkoholien c) reagoida sinänsä
 tunnettuun tapaan, ylläpidetään edullisesti NCO/OH-ekviva-
 10 lenttisuhte vähintään 2:1 (esim. yleensä 4:1 noin 1 000:
 1), jolloin saadaan polyeetterimuunnettuja polyisosyanaat-
 teja, joiden keskimääräinen NCO-funktionaalisuus on 1,8 -
 4,2, edullisesti 2,0 - 4,0, alifaattisesti tai sykloali-
 faattisesti sitoutuneiden isosyanaattiryhmien pitoisuus
 15 1,0 - 21,5 paino-% ja polyeetteriketjujen sisään liitetty-
 jen eteenioksidisyksikköjen (C_2H_4O :ksi laskettuna, moolimas-
 sa = 44 g/mol) pitoisuus 2 - 20 paino-%, jolloin polyeet-
 teriketjuissa on statistisena keskiarvona 5 - 70 eteenio-
 ksidisyksikköä.

20 Keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi ovat
 myös vastaavat ammoniumryhmiä sisältävät veteen dispergoi-
 tuvat polyisosyanaattiseokset sopivia, jotka saadaan pro-
 tonoimalla ja/tai kvaternoimalla veteen dispergoituvia
 polyisosyanaatteja. Kvaternoinnissa voidaan käyttää alky-
 25 lointiaineita, kuten dimetyylisulfaattia, dietyylisulfaat-
 tia tai C_{1-4} -alkyylihalogenideja ja -sulfonaatteja.

Lähtökomponenttien annetaan reagoida halutussa jär-
 jestyksessä kosteus poissulkien edullisesti ilman liuo-
 teita. Alkoholikomponentin määrän kasvaessa kasvaa myös
 30 lopputuotteen viskositeetti siten, että määrättyissä ta-
 pauksissa (kun viskositeetti kasvaa esim. yli 100 Pa.s)
 voidaan lisätä veteen, mutta on inertti polyisosya-liuo-
 tetta, joka sekoittuu veteen, mutta on inertti polyisosya-
 naatin suhteen.

Sopivia liuotteita ovat alkyylieetteriasetaatit, glykolidieetteri, tolueeni, karboksyylihappoesterit, asetonit, metyylietyyliketoni, tetrahydrofuraani ja dimetyyli-formamidi.

5 Reaktiota voidaan nopeuttaa sinänsä tunnetuilla katalyyteillä, kuten dibutyylitinadilauraatilla, tina(II)-oktoaatilla tai 1,4-diatsabisyklo[L2,2,2]oktaanilla määränä 10 - 1 000 ppm reaktiokomponenteista laskettuna. Reak-
tio toteutetaan lämpötilassa 130 °C:seen saakka, edullisesti 10 - 100 °C, erityisen edullisesti 20 - 80 °C. Reak-
tion kulkua voidaan seurata määrittämällä NCO-pitoisuus
10 titraamalla tai käyttämällä määrittämisessä IR-spektrin NCO-kaistaa aallonpituudella 2 260 - 2 275 cm⁻¹. Reaktio on
päättynyt, kun isosyanaattipitoisuus ylittää enintään 0,2
15 paino-%:lla täyden konversion arvon. Reaktioajat alle 24 tuntia ovat yleensä riittäviä. Liuotteeton synteesi on edullinen.

Veteen dispergoituvia polyisosyanaattiseoksia on teknisesti helppo käsitellä ja kosteus poissuljettuna ne
20 ovat kuukausia varastoinninkestäviä. Niitä käytetään edullisesti ilman orgaanisia liuotteita. Lisättäessä valinnaisesti happoja ja/tai lämpötiloissa 100 °C:seen saakka ne emulgoituvat erittäin helposti veteen. Vaikuttavan aineen
pitoisuus emulsiossa voi olla 70 paino-%:iin saakka. On
25 kuitenkin edullista valmistaa emulsioita, joissa vaikuttavan aineen pitoisuus on 1 - 50 paino-% ja jotka voidaan valinnaisesti laimentaa edelleen ennen annostelukoh-
taa. Emulgoinnissa voidaan käyttää tekniikassa tavanomaisesti
käytettyjä sekoituslaitteita (sekoittimia, roottori/staat-
30 toriperiaatteella toimivia sekoituslaitteita ja esim. suurpaine-emulgointikoneita).

Edulliset polyisosyanaatit ovat itse-emulgoituvia eli ne voidaan vesifaasiin lisäämisen jälkeen emulgoida helposti myös ilman suurien leikkausvoimien käyttöä.
35 Staattinen sekoituslaite on yleensä riittävä. Saaduilla

emulsioilla on määrätty käyttöaika, joka riippuu keksinnön mukaisesti käytettävien polyisosyanaattien rakenteesta, erityisesti niiden emäksisten N-atomien pitoisuudesta. Tällaisen vesiemulsion käyttöaika on yleensä 24 tuntiin saakka. Käyttöajalla tarkoitetaan aikaa, jona saavutetaan optimaalinen kuiva- ja märkälujuus.

Vesifaasiin sekoittamisen helpottamiseksi voi olla sopivaa käyttää veteen dispergoituvaa polyisosyanaattiseosta liuotettuna isosyanaattiryhmien suhteen inertissä liuotteessa. Sopivia liuotteita ovat esim. etikkahappo-etyyliesteri, eteeniglykolidiasetaatti, propeeniglykolidiasetaatti, 2-butanoni, 1-metoksipropyyli-2-asetaatti, tolueni tai niiden seokset. Liuotteen osuuden polyisosyanaattiliuoksessa on oltava enintään 80 paino-%, edullisesti enintään 50 paino-%. Mutta erityisen edullista on kuitenkin liuotteettomien, veteen dispergoituvien polyisosyanaattien käyttö. Keksinön mukaisessa menetelmässä sopivia selluloospitoisia materiaaleja ovat esim. paperi tai paperin kaltaiset materiaalit, kuten pahvi ja kartonki. Märkälujaksi ja kuivalujaksi tekemisessä edullisten polyisosyanaattiseosten NCO-funktionaalisuus on yli 2.

Kuiva- ja märkälujituksessa voidaan veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja käyttää sellaisinaan, jolloin ne lisätään suoraan kuituraaka-aineiden selluloospitoiseen dispersioon. Tällöin polyisosyanaattiseos emulgoidaan 20 - 80 °C:ssa veteen ja näin saatu emulsio lisätään kuituraaka-ainesuspensioon tai dispergoidaan suoraan kuitususpensioon. Vettä poistamalla tästä suspensiosta muodostuu paperi, joka kuivataan lopuksi. Polyisosyanaattiseoksen emulgoinnissa käytetään sopivasti 1 - 4-kertaista määrää vettä. Voidaan myös käyttää suurempia määriä vettä. Pinnan käsittelemiseksi käsitellään valmista raakapaperia polyisosyanaattiseoksen vesiemulsiolla ja kuivataan lopuksi. On mahdollista käyttää liimapuristinta. Tällöin veteen

emulgoitu polyisosyanaattiseos levittyy valmiille paperirainalle.

5 Kuiva- ja märkälujavaikutus saavutetaan heti kuivumisen jälkeen. Pinnan käsittelyssä saavutettu märkälujavaikutus ylittää olennaisesti lujuuden, joka on voitu saavuttaa samalla vaikuttavan aineen annostuksella tähän saakka tunnetuilla märkälujitusaineilla.

10 Erityisen edullista on annostella polyisosyanaattien vesiemulsio 60 minuutissa, edullisesti 15 minuutissa kuituihin. Jotta saavutettaisiin optimaalinen märkälujuus käyttöolosuhteissa, on erityisen suositeltavaa annostella polyisosyanaatti esim. välittömästi ennen sulpun saapumista paperikoneeseen. Testausta varten valmistetaan yleensä laboratoriossa paperiarkkeja, joiden neliömassa on 50 -
15 100 g/m².

Keksinnön mukaisesti käytettävien polyisosyanaattiseosten NCO-ryhmät hydrolysoituvat hitaasti vedessä, jolloin kehittyy CO₂:ta, vastaaviksi amiineiksi, jotka reagoivat osittain jäljellä olevien NCO-ryhmien kanssa urearyhmiksi. Edullisesti ei kuitenkaan muodostuu sakkaa.

25 Tuotteet voidaan keksinnön mukaisesti annostella sellaisinaan kiintoaineeseen pH-alueella 4 - 10, edullisesti 5,5 - 9. Käyttö tapahtuu erityisen edullisesti neutraalilla pH-alueella (pH 6 - 7,5). Tällä pH-alueella osa tertiaarisista aminoryhmistä on protonoituneessa muodossa. On myös mahdollista dispergoida happolisäyksen kera. Voidaan aikaansaada pH-arvosta riippumaton kationinen varaus käyttämällä polyisosyanaatteja, joihin on kvaternoimalla synnytetty tertiaarisia aminoryhmiä. Useimpia käyttötar-
30 koituksia varten kvaternointi ei kuitenkaan ole tarpeen.

Keksinnön mukaisesti käytettävän veteen dispergoituvan polyisosyanaatin käyttömäärät riippuvat halutusta vaikutuksesta. Riittäviä ovat yleensä käyttömäärät 0,001 - 50 paino-%, edullisesti 0,1 - 10 paino-%, erityisen edul-
35 lisesti 0,1 - 2,0 paino-% vaikuttavaa ainetta kuivasta

kuituraaka-aineesta laskettuna. Tämän kuituraaka-aineesta lasketun vaikuttavan aineen annostus vastaa tunnettujen polyamidiamiini/epikloorihydriinityypisten märkälujitus-aineiden annostusta.

5 Keksinnön mukaisesti käytettävillä polyisosyanaateilla saadaan käyttövalmiita papereita, joiden märkälujuus on hyvä heti valmistuksen jälkeen. Märkälujuutta voidaan parantaa valmiin paperin varastoinnin ja/tai jälkikondensoinnin avulla. Yleisesti ottaen voidaan jo heti
10 valmistuksen jälkeen saavuttaa parempi märkälujuus kuin perinteisillä märkälujitusaineilla. Verrattuna perinteisiin kuivalujitusaineisiin on myös kuivalujuus parantunut.

 Keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan paperiteollisuudessa tavanomaisissa käyttölämpötiloissa. Käytettävyyssä riippuu tällöin lämpötilasta. Lämpötila-alueella 15 20 - 25 °C käytettävyyssä on suhteellisen pitkä. Vesiemulsion kuusituntisen varastoinnin jälkeen märkälujittava vaikutus on vielä noin 70 % emulsion välittömän käytön arvosta. Korkeammissa lämpötiloissa, esim. 50 °C:ssa,
20 on suositeltavaa käyttää emulsiota kuudessa tunnissa. Mutta maksimaalinen märkälujittava vaikutus ei yllättäen riipu juuri lainkaan kosketusajasta selluloosan kanssa. Paperilla, joista valmistettiin paperimassaa välittömästi ja kaksituntisen kosketusajan jälkeen veteen dispergoituvan
25 polyisosyanaatin lisäämisen jälkeen, oli kulloinkin sama märkälujuus. Lähtökomponenttien sopivalla valinnalla voidaan paperin lujuutta säädellä halutulla tavalla. Keksinnön mukainen menetelmä ei vain sovi kuivalujien ja vedenkestävien paperien valmistukseen, vaan myös öljyn- ja ben-
30 siininkestävien paperien valmistukseen.

 Veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja voidaan käyttää yhdistelmänä muiden kationisten apuaineiden, kuten retentioaineiden, kiinnitysapuaineiden, kuivausapuaineiden ja märkälujitusaineiden, kanssa. Täyteaineiden kiinnittymistä
35 voidaan parantaa edelleen erityisesti lisäämällä

kaupallisia, kationisten polykondensaattien ja polymeerien
 tyypisiä retentioaineita, kuten polyamideja, polyeteeni-
 imiinejä, polyamidiamiineja ja polyakryyliamideja, sekä
 kaksoissysteemejä, jotka muodostuvat kationisista tai ka-
 5 tionisista ja anionisista ja valinnaisesti hiukkasmuotoi-
 sista komponenteista, kuten piihapposoleista jne.

Tällä on merkitystä erityisesti ajatellen käyttöä
 laminaattipaperialalla. Keksinnön mukaisesti edullisia
 retentioaineita ovat kationiset polykondensaatit, jotka
 10 muodostuvat polyamiineista, edullisesti N-metyyli-bis(3-
 aminopropyyli)amiinista, ja alkeenidihalogenideista, edul-
 lisesti dikloorietaanista. On kuitenkin korostettava, että
 haluttu märkälujitusvaikutus voidaan myös saavuttaa ilman
 erityisiä kiinnitysapuaineita.

15 Paperin lujuutta voidaan parantaa polysakkaridien,
 kuten hydroksietyyliselluloosan, karboksimeetyyliselluloo-
 san, tärkkelyksen, galaktomannaanien, tai niiden kationis-
 ten johdannaisten yhdistelmillä.

Keksinnön mukaisesti käytettäviä polyisosyanaatti-
 20 seoksia voidaan tietenkin käyttää valinnaisesti yhdessä
 yllä mainittujen kationisten apuaineiden kanssa eli saman-
 aikaisesti tai peräkkäin. Koska monet apuaineet sisältävät
 kuitenkin orgaanisesti sitoutunutta halogeenia, on yhdis-
 telmä AOX:ää sisältämättömien ja/tai niukasti AOX:ää si-
 25 sältävien apuaineiden kanssa erityisen edullinen, koska
 ensisijaisena tavoitteena on klooriton paperinvalmistus.

Kaikki keksinnön mukaisesti veteen dispergoituvien
 polyisosyanaattien avulla valmistetut selluloosapitoiset,
 valinnaisesti puupitoiset materiaalit, kuten paperi, pahvi
 30 ja kartonki, ovat uudelleenkeittokelpoisia.

Tällainen uudelleenkeitto, jossa pyritään kuituraa-
 ka-aineiden uusiokäyttöön, voidaan toteuttaa eri tavoin:

a) Käsittelemällä alkaleilla tai hapoilla, edulli-
 sesti alkaleilla, lievästi kohotetussa lämpötilassa 35 -

120 °C, edullisesti 40 - 110 °C, valinnaisesti käyttämällä lisäksi hapettimia, kuten H_2O_2 tai $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

b) Käsittelemällä otsonilla neutraalissa ympäristössä.

5 c) Käsittelemällä esteriryhmiä pilkkovilla entsyymeillä.

d) Käsittelemällä esteriryhmiä pilkkovilla mikroorganismeilla.

10 Märkälujalla, selluloosapitoisella materiaalilla nämä sinänsä tunnetut menetelmät vähentävät märkälujuutta ja mahdollistavat kuituraaka-aineiden uusiokäytön kuiduttamalla selluloospitoiset materiaalit.

Reaktiot a) - d) tapahtuvat tavallisesti hyvin nopeasti, joskaan yleispäteviä raktioaikoja ei voida ilmoittaa, koska ne riippuvat suuresti märkälujitusasteesta ja
15 esim. uudelleenkeitettävien selluloosapitoisten materiaalien neliömassasta. Lisäksi on mahdollista valmistaa kaa-vojen (II) ja (III) mukaisten, veteen dispergoituvien polyisosyanaattien avulla, joko sellaisinaan tai vesisuspension, kemiallisesti tai biologisesti hajoavia päällystys-
20 aineita, liimoja, sideaineita tai muoveja.

Suorituseseimerkit

1. Muunnettujen polyisosyanaattien valmistus

1.1 Muunnettu polyisosyanaatti 1

25 Sekoitetaan 80 °C:ssa 200 g puhdistettua risiiniöljyä ($n_{\text{OH}} = 0,579 \text{ mol}$) ja 389 g heksametyleenidi-isosyanaattia ($n_{\text{NCO}} = 4,632 \text{ mol}$), kunnes isosyanaattipitoisuus on pienentynyt 28,3 %:iin. Isosyanaatin ylimäärä poistetaan sitten kiertohaihduuttimessa; isosyanaattipitoisuus on
30 7,9 % (teoreettinen arvo 8,18 %), viskositeetti on 4 533 mPa.s.

1.2 Muunnettu polyisosyanaatti 2

Sekoitetaan 80 °C:ssa 100 g adipiinihaposta ja 2 moolista dieteeniglykolia ($\text{OH-luku} = 347$) muodostuvaa
35 esteröintituotetta ja 390,7 g isofooronidi-isosyanaattia

(nCO 3,52 mol), kunnes isosyanaattipitoisuus on 26,3 %. Isosyanaatin ylimäärä poistetaan sitten kiertohaihduttimessa. Saadaan 232,2 g jäännöstä; isosyanaattipitoisuus on 9,5 %, tuote on juoksevaa vain kohotetussa lämpötilassa.

5 2. Veteen dispergoituvien polyisosyanaattien valmistus

2.1 Veteen dispergoituva polyisosyanaatti 1

Sekoitetaan lämmittäen 20 g muunnettua polyisosyanaattia 2 ja 45 g trimeroimalla osa 1,6-di-isosyanatoheksaanin isosyanaattiryhmistä valmistettua isosyanaattiryhmiä sisältävää polyisosyanaattia, joka muodostuu olennaisesti tris(6-isosyanatoheksyyli)isosyanuraatista ja sen korkeammista homologeista, ja jonka NCO-pitoisuus on 20,5 %, vapaan 1,6-di-isosyanatoheksaanin pitoisuus alle 0,3 % ja viskositeetti 1 000 mPa.s (25 °C), ja annetaan reagoita sekoittaen 60 °C:ssa 35 g:n kanssa 2-(2-metoksietoksi)etanolilla käynnistettyä, eteenioksidiin pohjautuvaa polyeetteriä, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 350 g/mol ja hydroksyylliluku 160 mg KOH/g. Isosyanaattipitoisuus oli 7,1 %, viskosteetti 3 515 mPa.s (25 C).

2.2 Veteen dispergoit-uva polyisosyanaatti 2

Sekoitetaan 24,7 g muunnettua polyisosyanaattia 1 ja 49,5 g kohdassa 2.1 kuvatulla tavalla 1,6-di-isosyanatoheksaania trimeroimalla valmistettua polyisosyanaattia ja annetaan reagoita 24,8 g:n kanssa 2-(2-metoksietoksi)etanolilla kohdassa 2.1 kuvatulla tavalla käynnistettyä polyeetteriä ja 1 g:n kanssa dimetyylietanoliamiinia. Isosyanaattipitoisuus oli 8,5 %, viskositeetti 2 733 mPa.s (25 °C).

30 2.3 Veteen dispergoituva polyisosyanaatti 3

Sekoitetaan 37,1 g muunnettua polyisosyanaattia (1) ja 37,1 g kohdassa 2.1 kuvatulla tavalla 1,6-di-isosyanatoheksaania trimeroimalla valmistettua polyisosyanaattia ja annetaan reagoita 24,8 g:n kanssa 2-(2-metoksietoksi)etanolilla kohdassa 2.1 kuvatulla tavalla käynnistettyä

polyeetteriä ja 1 g:n kanssa dimetyyliaminoetanolia lämpötilassa 60 °C. Isosyanaattipitoisuus oli 6,5 %, viskositeetti 3 716 mPa.s (25 °C).

2.4 Veteen dispergoituva polyisosyanaatti 4

5 Sekoitetaan 49,5 g muunnettua polyisosyanaattia 1 ja 24,7 g kohdassa 2.1 kuvatulla tavalla 1,6-di-isosyanatoheksaania trimeroimalla valmistettua polyisosyanaattia ja annetaan reagoida 24,8 g:n kanssa 2-(2-metoksietoksi)-etanolilla kohdassa 2.1 kuvatulla tavalla käynnistettyä
10 polyeetteriä ja 1 g:n kanssa dimetyyliaminoetanolia lämpötilassa 60 °C. Isosyanaattipitoisuus oli 4,9 %, viskositeetti 4 409 mPa.s (25 °C).

2.5 Veteen dispergoituva polyisosyanaatti 5 (vertailuesimerkki ilman muunnettua polyisosyanaattia)

15 Annettiin reagoida 82,2 g kohdassa 2.1 kuvatulla tavalla 1,6-di-isosyanatoheksaania trimeroimalla valmistettua polyisosyanaattia ja 16,9 g 2-(2-metoksietoksi)etanolilla käynnistettyä polyeetteriä ja 1 g dimetyyliaminoetanolia 60 °C. Isosyanaattipitoisuus oli 14,1 %, viskositeetti 500 mPa.s (25 °C).
20

3. Paperin valmistus ja märkälajuuden testaus

Seos, jossa oli 80 % valkaistua mäntysulfaattimassaa ja 20 % valkaistua koivusulfaattimassaa, jauhettiin sakeudella 2,5 % hollanterissa jauhatusasteeseen 38 °SR.
25 Saadusta massasuspensiosta otettiin sitten 100 g:n näytteitä, jotka laimennettiin dekantterilaseissa vedellä tilavuuteen 1 000 ml.

Massadispersioihin lisätään kiintoaineesta laskettuna 0,4 paino-% ja 0,8 paino-% valmistettuja veteen dispergoituvia isosyanaatteja ennalta suoritettun veteen dispergoinnin jälkeen (dispersio sisältää 20 paino-% polyisosyanaattia) ja näitä dispersioita sekoitetaan vielä 3 minuuttia lisäämisen jälkeen.
30

Dekantterilasien sisällöstä valmistettiin sitten
35 arkinvalmistuskoneessa (Rapid-Köthen-laite) paperiarkkeja,

joiden neliömassa oli noin 80 g/m². Paperiarkkeja kuivat-
tiin 8 minuuttia lämpötilassa 85 °C ja vakuuissa 20 mmHg
ja jälkikuumennettiin vielä 10 minuuttia lämpökaapissa
110 °C:ssa. Jokaisesta paperiarkista leikattiin ilmastoin-
nin jälkeen 5 koeliuskaa, leveys 1,5 cm, ja upotettiin
viideksi minuutiksi tislattuun veteen. Tämän jälkeen kos-
teista liuskoista määritettiin välittömästi märkämurto-
kuormitus vetokoneessa. Koetulokset on koottu seuraavaan
taulukkaan 1.

Taulukko 1

**Märkämurtokuormitus käytettäessä polyisosyanaatteja sel-
laisinaan kondensaation iälkeen 110 °C:ssa**

Käyttöesi- Veteen dispegoituvan NCO Märkämurtokuormitus Huom.

merkin nro isosyanaatin nro % käyttömäärällä

0,4 %, 0,8 % (N)

1	1	7,1	X/X	keksinnön muk.
2	2	8,5	8,8/12	
3	3	6,6	8,6/12	
4	4	4,9	7,7/11,5	
5	5	14,1	12,5/13,7	vertailu

X = arvoja ei määritetty (taulukko 1)

4. Uudelleenkeittokokeita alkalisessa ympäristössä

Kohdassa 3 valmistetut paperiarkit revittiin pie-
niksi paloiksi ja sekoitettiin 0,5 g:n paperinäytteitä 100
ml:ssa 2 N NaOH:ta 90 - 95 °C:ssa. Seuraavasta taulukosta
(taulukko 2) ilmenee vesifaasin sameutumisajankohta ja
täydellisen kuidutuksen ajankohta.

Taulukko 2

Uudelleenkeittokokeita käyttöesimerkkien 1 - 5 paperinäytteillä

	Paperi käyttö- esimerkin nro	Veteen dispergoitu- van isosyanaatin nro	Sameuden alkamis- ajankohta (h) käyttömäärä 0,4 %, 0,8 %	Täydellisen Huom. kuidutuksen ajankohta (h) käyttöm. 0,4 %, 0,8 %	
5					
	1	1	XX/XX	5/4	kek.
10	2	2	1,5/1	5,5/3,5	muk.
	3	3	1,5/0,25	5,5/2,5	
	4	4	0,5/1	3,5/4,5	
	5	5	X/X	X/X	vert.

X ei sameutta eikä kuidutusta todettavissa, XX arvoja ei määritetty

15

5. Uudelleenkeittokokeita pilkkomalla otsonilla

Kaasuntulo- ja poistoputkella varustettuun pyörö-
kolviin asetettiin 0,27 g pieniksi paloiksi revittyä pape-
ria, joka oli valmistettu käyttämällä 0,8 % veteen disper-
goituvaa polyisosyanaattia (käyttöesimerkki 3), 300 ml:ssa
vettä ja kolveihin johdettiin 6 tuntia otsoni/ilmaseosta.

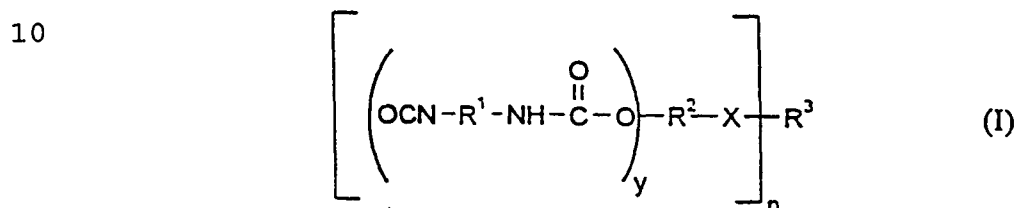
Otsonisaattorina käytettiin laitetta Sander, malli
500. Otsonisaattoriin syötettävän ilmavirran nopeus sää-
dettiin arvoon 150 l/h. Kalibroimalla voitiin todeta otso-
nipitoisuus 450 mg O₃/h. Kuuden tunnin kuluttua paperi oli
hajonnut täysin kuiduiksi muutamia pieniä kokkareita lu-
kuun ottamatta.

25

Patenttivaatimukset

1. Selluloosapitoisia, valinnaisesti puupitoisia materiaaleja, tunnetut siitä, että ne saadaan käyttämällä veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja, jotka voidaan vuorostaan valmistaa seuraavien lähtökomponenttien reaktion avulla:

a) muunnetut polyisosyanaatit, joilla on kaava (I)



jossa R^1 on alifaattinen, 2 - 18 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde; sykloalifaattinen, 4 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde; aromaattinen, 6 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde tai aralifaattinen, 8 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde,

R^2 on valinnaisesti kaksoissidoksia sisältävä alifaattinen, 10 - 35 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde,

R^3 on vähintään kaksiarvoinen hiilivetytähde, joka voi valinnaisesti myös olla heterosyklinen laskettaessa mukaan ryhmän X esterihappi ja amidityppi,

X on $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ja/tai $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ja/tai $-\text{NR}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ja/tai $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NR}-$, jolloin $\text{R} = \text{H}$ tai C_{1-4} -alkyyli tai osana rengasrakenteessa, n on luku ≥ 2 ja y on luku ≥ 1 ,

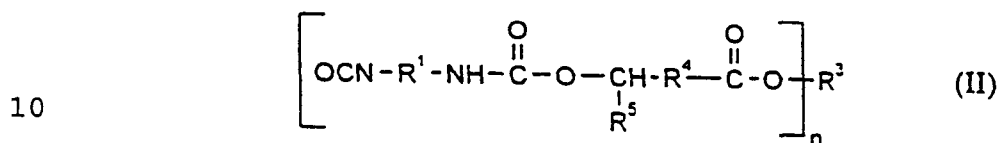
b) muuttamattomat polyisosyanaatit,

c) valinnaisesti esteriryhmiä sisältävät polyeteenioksidi/polyeetterialkoholit,

d) valinnaisesti sykloalifaattisia ja/tai alifaattisia, valinnaisesti eetteri-, esteri- tai amidiryhmiä sisältävät amiinit, joissa on vähintään yksi isosyanaatin kanssa reagoiva funktionaalinen ryhmä ja jotka sisältävät

vähintään yhden tertiaarisen aminoryhmän ja/tai ammoniumryhmän.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia selluloosapitoisia materiaaleja, t u n n e t u t siitä, että ne saadaan käyttämällä veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja, jotka valmistetaan puolestaan käyttämällä muunnettua polyisosyanaatteja, joilla on kaava (II)

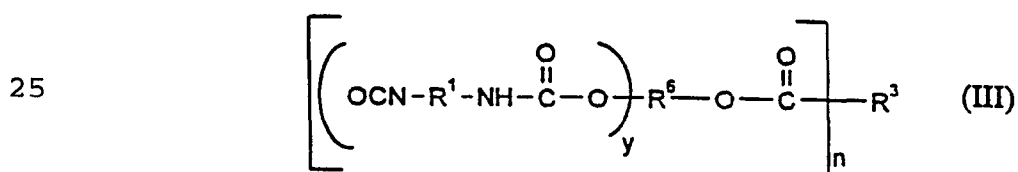


jossa R^1 ja R^3 merkitsevät kuten yllä

R^4 on alifaattinen, 1 - 18 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde, joka valinnaisesti sisältää vähintään yhden kaksoissidoksen,

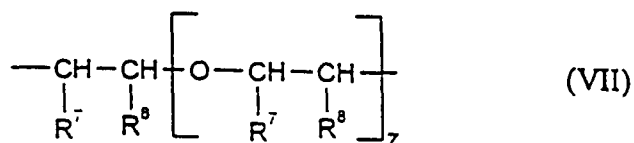
R^5 on alifaattinen, 1 - 18 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde tai vety ja n merkitsee kuten yllä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia selluloosapitoisia materiaaleja, t u n n e t u t siitä, että ne saadaan käyttämällä veteen dispergoituvia polyisosyanaatteja, jotka valmistetaan puolestaan käyttämällä muunnettua polyisosyanaatteja, joilla on kaava (III)



jossa R^1 ja R^3 merkitsevät kuten yllä,

R^6 on alifaattinen, 2 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde ja/tai tähde, jolla on kaava (VII)

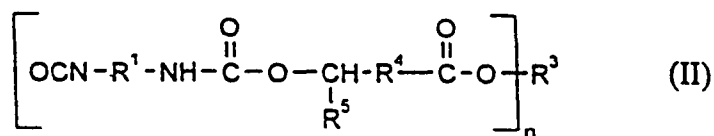


jossa R^7 ja R^8 ovat metyyli tai vety siten, että toinen näistä tähteistä on aina vety, ja z on luku 1 - 5, n on luku ≥ 2 ja y on luku ≥ 1 .

4. Menetelmä veteen dispergoituvien polyisosyanaattien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että annetaan halutussa järjestyksessä reagoida keskenään:

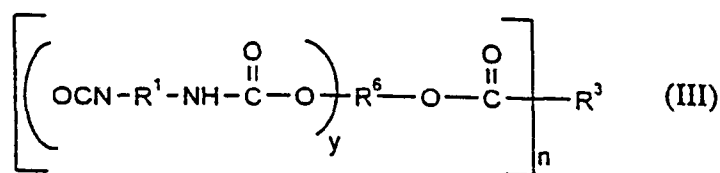
- a) muunnettuja polyisosyanaatteja, joilla on patenttivaatimuksen 1 mukainen kaava (I),
- b) muuntamattomia polyisosyanaatteja,
- 10 c) valinnaisesti esteriryhmiä sisältäviä polyeteenioksidipolyeetterialkoholeja,
- d) valinnaisesti sykloalifaattisia ja/tai alifaattisia, valinnaisesti eetteri-, ester- tai amidiryhmiä sisältäviä amiineja, joissa on vähintään yksi isosyanaatin
- 15 kanssa reagoiva funktionaalinen ryhmä ja jotka sisältävät vähintään yhden tertiaarisen aminoryhmän ja/tai ammoniumryhmän.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kohdassa a) käytetään-muunnettuja polyisosyanaatteja, joilla on kaava (II)



25 jossa R^1 ja R^3 merkitsevät kuten yllä,
 R^4 on alifaattinen, 18 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde, joka valinnaisesti sisältää vähintään yhden kaksoissidoksen,
 R^5 on alifaattinen, 1 - 18 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde tai vety ja n merkitsee kuten yllä.

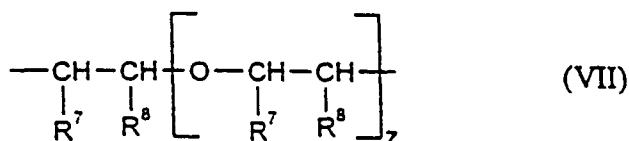
30 6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kohdassa a) käytetään muunnettuja polyisosyanaatteja, joilla on kaava (III)



5

jossa R^1 ja R^3 merkitsevät kuten yllä,
 R^6 on alifaattinen, 2 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivety-
 tähde ja/tai tähde, jolla on kaava (VII)

10

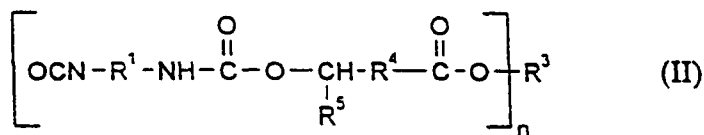


jossa R^7 ja R^8 ovat metyyli tai vety siten, että toinen
 näistä tähteistä on aina vety ja z on luku 1 - 5, ja
 y ja n merkitsevät kuten yllä.

15

7. Muunnettuja polyisosyanaatteja, t u n n e t u t
 siitä, että niillä on kaava (II)

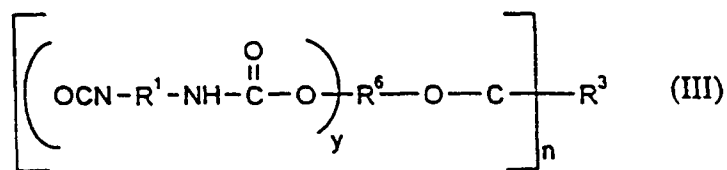
20



jossa R^1 , R^3 , R^4 , R^5 ja n merkitsevät kuin yllä.

8. Muunnettuja polyisosyanaatteja, t u n n e t u t
 siitä, että niillä on kaava (III)

25



30

jossa R^1 , R^3 , R^6 , y ja n merkitsevät kuten yllä.

9. Kaavojen (II) ja/tai (III) mukaisten polyisosyanaattien käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään kemiallisesti tai biologisesti hajoavina päällystysaineina, liimoina, sideaineina, kuituina, kalvoina tai muoveina.

35