

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 852152 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 852152

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 18/66
B32B 27/40

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date 29.05.1985

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.05.1985

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 30.11.1985

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

29.05.1984 US 614131

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • W.L.Gore & Associates Inc., 555 Paper Mill Road, Box 9329, Newark, Del., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Henn, Robert Lyon, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Seppo Laine Oy, PL 339, 00181 Helsinki

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

Polyuretaani-esipolymeerit ja elastomeerit.

Polyuretan-prepolymerer och elastomerer.

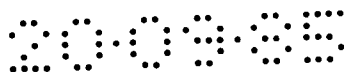
Polyuretaani-esipolymeerit ja -elastomeerit

Tämän keksinnön kohteena ovat reaktiiviset, 100%:sesti kiinteät, segmentoidut, faasi-erottuvat polyeetteri-polyuretaani-esipolymeerit. Etenkin keksinnön kohteena ovat tällaisten esipolymeerien valmistus, esipolymeerien uudet ominaisuudet, esipolymeereillä mahdollistettu uusi prosessointi, esipolymeereistä muodostetut elastomeerit ja elastomeereistä valmistetut tuotteet.

Tähän asti on ollut tunnettua valmistaa elastomeerisiä ominaisuuksia omaavat polyuretaani-esipolymeerit kolmella erilaisella kemiallisella tavalla, jotka luonnehditaan periaatteessa käsittelyprosessien perusteella. Nämä elastomeerien kolme ryhmää eroavat siinä, että aineita käsitellään joko nestemuodossa, jauhattavina kumeina tai lämpömuovautuvina aineina.

Polyuretaaniteknologiassa yleisesti käytetyt rakenneryhmät, isosyanaattilajit, polyoli ja ketjunpidennysaine eli ketjunpidentäjä, ovat hyvin tunnettuja tekniikan tasolla. Käytettäessä näitä rakenneryhmiä saadaan aikaan käytettyjen ekvivalenttisuhteiden mukaan erilaisia ominaisuuksia, jotka saanelevat sekä halutun lopputuotteen aikaansaamiseksi käytettävät käsittelytekniikat että lopullisen tuotteen ominaisuudet. Kuvio 1 esittää kolmikulmaisena koordinaattikuvana ne isosyanaatin, polyolin ja ketjunpidentäjän prosenttimääräiset ekvivalenttimäärät, joita käytetään yleisesti tekniikan tason elastomeeriteknologiassa.

Kuvion 1 alue A hahmottelee ne ekvivalenttisuhteet, joita yleisesti käytetään ketjunpidennetyn, segmentoidun, suuren molekyyllipainon omaavan lämpömuovautuvan eli termoplastisen, elastomeerisiä ominaisuuksia omaavan polyuretaanin aikaansaamiseen. Teoreettisesti korkein molekyyllipaino tässä bifunktionaalisten reagenssien reaktiossa (yksivaiheinen tai



esipolymeeri) saadaan aikaan, kun di-isosyanaatin ja aktiivisten vetylajien (polyolin ja ketjunpidentäjän) ekvivalenssisuhde on yksi. Siten lämpömuovautuvat polyuretaanit ovat oleellisesti keskittyneet isosyanaatin 50 %:n ekvivalentin alueelle.

Termoplastinen tie kiinteäksi polyuretaani-elastomeeriksi voidaan jakaa kahteen luokitteluun: ne materiaalit, jotka ovat täysin liukenevia määrättyyn liuottimeen eivätkä sisällä mitään kemiallisia ristisidoksia ennen käsittelyä eivätkä sen jälkeenkään, sekä ne materiaalit, joissa ei ole mitään alkuristisidoksia, mutta jotka muodostavat hieman silloittuneen rakenteen kuumentamalla suoritettua jälkikovuuttamisen jälkeen.

Ensin mainittu luokka on yleisimmin esiintyvä ja siihen kuuluvat yhdisteet valmistetaan erittäin yleisesti saattamalla reagoimaan keskenään olennaisesti ekvivalenttiset määrät isosyanaattia ja aktiivista vetyfunktionaalisuutta tai aktiivisen vetykomponentin pientä ylimäärää. Tämän luokan tuotteilla on se haitta, että ne ovat luonnostaan herkkiä määrättyille liuottimille ja ne paisuvat laajasti joissakin liuottimissa ja liukenevat muihin. Tämä rajoittaa niiden käyttöä joillakin sovellutusaloilla, kuten päällysteinä, liimoina ja tiivistysaineina.

Termoplastisten polyuretaanien toisessa luokassa synteesi on samankaltainen, mutta käytetään isosyanaatin pientä ylimäärää sellaisen lopullisen polymeerin tuottamiseksi, jossa on pieni määrä reagoimattomia isosyanaattiryhmiä. Nämä isosyanaattiryhmät ovat sitten käytettävissä lopullisen polymeerin silloitusta varten allofonaatti- ja biurettimuodostuksen kautta. Ristisidostiheys on alhainen tällä menetelmällä ja lopullinen termoplastinen polyuretaani on kuuma-kovetettava jälkeinpäin näiden jäljellä olevien "nukkuvien" isosyanaattiryhmien "aktivoimiseksi".

Termoplastisten polyuretaanien kummankin luokan käsittely voi edetä sulatuskäsittelytekniikalla ja ensin mainitussa

luokassa liuotustekniikalla. Sulatuskäsittely, kuten ruiskupuristus, suulakepuristus ja kalanterointi vaativat yleensä monimutkaisia varusteita ja korkeita lämpötiloja, jotka lähenevät usein itse termoplastisen polyuretaanin hajoamislämpötiloja. Säännön mukaan näillä tuotteilla on korkea molekyylipaino ja korkea sulamispiste. Vaikka alhaisessa lämpötilassa sulavat termoplastiset polyuretaanit ovat tunnettuja, tällaisten polymeerien lujuusominaisuudet, mukaanlukien niiden vetolujuus, prosentuaalinen venymä ja repäisyvastus ovat yleensä heikot. Liuotinjärjestelmät vaativat tavallisesti hyvin polaarisia liuottimia, kuten tetrahydrofuraania, dimetyyliformamidia, dimetyylisulfoksidia, n-metyyli-2-pyrrolidiinia, jotka sellaisenaan aiheuttavat ympäristöhaittoja ja korkeampia liuotin- ja energiakustannuksia.

Jauhettavan kumin tie kiinteäksi polyuretaani-elastomeeriksi osuu kuvion 1 alueelle B. Jotta tavanomaisia kuminjalostusmenetelmiä voitaisiin käyttää tämän luokan polymeerien kohdalla, tässä esitetyille polymeereille on ominaista, että ne ketjupäätetään synteessin aikana käyttämällä joko ketjunpidentäjän tai polyolin ylimäärää, jolloin saadaan varastointistabiili, liukeneva polymeeri, jonka molekyylipaino on alhaisempi kuin termoplastisten polyuretaanien. Riittävien lopullisten fysikaalisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi esipolymeeri yleisesti joko pidennetään ketjultaan tai silloitetaan käyttämällä ylimääräistä isosyanaattia, tai milloin on sopivaa, kovetetaan rikillä tai peroksidilla.

Nestemäinen käsittely, jossa saadaan elastomeerisiä ominaisuuksia omaavia polyuretaaneja, voidaan edelleen jakaa kuvion 1 alueella C oleviin esipolymeereihin, tai sellaisiin, joita kutsutaan yleisesti "valu"-järjestelmiksi.

Valetut polyuretaani-elastomeerit valmistetaan menetelmällä, jossa reagenssit sekoitetaan nestemäisessä tilassa (esipolymeeri- tai yksivaiheinen tie), reaktioseos valmistetaan sitten sen lopulliseen muotoon sopivalla tekniikalla, kuten va-

lamalla tai muovaamalla, ja ketjunpidennykseen/silloitukseen johtava reaktio jatkuu. Täydellinen kovettuminen saadaan tavallisesti aikaan kuumailmajälkikovetuksella 3-24 tunnin kuluessa 100°C:ssa. Yleensä sen jälkeen kun ketjunpidentäjä on lisätty ja sekoitettu esipolymeerin kanssa (tai kaikki kolme komponenttia on sekoitettu yksivaihetekniikalla), näiden aineiden reaktio rajoittaa seuraavan kestoiän useihin minuutteihin. Koska tässä menetelmässä kaksi tai useampi neste on sekoitettava, on todettu, että järjestelmän fysikaaliset alkuominaisuudet ovat heikot, kunnes kovettuminen edistyy jossakin määrin. Käytetyn isosyanaatin, polyolin ja ketjunpidentäjän ekvivalenttisuhteet valetuissa polyuretaani-elastomeereissä sijoittavat useimmat näistä järjestelmistä sen alueen lähelle, joka on luonteenomainen termoplastisille polyuretaaneille, yleensä käytetään isosyanaatin pientä ylimäärää. Periaatteessa näissä järjestelmissä voidaan kuitenkin käyttää melko vaihtelevia ekvivalenttisuhteita.

Vaihtoehtona esipolymeerin edellä esitetylle ketjunpidennykselle on esipolymeeriä, kuvion 1 alue C, käytetty suoraan. Kovettuminen saadaan normaalisti aikaan pidentämällä esipolymeerin ketjua saattamalla isosyanaattiryhmät reagoimaan veden kanssa, ja silloitus allofonaatti- ja biureettimuodostuksen avulla. Tässä käytössä havaitaan eroava piirre polyesteri-esipolymeerien ja polyeetteri-esipolymeerien välillä.

Näiden esipolymeerien fysikaalinen muoto on yleensä viskoottisen nesteen ja vahamaisen, alhaisessa lämpötilassa sulavan kiintoaineen välillä tavallisesti sen mukaan onko käytetty polyeetteri- tai vastaavasti polyesteripolyolia. Yleensä polyeetteri-esipolymeeri-järjestelmillä ei ole ennen kovetussykliä mitään lopullisista fysikaalisista ominaisuuksistaan. Useilla polyesteri-esipolymeeri-järjestelmillä on useita lopullisista fysikaalisista ominaisuuksistaan aikaisin kovettumissyklissä, koska polyesterisegmentillä on luontainen taipumus kiteytyä. Tämä polyeetteri-esipolymeerien käsittelyominaisuus voi rajoittaa niitä teollisuussovellu-

tuksia, joissa vaaditaan jonkin verran kiinteää olomuotoa, "raakalujuutta", alhaisia virtaus- tai vastaavia ominaisuuksia.

Erään toisen kovettuneita ja elastomeerisiä ominaisuuksia omaavia polymeerejä käsittävän polyuretaanien luokan muodostavat ne, jotka saadaan aikaan "blokatun" isosyanaatin "yksipakkaus"-menetelmällä, jossa polyolia käytetään blokkavalla aineella naamioidun polyisosyanaatin (segmentti-isosyanaatti) seoksessa. Blokkaavan isosyanaatin menetelmään liittyvänä epäkohtana voidaan mainita se seikka, että kovettumisessa tulee käyttää suhteellisen korkeita lämpötiloja kaiken blokkaavan aineen eliminoimiseksi. Kun blokkaavaa ainetta jää osittain muodostuvaan kovettuneeseen polymeeriin, aine vaikuttaa haitallisesti elastomeerin fysikaalisiin ominaisuuksiin ja aiheuttaa ympäristösaastetta aineen hajomisen yhteydessä. Näiden haittojen takia tuloksena saatavaa hartsia voidaan käyttää ainoastaan rajoitetussa määrin.

Vaikkakin rajoitetusti, on muutamia tekniikan tason polyuretaani-elastomeerejä, jotka osuisivat niille kuvion 1 alueen D esittämien isosyanaatin, polyolin ja ketjunpidentäjän välisten ekvivalenttisuhteiden kohdalle. Näille alueen D elastomeereille on yleensä tunnusomaista, että niissä on ylimäärä isosyanaatti-lajeja. Suurin osa tämän alueen elastomeereistä valmistetaan yllä esitettyjen valumenetelmien avulla. Kuten mainittiin, valumenetelmän rajoituksena on ollut rajoitettu kestoikä sen jälkeen, kun kaikki reagenssit on sekoitettu.

Ympäristörajoituksien, liuottimien korkeiden kustannusten ja niiden poistamiseen tarvittavan energian samoin kuin useiden liuottimien havaitun suuren toksisuuden vuoksi viime vuosikymmen aikana on pyritty saamaan aikaan liimoille, pinnoitteisiin ja sentapaisiin tarkoitettuja järjestelmiä, joissa on korkeampi kiintoainepitoisuus. 100 %:sten kiintoainejärjestelmien vaikeutena on ollut määrättyjen fysikaalisten ominaisuuksien, kuten raakalujuuden, aikaansaaminen sellai-

silla käsittelyominaisuuksilla, jotka eivät tarvitse pitkälle erikoistuneita laitteistoja.

Useita yrityksiä on tehty sellaisten käyttökelpoisten polyuretaani-elastomeerien valmistamiseksi polyoksi-propyleenin polyolista, jotka ovat sulatuskäsiteltäviä ja joilla on hyväksyttävät lopulliset fysikaaliset ominaisuudet. On vahvasti kaivattu järjestelmiä, jotka ovat kemiallisesti kestäviä polyeetteri-polyuretaanien hydrolyysin suhteen ja joihin liittyy sekä alhaisen lämpötilan omaavan sulatekäsittelyn taloudellisuus että poly(oksipropyleeni)glykolin tavallisesti käytettyä poly(oksitetrametyyleeni)glykolia alhaisemmat materiaalikustannukset ja hyväksyttävät fysikaaliset ominaisuudet.

Samoin on tehty useita yrityksiä sellaisten käyttökelpoisten polyuretaanien valmistamiseksi polyoksi-propyleenin polyolista, jotka ovat sulana käsiteltäviä ja joilla on sopivat fysikaaliset ominaisuudet. US-patentissa 3,901,852 on valmistettu onnistuneita järjestelmiä, joissa on kovan segmentin ja pehmeän segmentin välillä olennaisesti tasapainoinen painosuhde sekä joissa isosyanaatin ja aktiivisen hiilen välinen ekvivalenttisuhte on noin 1:1. Tämä on kuitenkin rajoitettavaa, etenkin, kun halutaan valmistaa tuotteita, joissa polyoksietyleenipitoisuus vaikuttaa haluttujen tuotteiden muihin ominaisuuksiin, kuten hydrofiilisyyteen.

Historiallisesti on ollut vaikeaa saada aikaan vaadittuja fysikaalisia ominaisuuksia, kuten murtovetolujuutta, murtovenymää, kimmomoduulia, repäisylujuutta ja kulutuskestävyyttä erittäin hydrofiilisessä polymeeripäällysteessä, joka on käyttökelpoinen ja kaupallisesti kiinnostava. Vielä vaikeampaa on, jos taloudellisuus vaatii sulatuskäsittelyä. Etenkin erittäin hydrofiilisten polymeerien kalvoilla on ollut taip^{pu}us heiketä ja joko kulutus tai taivutus rikkoo ne tai vaurioittaa niitä helposti, etenkin, kun vesi on paisuttanut niitä. Siten on olemassa jatkuva tarve saada aikaan sulatuskäsiteltäviä järjestelmiä, joissa on lisääntynyt hydrofiili-

syys ilman tähän asti samanaikaisesti esiintyvää fysikaalisten ominaisuuksien huononemista.

Tekniikan tasolla on hyvin tunnettua, että polyuretaanipoly-meereillä on erinomaiset elastomeeriset ominaisuudet. Näin on etenkin $(AB)_n$ -segmentoidun segmenttikopolymeerityypin kohdalla, jossa pehmeä polyolisegmentti (A) vuorottelee kovan polyuretaanisegmentin (B) kanssa. On laajalti hyväksyttyä, että näiden kopolymeerien ainutlaatuiset ominaisuudet ovat suorassa suhteessa kaksifaasisen mikrorakenteeseen, joka esiintyy, kun kovat ja pehmeät segmentit ^{si}faasierot^{tu}uvat, jolloin kovat segmentit muodostavat alueita, jotka toimivat vahvistavana täyteaineena ja pseudosilloittavat polymeerisen verkoston.

Esillä olevan keksinnön tehtävänä on siten poistaa yllä esitetyt vaikeudet ja saada aikaan varastointistabiileja, kohtuullisessa lämpötilassa sulatuskäsiteltäviä, yksikomponenttisia, 100 %:sesti kiinteitä, reaktiivisia polyuretaani-esipolymeerejä, jotka kovetettaessa tuottavat elastomeerejä, joilla on $(AB)_n$ -tyypin segmentoiduille uretaanikopolymeereille tyypillisiä erinomaisia fysikaalisia ominaisuuksia.

Saadaan aikaan reaktiivinen polyuretaani-esipolymeeri, jossa on pehmeitä segmenttejä ja sopivia kovia segmenttejä, jolloin esipolymeeri on läpikuultamaton kiintoaine huoneenlämpötilassa ja se käsittää polyolin (A), isosyanaatin (B) ja alhaisen molekyylipainon omaavan ketjunpidentäjän (C) reaktiotuotteen, jolloin

- (i) polyolin (A) numerokeskeinen molekyylipaino on noin 600 - noin 3500 ja sen funktionaalisuus on vähintään 2
- (ii) isosyanaatin (B) funktionaalisuus on vähintään 2 ja
- (iii) alhaisen molekyylipainon omaavan ketjunpidentäjän (C) molekyylipaino on alle 500 ja funktionaalisuus on vähintään 2,

jolloin reaktantteja käytetään sellaisissa suhteissa, että ne täyttävät seuraavat yhtälöt:

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1,1$$

$$(b) \quad Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) \quad Eq_{CE} > 0,$$

joissa Eq_{NCO} merkitsee käytettyjen isosyanaattilaatujen ekvivalentteja ja Eq_{OH} ja Eq_{CE} merkitsevät käytetyn polyolin ja vastaavasti ketjupidentäjän mooliekvivalentteja, jolloin polyoli saa aikaan pehmeät segmentit ja di-isosyanaatin ja ketjupidentäjän reaktiotuote saa aikaan sopivat kovat segmentit, ja esipolymeerin kovien ja pehmeiden segmenttien faasierotus syntyy kovien ja pehmeiden segmenttien välisen termodynaamisen yhteensopimattomuuden tuloksena.

Polyoli on poly(alkyleenieetteri), polyesteri, polykaprolaktoni tai hydroksyyli-päätteinen polyesteriamidi, polykarbonaatti tai polybutadieeni tai sen kopolymeeri.

Esipolymeeriä voidaan käyttää tiivistysaineena, liima-aineena ja pinnoitteena tai päällysteenä erilaisilla alustoilla samoin kuin erilaisten muotoiltujen tuotteiden, kuten kalvojen, putkien ja tankojen muodossa. Tätä esipolymeeriä sisältävät koostumukset ovat käyttökelpoisia sähkökaapeleiden eristyksissä.

Esipolymeeri on sulatuskäsiteltävissä alhaisissa lämpötiloissa.

Kovetettuna esipolymeeri polymeroituu elastomeeriksi, jolla on erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet, kuten vetolujuus, venymä, kulutuskestävyys ja repäisylujuus.

Milloin polyoli on poly(oksietylenei)glykoli, saadaan aikaan erinomaiset kosteushöyryn siirtonopeudet, ja kun elasto-

meerisiä kalvoja muodostetaan komposiitti- eli sekarakenteina erilaisten tekstiilien ja muiden alustojen kanssa, tällaiset sekarakenteet ovat erittäin käyttökelpoisia sadesuojavaatteissa.

Kuvio 1 on kolmikulmainen koordinaattikuva ja se esittää sellaisia isosyanaatin, polyolin ja ketjunpidentäjän prosenttimääriä ekvivalentteja, joita tavanomaisesti käytetään polyuretaanielastomeeriteknologiassa.

Kuvio 2 on kaaviomainen kaavio menetelmästä ja laitteesta, jota käytetään tekstiilikudoksen päällystämiseen tämän keksinnön mukaisella elastomeerillä.

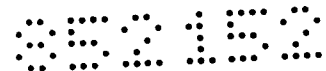
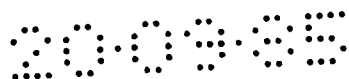
Kuvio 3 esittää kaaviomaiset kaavat (I) - (XI), jotka koskevat seuraavaa selitystä.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti saadaan aikaan reaktiivisiä, 100 %:sesti kiinteitä, faasierottuvia, segmentoituja polyuretaani-esipolymeerejä, jotka ovat polyolin (A), isosyanaatin (B) ja alhaisen molekyylipainon omaavan ketjunpidentäjän (C) reaktiotuotteita, jotka koostuvat:

- (i) polyolista (A), jonka ^{lukukeskittämällä} ~~numerokeskeinen~~ molekyylipaino on noin 600 - noin 3500 ja jonka funktionaalisuus on vähintään 2,
- (ii) isosyanaatista (B), jonka funktionaalisuus on vähintään 2 ja
- (iii) alhaisen molekyylipainon omaavasta ketjunpidentäjästä (C), jonka molekyylipaino on alle n. 500 ja jonka funktionaalisuus on vähintään 2,

jolloin yllä olevia reaktantteja käytetään sellaisessa suhteessa, että noudatetaan seuraavia yhtälöitä:

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1,1$$



$$(b) \quad E_{QOH} \geq E_{QCE}$$

$$(c) \quad E_{QCE} > 0,$$

joissa E_{QNC} merkitsee käytettyjen isosyanaattilaatujen ekvivalentteja ja E_{QOH} ja E_{QCE} merkitsevät käytetyn polyolin ja vastaavasti ketjupidentäjän mooliekvivalentteja. Tämä keksintö saa aikaan edellä mainittuja uusia esipolymeerejä, näillä esipolymeereillä mahdollistetun käsittelyn, esipolymeereistä valmistettuja polyuretaanielastomeerejä ja näistä esipolymeereistä valmistettuja tuotteita.

Edulliseksi katsotaan bifunktionaalisen ketjupidentäjän (C) reaktiotuote.

Erityisen edullinen on seuraavien yhdisteiden reaktiotuote:

- (i) poly(alkyleenieetteri)glykoli (A), jonka keksimääräinen molekyylipaino on noin 600 - noin 3500;
- (ii) di-isosyanaatti (B) ja
- (iii) alhaisen molekyylipainon omaava bifunktionaalinen ketjupidentäjä (C), jonka molekyylipaino on alle noin 500.

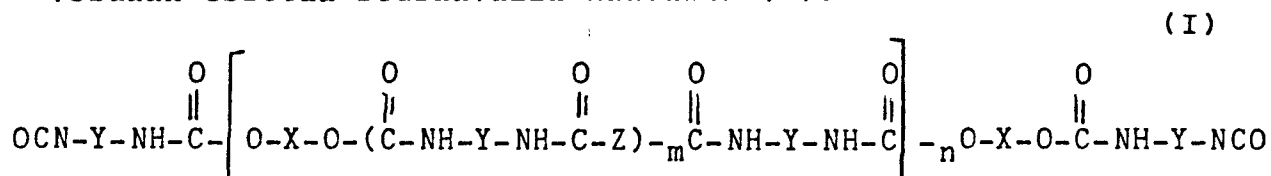
Selvyyden vuoksi esillä olevaa keksintöä selitettäessä seuraava selitys on rajoitettu bifunktionaalisiin yhdisteisiin ja makroglykoliin, joka koostuu poly(alkyleenieetteri)-glykolista. Tätä ei ^{myös} ~~pidä~~ pitää keksinnön puitteita rajoittavana. Tekniikan tason tunteville on selvää, että funktionaalisuuksia, jotka ovat suurempia kuin 2, voidaan käyttää haluttujen ominaisuuksien, kuten puristuspainuman, muokkaamiseen käyttökohteen mukaisiksi. Samoin polymeerinen runko voi olla muu hakemuksessa toivottu tai edellytetty poly(alkyleenieetteri).

Tunnettua on, että elastomeeristen polyuretaanipolymeerien erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet johtuvat kaksifaasisesta mikrorakenteesta, joka esiintyy, kun järjestelmän kovat ja pehmeät segmentit faasierottuvat. Tämä keksintö saa

aikaan uuden yksikomponenttijärjestelmän tehokkaiden kovien ja pehmeiden segmenttien tuottamiseksi polyuretaanipolymeeriin.

Esillä oleva keksintö saa aikaan esipolymeerejä, jotka sopivat koviin ja pehmeisiin segmentteihin. Näissä polyuretaani-esipolymeereissä on reaktiivisen funktionaalisen isosyanaattiryhmän ylimäärä, joka on esitetty graafisesti kuvion 1 alueella D ja jota esitetään matemaattisesti yllä esitetyllä yhtälöllä (a).

Tässä esitetyt esipolymeerit ovat yllä selostettuja reaktiotuotteita. Kuitenkin selvennykseksi todettakoon, että ne voidaan esittää seuraavalla kaavalla (I):



jossa: X on tähde, joka on saatu eliminoimalla kaksi hydroksyyli ryhmää poly(alkyleenieetteri)glykolista (A), jonka molekyylipaino on noin 600 - 3500;

Y on tähde, joka on saatu eliminoimalla kaksi isosyanaattiryhmää orgaanisesta di-isosyanaatista (B), ja

Z on tähde, joka on saatu eliminoimalla kaksi aktiivista vetyä alhaisen molekyylipainon omaavasta bifunktionaalisesta ketjunpidentäjästä (C), jonka molekyylipaino on alle n. 500, ja

m ja n ovat kumpikin positiivisiä reaalilukuja.

Kaava (I) voidaan esittää yleisemmin piirustuksen kuvion 3 kaaviomaisella kaavalla (II), jossa

$\square\square$ on tähde orgaanisen di-isosyanaatin ja viereisen orgaanisen lajin välisestä reaktiosta, kuten on selvää alan ammattimiehelle, ja jos viereistä lajia ei ole läsnä, kuten on asian laita kun $\square\square$ on yllä olevan ketjun päässä,

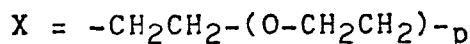
silloin oletetaan reagoimaton funktionaalinen isosyanaattiryhmä läsnäolevaksi,

~ on tähde, joka on saatu eliminoimalla kaksi hydroksyyli-ryhmää poly(alkyleenieetteri)glykolista (A), jonka molekyy-lipaino on noin 600 - noin 3500,

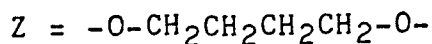
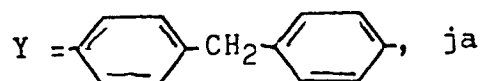
◊ on tähde, joka on saatu eliminoimalla kaksi aktiivista vetyä alhaisen molekyyllipainon omaavasta bifunktionaalisesta ketjunpidentäjästä, jonka molekyyllipaino on alle noin 500, ja

m ja n ovat kumpikin jälleen positiivisiä reaalilukuja.

Esimerkiksi, jos poly(oksietylenei)glykoli (A), jonka molekyyllipaino on 1450 saatetaan reagoimaan 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatin (B) ja 1,4-butaani-diolin (C) kanssa myöhemmin esitettävällä tavalla isosyanaatin (B), makroglykolin (A) ja ketjunpidentäjän (C) ekvivalenttisuhteessa 4:2:1, silloin $m = 1$ ja $n = 1$ ja kaavassa (I):



siten, että p tuottaa molekyyllipainon, joka on noin 1450,



tai kaaviomaisesti kuten (III) piirustusten kuviossa 3.

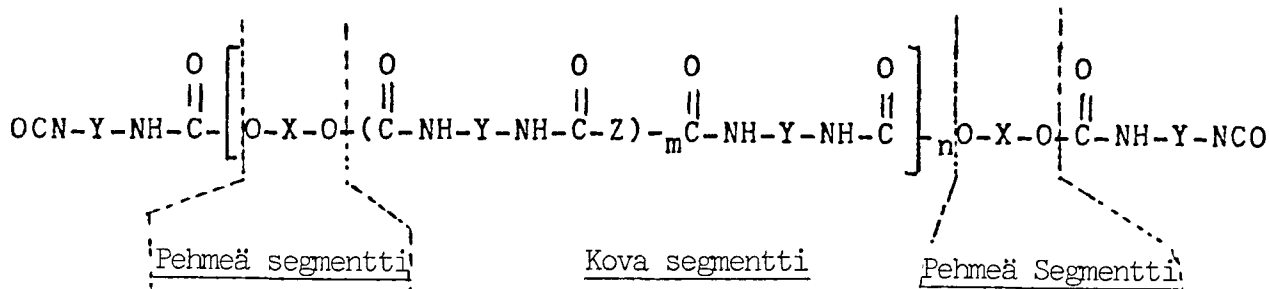
Tai edelleen, jos samat lajit saatetaan reagoimaan tässä esitetyn mukaisesti isosyanaatin (B), makroglykolin (A) ja ketjunpidentäjän (C) ekvivalenttisuhteessa 5:2:2, silloin $m = 2$ ja $n = 1$ ja kaaviomaisesti (IV) piirustuksen kuviossa 3.

Tai edelleen, jos samat lajit saatetaan reagoimaan tässä esitetyllä tavalla ekvivalenttisuhteessa 6:3:2, silloin

$m = 1$ ja $n = 2$ ja tuote olisi kaaviomaisesti (IV) piirustusten kuviossa 3.

Yleisesti alan ammattimiehet tietävät, että makroglykoli, tässä poly(alkyleenieetteri)glykoli (A), saa aikaan pehmeän segmentin (A), ja kovan segmentin muodostaa orgaanisen di-isosyanaatin (B) ja alhaisen molekyylipainoin omaavan bifunktionaalisen ketjunpidentäjän (C) reaktiotuote.

Kaavan (I) mukaisesti tämä voidaan esittää seuraavasti:



Tässä esitetyn kaaviomaisen esityksen mukaisesti symboli:

~ esittää esitettyä pehmeää segmenttiä, ja symboliryhmä, kuten



esittää tässä selostettua kovaa segmenttiä, niin että esipolymeeri, joka on valmistettu reaktiotuotteesta, joka koostuu orgaanisesta di-isosyanaatista (B), poly(alkyleenieetteri)glykolista (A) ja ketjunpidentäjästä (C) ekvivalenttisuhteessa 5:2:2, on kaaviomaisesti (VI) piirustuksen kuviossa 3.

Tulisi huomata, kuten on selvää alan ammattimiehille, että funktionaalinen isosyanaattiryhmä on erittäin reaktiivinen, ja se riippuu sellaisista sekoista kuin reaktio-olosuhteista, käytetystä lajista, odottamattomista epäpuhtauksista ja niin edelleen, jotka kaikki vaikuttavat muodostuvaan reaktiotuotteeseen. Sellaisenaan yllä olevat kaavat (I) ja (II) esittävät tämän keksinnön esipolymeerien parasta ymmärrettyä ensimmäistä likimääräistä esitystä, tarkemmin sanottuna ne ovat poly(alkyleenieetteri)glykolin, isosyanaatin (B) ja alhaisen molekyylipainon omaavan bifunktionaalisen ketjunpidentäjän (C) reaktiotuotteita, jolloin

(i) poly(alkyleenieetteri)glykolin ~~numerokeskeinen~~ lukukeskeinen

molekyyllipaino on noin 600 - noin 3500,
 (ii) isosyanaatti on di-isosyanaatti (B),
 (iii) alhaisen molekyyllipainon omaavan bifunktionaalisen
 ketjunpidentäjän (C) molekyyllipaino on alle 500,
 joille esipolymeereille on ominaista että reaktantteja
 käytetään sellaisissa suhteissa, että ne täyttävät seuraavat
 yhtälöt:

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1,1$$

$$(b) \quad Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) \quad Eq_{CE} > 0,$$

joissa Eq_{NCO} merkitsee käytettyjen isosyanaattilaatujen ekvivalentteja ja Eq_{OH} ja Eq_{CE} merkitsevät käytetyn polyolin ja vastaavasti ketjunpidentäjän mooliekvivalentteja.

Tämän keksinnön mukaiset esipolymeerit voidaan valmistaa tekniikan tasolla tavanomaisilla polyuretaanielastomeerien synteesimenetelmillä. Tällaisiin menetelmiin kuuluu esipolymeerimenetelmä, jossa isosyanaatti saatetaan reagoimaan polyolin kanssa ensimmäisessä vaiheessa ja näin valmistettu isosyanaatti-päätteinen esipolymeeri saatetaan tämän jälkeen reagoimaan ketjunpidentäjän stökiometrisen vajauksen kanssa, jolloin saadaan esipolymeeri, jonka ekvivalenttimäärät osuvat kuvion 1 alueelle D ja jotka matemaattisesti toteuttavat yllä olevat yhtälöt (a), (b) ja (c). Yksivaihemenetelmä, jossa kaikki lähtöaineet saatetaan yhteen samanaikaisesti, sopii myös tämän keksinnön mukaisten esipolymeerien synteesiin. Esipolymeeritie on parhaimpana pidetty menetelmä tämän keksinnön mukaisten reaktiivisten, faasierottuvien polyeetteri-polyuretaani-esipolymeerien valmistamiseksi. Eräässä etusijalla olevassa sovellutuksessa, jota selitetään alla lähemmin, tämän keksinnön mukainen esipolymeeri valmis-

tetaan lisäämällä hitaasti polyoli nestemäiseen di-isosyanaattiin siten, että se suosii isosyanaatti-päätteisen esipolymeerin rajoitettua molekyylipainon jakaantumista, minkä jälkeen lisätään ketjunpidentäjää stökiometrisesti vajaa määrä.

Mitä tahansa valmistusmenetelmää käytetäänkin todetaan yllättäen, että tämän keksinnön mukaisilla reaktiivisilla esipolymeereillä on erinomainen varastointistabiilius. Niitä ei tarvitse stabiloida, esim. asyylihalideilla, kuten muita den polyuretaani-esipolymeerejä. Huolimatta huoneenlämpötilassa 100 %:sena kiinteänä järjestelmänä tapahtuvasta varastoinnista ja huolimatta uretaani- ja/tai urearyhmien konsentraatiosta reaktiivisen isosyanaattilajin läsnäollessa, varastointistabiilius osoittaa pysyvästi lähellä laskettua isosyanaatin teoreettista prosenttimäärää pysyvä vapaan isosyanaatin prosenttimäärä, ja seikka, että näitä järjestelmiä voidaan käsitellä pidennetyn aikajakson ajan ilman, että havaitaan geelinmuodostusta. Edelleen ja samoin yllättävästi on todettu, että läheiset polyuretaani-esipolymeerit, jotka on valmistettu samalla tavalla ja samoista lähtöaineista kuin yllä esitetyt, mutta käyttämällä sellaisia lähtöaineiden osuuksia, jotka eivät noudata yllä yhtälön (b) vaatimuksia, omaavat huomattavasti huonomman varastointistabiiliuden ja niiden kohdalla on vaikeaa saada aikaan isosyanaatin teoreettista prosenttimäärää synteessin aikana.

Uskotaan, että tämä huomattava varastointistabiiliuden ero tämän keksinnön mukaisten esipolymeerien ja toisaalta niiden läheisten esipolymeerien välillä, jotka poikkeavat vain siinä, että niissä käytettyjen lähtöaineiden osuudet eivät täytä yllä esitetyn yhtälön (b) vaatimuksia, johtuu kovan segmentin (segmenttien) sijainnista esipolymeeriketjussa. Tässä käytetyn synteessimenetelmän avulla valmistettujen esipolymeerien, jotka noudattavat kaikkia yllä esitettyjä yhtälöitä (a), (b) ja (c) ja jotka siten osuvat kuvion 1 alueelle D, uskotaan sisältävän kovan segmentin (segmentit) esipolymeeriketjun sisäpuolella kerrostettuna pehmeiden seg-

menttien välissä. Sitä vastoin uskotaan että tässä käytettävän synteesisimenetelmän mukaan valmistettavat esipolymeerit, jotka täyttävät yhtälöt (a) ja (c), mutta eivät yhtälöä (b), ja jotka siten osuvat kuvion 1 D2-alueelle, sisältävät kovat segmentit esipolymeeriketjun johdosta, joka ketju kerrosta pehmeitä segmenttejä kovien väliin.

Yllä esitetyn havainnollistamiseksi mainittakoon, että tämän keksinnön mukainen varastointistabiili esipolymeeri saadaan aikaan orgaanisen di-isosyanaatin (B) ja poly(alkyleeni-eetteri)glykolin (A) ja alhaisen molekyylipainon omaavan bifunktionaalisen ketjunpidentäjän (C) reaktiotuotteesta, jolloin reaktanttien ekvivalenttisuhte on 4:2:1, mikä toteuttaa yllä esitettyt yhtälöt. Tämä esipolymeeri voidaan esittää kaaviomaisesti piirustuksen kuvion 3 kaaviolla (VII).

Samalla tavalla ja samoista lähtöaineista valmistettu esipolymeeri, joka ei kuitenkaan täytä yhtälöä (b), voitaisiin saada aikaan ekvivalenttisuhteella 4:1:2. Tämän esipolymeerin voidaan odottaa tuottavan heikon varastointistabiiliuden ja se voidaan esittää kaaviomaisesti piirustuksen kuvion 3 kaaviolla (VIII).

Uskotaan, että se vaatimus, että tämän keksinnön mukaiset esipolymeerit täyttävät matemaattisesti yllä esitetyn yhtälön (b), vastaa sisäisten kovien segmenttien rakennevaatimusta.

Lisäksi on todettu, että kaikki sisäiset kovat segmentit eivät saa aikaan esipolymeerien varastointistabiiliutta, vaikka yhtälöt (a), (b) ja (c) on täytetty. Näyttää siltä, ettei kovan segmentin ole ainoastaan sijaittava esipolymeeriketjun sisällä, vaan kovan segmentin on oltava "sopiva" kova segmentti. Sopiva kova segmentti on sellainen, joka saa aikaan esipolymeeriketjussa havaittujen kovien ja pehmeiden segmenttien faasierotuksen. Uskotaan, että tällainen faasierotus syntyy pehmeisiin segmentteihin jakaantuneiden kovien segmenttien alueella. Tämä kaksifaasinen morfologia voidaan

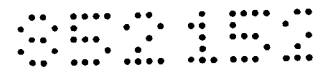
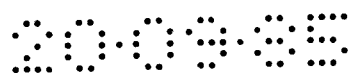
esittää kaaviomaisesti 4:2:1-esipolymeerijärjestelmällä, kuten piirustusten kuvion 3 kaaviossa (IX) on esitetty.

Mainitun kaksifaasimorfologian uskotaan olevan tämän keksinnön mukaisen esipolymeerin stabiiliuslähteen. Se näyttää vähentävän tehokkaasti esipolymeeriketjun liikkuvuutta ja vähentää niiden aktiivisten vetylajien konsentraatiota, jotka ovat käytettävissä reaktioon isosyanaatin kanssa kovien segmenttien alueen läpi ja vähentää siten niitä aktiivisia vetylajeja, jotka ovat käytettävissä kahden alueen välisessä rajapinnassa.

Sopiva kova segmentti on sellainen, joka saa aikaan tämän keksinnön mukaisen esipolymeerin kovien ja pehmeiden segmenttien faasierotuksen. Tekijöitä, jotka saavat aikaan faasierotuksen $(AB)_n$ -tyyppisissä lämpömuovautuvissa polyuretaaneissa, on tutkittu laajalti ja näitä oppeja voidaan käyttää sopien kovien segmenttien aikaansaamiseksi tämän keksinnön mukaisia esipolymeerejä varten. Ks. esimerkiksi julkaisua Multiphase Polymers, Gould, Robert ed., Chapter 1, "Morphology and Properties of Segmented Copolymers", 1979, s. 3-30. Yleensä tekijät, jotka saavat aikaan kaksifaasisen rakenteen, ovat sellaisia, jotka muodostavat termodynaamisen yhteensopimattomuuden kovien ja pehmeiden segmenttien välillä, joka yhteensopimattomuus riippuu segmenttityypistä, segmentin pituudesta, segmentin yhteensopivuudesta, kemiallisesta koostumuksesta, valmistusmenetelmistä ja segmenttien kiteytymiskyvystä.

Koska on olemassa useita tekijöitä, jotka vaikuttavat kovien segmenttien taipumukseen faasierottua pehmeiden segmenttien sisällä oleviin dispergoituihin alueisiin, alan ammattimiehelle on selvää, että ei ole mitään tarkkaa jakoviivaa "sopivien" kovien segmenttien ja "ei-sopivien" välillä tämän keksinnön puitteissa. Jokainen olosuhde ja tilanne on viime kädessä arvioitava itsenäisesti.

Kuten yllä on esitetty, segmentoidun esipolymeerin kova segmentti on tähde, joka on johdettu orgaanisesta di-isosyanaa-



tista (B) ja alhaisen molekyylipainon omaavasta ketjunpidentäjästä (C). Sopivaa kovaa segmenttiä varten tämän reaktiotuotteen on tuotettava kova segmentti, joka on termodynaamisesti yhteensopimaton pehmeän segmentin tai käytetyn polyolin kanssa. Yleensä orgaanisia di-isosyanaatteja ja alhaisen molekyylipainon omaavia ketjunpidentäjiä, jotka ovat tekniikan tasolla tunnettuja, voidaan käyttää tässä keksinnössä niin kauan, kun termodynaamisen yhteensopimattomuuden ehto on täytetty.

Todettu on, että parhaimpana pidettyjä orgaanisia di-isosyanaatteja (B), joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaiseen esipolymeeriin, ovat ne, joiden ominaisuuksia voidaan kuvata useilla tai kaikilla seuraavilla termeillä: kuohkeita, symmetrisiä funktionaalisten isosyanaattiryhmien ympärillä, lujia, aromaattisia, kiteisiä ja erittäin puhtaita. Esimerkkinä ovat: 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti, sykloheksaanidi-isosyanaatti, p-fenyleeni-di-isosyanaatti, 1,5-naftaleeni-di-isosyanaatti, tolueeni-di-isosyanaatti, p-ksyleeni-di-isosyanaatti, heksametyyleeni-di-isosyanaatti, 4,4'-disykloheksyylimetaani-di-isosyanaatti, 4-bis(isosyaanimetyyli)-sykloheksaani, p-tetrametyylikssyleeni-di-isosyanaatti, m-tetrametyylikssyleeni-di-isosyanaatti tai vastaavat. Orgaanisia di-isosyanaatteja (B) voidaan käyttää yksinään tai sekoitettuna muiden kanssa.

Parhaimpana pidetyllä alhaisen molekyylipainon omaavalla bifunktionaalisella ketjunpidentäjällä (C), jota käytetään tämän keksinnön mukaiseen esipolymeeriin, on molekyylipainona noin 40 - noin 500 ja sillä on useita tai kaikki seuraavista ominaisuuksista: symmetrinen, luja, vapaa haarautumista, alhainen molekyylipaino, aromaattinen, kiteinen ja erittäin puhdas. Yllättäen on todettu, että voidaan käyttää oletettua laajempaa ketjunpidentäjien alaa tämän keksinnön mukaisesti ja silti saada esipolymeeri, jolla on tässä esitetyt ominaisuudet. Sopivat ketjunpidentäjät voidaan valita seuraavista yhdisteluokista:

- (i) aromaattiset, avoinketjuiset alifaattiset tai

- sykloalifaattiset glykolit ja niiden yhdistelmät
- (ii) aromaattiset diamiinit,
 - (iii) alkanoliamiinit ja hydroksiaryyliamiinit ja
 - (iv) avoketjuiset alifaattiset ja sykloalifaattiset diamiinit, joiden ajatellaan olevan tyydyttäviä sopivaan synteessimenetelmään.

Esimerkkeinä mainittakoon: 1,4-butaani-glykoli, 1,6-heksaani-glykoli, hydrokinoni-di(2-hydroksietyyli)eetteri, bis(2-hydroksietyyli)-bisfenoli A, bis(2-hydroksipropyli)-bisfenoli A, bis(2-hydroksipropyli)-isoftalaatti, bis(2-hydroksietyyli)-karbamaatti, 1,2-bis(2-aminofenyyli)-etaani, trimetyyliglykoli-di-p-aminobentsoaatti, resorsinoli-di(2-hydroksietyyli)eetteri, 1,4-sykloheksaani-dimetanoli, 4,4'-dihydroksi-difenyyli-sulfoni, 4,4'-metyleeni-bis(o-kloorianiliini), fenyleenidiamiini, metyleeni-bis-(aniliini), etanoliamiini, N,N'-bis-(2-hydroksietyyli)-dimetyylihydantoiini, etyleenidiamiini, butaanidiamiini ja vastaavat. Alhaisen molekyylipainon omaavia bifunktionaalisia ketjunpidentäjiä (C) voidaan käyttää yksinään tai sekoittuna keskenään.

Esillä olevan keksinnön mukaiseen esipolymeeriin käytetyn poly(alkyleenieetteri)glykolin (A) molekyylipaino on noin 600 - noin 3500. Tässä käytetty käsite "poly(alkyleenieetteri)glykoli" tarkoittaa poly(alkyleenieetteri)-rungon makroglykolia, jossa on kaksi terminaalista hydroksiryhmää. Yleisemmin ottaen käsite tarkoittaa difunktionaalista polyeetteriä, jossa on hydroksipääteryhmiä. Nämä yhdisteet on alunperin saatu polymeroimalla syklisiä eettereitä, kuten alkyleenioksiedeita tai dioksolaania tai kondensoimalla glykoleja. Ne ovat toisinaan tunnettuja poly(alkyleeni)glykoleina, poly(alkyleenioksidi)glykoleina, polyglykoleina, polyoksialkyleeneinä, n-polyoksialkyleenidioleina.

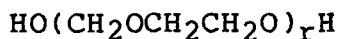
Ne voidaan esittää kaavalla (X):



(X)

jossa R merkitsee alkyleeniradikaalia ja r on suurempi kokonaisluku kuin 1.

Tässä keksinnössä käytettävissä polyeettereissä r on riittävän suuri, että poly(alkyleenieetteri)glykolin molekyylipainona on noin 600 tai tämän yli. Kaikkien alkyleeniradikaalien R ei tarvitse olla tällaisia. Voidaan käyttää makroglykoleja, jotka on muodostettu kopolymeroimalla satunnaisesti tai segmenttinä erilaisten alkyleenioksidien tai glykolien seos tai polyglykoli voidaan johtaa syklisestä eetteristä, kuten dioksolaanista, joka antaa tuloksena kaavan:



mukaisen tuotteen.

Alkyleeniradikaalit voivat olla suoraketjuisia tai niissä voi olla haarautunut ketju, kuten poly(propyleenieetteri)glykolinä. Tyypillisiä tämän yhdisteluokan edustajia ovat polytetrametyleeniglykoli, poly(propyleenieetteri)glykoli, poly(oksietyleni)glykoli ja kopolymeerit, jotka muodostuvat etyleenioksidin ja propyleenioksidin segmentti- tai hajakopolymeroinnista, tai sellaiset, jotka muodostuvat tetrahydrofuraanin ja etyleenioksidin kopolymeroinnista. Poly(alkyleenieetteri)glykoleja (A) voidaan käyttää yksinään tai sekoittuna keskenään.

Edelleen on todettu, että tämän keksinnön mukaisesti valmistetut esipolymeerit voidaan valmistaa muista makroglykoleista, jotka ovat tunnettuja alan ammattimiehelle ja jotka saavat aikaan tässä esitetyt edut. Tällaiset polyolit voivat sisältää polyestereitä, kuten sellaisia, jotka on valmistettu saattamalla kaksiemäksisiä happoja reagoimaan diolien kanssa additiopolymeroimalla epsilon-kaprolaktoneja. Lisäksi sopivat polyolit voivat sisältää hydroksyyli-päätteisiä polyesteriamideja, polykarbonaatteja ja polybutadieenejä tai niiden kopolymeerejä.

Vaikka tämän keksinnön mukaiset etusijalla oleva esipolymeerit valmistetaan difunktionaalisisista yhdisteistä määrättyjen fysikaalisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi, kuten on selvää alan ammattimiehelle, esipolymeerit voidaan valmistaa tarkasti liittämällä korkeampien funktionaalisuuksien lajeja eri määrinä. Esipolymeerin korkeampi funktionaalisuus ja siten suurempi haarautuvuus voidaan liittää järjestelmään polyolin, isosyanaatin tai ketjunpidentäjän avulla.

Tämän keksinnön mukaiset, jopa alhaisen molekyylipainon omaavat esipolymeerit ovat yleensä kiinteitä huoneenlämpötilassa, kun taas tekniikan tason esipolymeerien, joissa ei ole kovia segmenttejä tai liukenemattomia kovia segmenttejä, ei ole yleensä todettu olevan kiinteitä, paitsi paljon korkeammissa molekyylipainoissa. Tämä kiinteä luonne voidaan laskea esipolymeerijärjestelmän korkeamman järjestysasteen ja lisääntyneen molekyylilien vuorovaikutuksen ansioksi, mitä tapahtuu, kun kovat segmentit ryhmittyvät alueilla. On yleisesti määritetty, että ne järjestelmät, jotka tuottavat sopivia kovia segmenttejä kuten tässä on määritetty, faasi-erottuvat huoneenlämpötilassa riittävässä määrin, niin että esipolymeeri on koko ulkomuodoltaan tavallisesti erittäin läpikuultava, valkoinen kiintoaine. Uskotaan, että tämä läpikuultavuus niissä järjestelmissä, joissa ei ole kiteytyneisyyttä pehmeässä segmentissä, johtuu eroista kovien ja pehmeiden segmenttien alueiden taitekertoimissa. On todettu, että tätä läpikuultavuutta, joka tuotetaan tämän keksinnön mukaisten esipolymeerien kaksifaasimorfologiaalla, voidaan käyttää määrittämään kvalitatiivisesti tapahtuvan faasieroituksen määrän ja siten puolestaan voidaan käyttää ensimmäisen likiarvon työkaluna arvioitaessa muodostuneiden kovien segmenttien sopivuutta.

Yllättäen on todettu, että tämän keksinnön mukaiset faasi-erottuvat polyuretaani-esipolymeerit saavat aikaan ainutlaatuiset sulavirtausominaisuudet verrattuna niiden termoplastisiin polyuretaani-vastineisiin, joissa on kovia segmenttejä. On todettu, että nämä faasi-erottuvat esipolymeerit ovat

alhaisessa lämpötilassa sulavia ja sellaisenaan niitä voidaan sulatuskäsitellä alhaisemmissa lämpötiloissa kuin tyyppillisiä termoplastisia polyuretaaneja. Lisäksi näissä esipolymeereissä on yleensä jyrkkä sulatusviskositeetin laskupian kovien segmenttien alueiden sulamisen jälkeen. Kun riittävä energia on saatu aikaan faasi-erottuvaan esipolymeeri-järjestelmään kovan segmentin aiheuttaman molekyylivälisen vuorovaikutuksen poistamiseksi, ja faasi-sekoittumisen mahdollistamiseksi, esipolymeerin alhainen molekyylipaino tuottaa huomattavasti alhaisemman ketjuvuorovaikutuksen ja siten alhaisemman viskositeetin.

Merkittävä piirre, joka saadaan aikaan tässä esitetyn esipolymeerin alhaisen sulatuslämpötilan ominaisuuksilla, on mahdollisuus käyttää kovia segmenttejä, jotka sisältävät ureafunktionaalisuuksia. Tunnettua on, että kovat segmentit, jotka muodostuvat diamiini-ketjunpidentäjistä, saavat yleensä aikaan parannetut fysikaaliset ominaisuudet verrattuna niiden glykolivastineisiin. Kuitenkin lisääntynyt vety-sitoutuminen, joka tavataan tällaisissa ureaa sisältävissä kovissa segmenteissä, vaatii usein liuotinvapaan järjestelmän kuumentamista hajoamispisteeseen, jolloin on käytettävä rajoitettuja liuosjärjestelmiä.

Alhaisessa lämpötilassa sulavat termoplastiset polyuretaanit ovat sinänsä tunnettuja. Kuitenkin tunnetuilla alhaisessa lämpötilassa sulavilla termoplastisilla polyuretaaneilla ei ole yleensä hyviä fysikaalisia ominaisuuksia. Tunnetut alhaisessa lämpötilassa sulavat termoplastiset polyuretaanit on valmistettu esimerkiksi käyttämällä reaktioseosta, joka sisältää difunktionaalisia reagensseja ja suuria määriä monofunktionaalisia yhdisteitä, joissa on aktiivinen vety, kuten alkoholeja tai amiineja. Tällainen reaktioseos tuottaa suhteellisen lyhytketjuisia polyuretaaneja, joilla ymmärrettävästi on heikko ominaisuusprofiili. Lisäksi alhaisessa lämpötilassa sulavia termoplastisia polyuretaaneja on valmistettu sisällyttämällä glykoleja, jotka tuottavat kovia segmenttejä, joilla on alhainen sulamislämpötila, mutta niihin liittyy heikko fysikaalisten ominaisuuksien profiili.

Yleisesti on tiedostettu, että mitä tulee hyviin fysikaalisiin käyttöominaisuuksiin tulee polyuretaanielastomeereissä edullisesti olla pehmeä segmentti, jonka lasisiirtymälämpötila (T_g) on selvästi alle odotetun käyttölämpötilan ja kova segmentti, jonka sulamislämpötila (T_m) on selvästi alle odotetun käyttölämpötilan. Viimeksi mainitun lämpötilan on ymmärretty säätävän koko termoplastisen polyuretaanin sulamislämpötilaa. Tämän keksinnön mukaisten esipolymeerien yllättävä piirre on suuruus, jolla tämän kovan segmentin sulamislämpötila laskee mahdollistaen alhaisen sulamislämpötilan ominaisuudet. Edelleen on todettu, että tämän keksinnön mukaisissa esipolymeereissä on sulavirtausominaisuudet useissa tapauksissa, jotka ovat selvästi sen alle, jonka voitaisiin katsoa olevan kovan segmentin sulamislämpötilan (T_m). Erityisesti termomekaaninen analyysi ja sulaindeksi osoittavat pehmenemispisteen ja sulavirtausta differentiaali kalorimetrillä määritetyyn sulamislämpötilaan (T_m) liittyvän endotermin alapuolella. Yhtä yllättävää on se, että sen jälkeen kun esipolymeerin on annettu kovettua, jopa vedellä, kovan segmentin sulamislämpötila (T_m) on kasvanut huomattavasti korkeampiin lämpötiloihin, jolloin saadaan kovettuneita polyuretaanielastomeerejä, joilla on poikkeukselliset fysikaaliset ominaisuudet ja jotka joissakin tapauksissa pysyvät sulatuskäsittelyyn, vaikkakin merkittävästi korkeammassa lämpötiloissa kuin mitä on tyypillistä muille tekniikan tason termoplastisille polyuretaaneille. On mahdollista, että tämä tämän keksinnön mukaisten faasi-erottuvien, segmentoitujen esipolymeerien ominaisuus johtuu sekä alhaisesta molekyylipainosta että faasisekoittumisesta ja/tai esipolymeerin alhaisemmasta järjestelystä ja parantuneesta faasi-erottumisesta ja/tai korkeammasta järjestelystä yhdessä korkeamman molekyylipainon kanssa, kun esipolymeeri on kovettunut.

Kovettu polymeeri, joka on saatu kovettamalla tämän keksinnön mukainen esipolymeeri, voi olla termoplastinen polyuretaani, jonka sulatuskäsittelylämpötila on olennaisesti enemmän kuin esipolymeerin sulatuskäsittelylämpötila.

Kuten yllä on mainittu, käytettiin termooanalyysiä, nimittäin differentiaalikolorimetriä (DSC), termomekaanista analyysiä (TMA), sulaindeksiä (MFI), termogravimetristä analyysiä (TGA) ja gradienttikuumalevyä (GHP) eri faasialueiden ja esitettyjen termisten ominaisuuksien osoittamiseksi ja tutkimiseksi. Kirjallisuudesta löytyy paljon julkaistua tietoa segmentoitujen polyuretaanien analysoimisesta näiden termisten menetelmien kautta. Ks. esimerkiksi katsausta Multiphase Polymers, Gould, Robert., ed., luku 4, "Thermoplastics Polyurethane Elastomer Structure - Thermal Response Relations", 1979, ss. 83-96 ja sen viitejulkaisuja.

Tämän keksinnön mukaisista esipolymeereistä valmistetuilla segmentoiduilla polyuretaanielastomeereillä on erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet, jotka ovat tyypillisiä $(AB)_n$ segmentoiduille polyuretaanikopolymeereille, mitattuna ääri-
vetolujuudella, venymällä, kimmomoduulilla ja repäisylujuu-
della. Tämän keksinnön mukaiset esipolymeerit voidaan kovettaa tavanomaisilla tekniikan tason isosyanaatti-päätteisten esipolymeerien kovettamismenetelmillä. Esimerkkinä ovat kosteus, blokatut amiinit, oksatsolidiinit, epoksit, tri-
isosyanuraatti-rengasmuodostus, allofonaatti- ja biureettisilloitus ja vastaavat. Käytetyn kovettamistekniikan mukaan muodostuva polyuretaanielastomeeri, kun kovettaminen on suoritettu, voi olla joko kuumassa kovettuva polyuretaani tai termoplastinen polyuretaani, jolla on korkeampi sulamislämpötila.

Kuten on selvää alan ammattimiehille, tämän keksinnön mukaisen elastomeerien lopullisia fysikaalisia ominaisuuksia voidaan vaihdella huomattavasti vaihtelemalla reagoimaan saatettuja lajeja, niiden stökiometriaa ja molekyyllipainoa. Sellaisenaan tarkan rajan määrittäminen kovettettujen esipolymeerien välillä, niin että ne täyttävät yllä esitetyt yhtälöt (a), (b) ja (c) ja niillä on elastomeerisiä tai plastisia ominaisuuksia, on käytännöllisesti katsoen mahdotonta. Esipolymeerissä käytettyjen reagenssien määrä riippuu mm. sekä esipolymeerin että lopullisen kovettuneen polyuretaanin halutuista ominaisuuksista.

Tämän keksinnön mukaisilla esipolymeereillä saadaan aikaan eräs ainutlaatuinen etu. S.o. niitä voidaan käyttää suoraan yksikomponentti-, 100 %:sina kiintoainejärjestelminä ja niiden voidaan antaa kovettua, jolloin saadaan erinomaisia lopullisia fysikaalisia ominaisuuksia. Lisäksi tässä esitetyjä esipolymeerejä voidaan käyttää yhdistettynä muiden hartsi-
sien kanssa ja/tai kovettamismenetelmien kanssa muiden ainutlaatuisten lopputulosten aikaansaamiseksi.

Esimerkkinä voidaan käyttää menetelmiä, kuten polymeeriseostaminen polyseoksilla tai läpikasvattamalla polymeerisiä verkostoja. Koska tämän keksinnön mukaiset esipolymeerit ovat niin monipuolisia, ne voidaan sovittaa tarkasti erilaisten sulatuskäsittelylämpötilojen tuottamiseksi ottamalla huomioon sellaiset tekijät, kuten yllä on esitetty; siten esipolymeeri voidaan "sovittaa tarkasti", niin että se sopii muiden hartsi-
sien käsittelyvaatimukseen ja sellaisenaan voidaan liittää helpommin. Esimerkkinä tässä esitetyt esipolymeerit on liitetty onnistuneesti runsaasti täytettyihin etyleeniakryylihartseihin alle 5 paino-%:n määrinä, jolloin yllättävästi aikaisemmin mahdollinen repäisylujuus kaksinkertaistuu. Edelleen on todettu, että tämän keksinnön mukaiset esipolymeerit voisivat osoittautua käyttökelpoisiksi polymeeriseoksina, -seosteina ja läpikasvatettuina polymeeriverkostoina polyakrylaattien, polymetakrylaattien, polyamidien, polyamiinien, polysulfidien, polyeettereiden, polyestereiden, polykarbonaattien, polykloropreenien, poly(vinyylikloridien), polysiloksaanien, vinyyli-
polymeerien ja vastaavien kanssa.

Tämän keksinnön mukaisilla faasi-erottuvilla segmentoiduilla polyeetteri-polyuretaani-esipolymeereillä aikaansaatua ainutlaatuista ja arvokasta tulosta on polyeetteri-esipolymeerien hyvä fysikaalinen väliominaisuusprofiili ennen kovettamista. Polyeetteri-esipolymeerit, joita on tavanomaisesti markkinoilla tekniikan tasolla, eivät yleensä saa hyviä fysikaalisia ominaisuuksia ennen kuin olennaisesti vasta niiden kovettuneissa muodoissa. Tämän keksinnön mukaisten etteri-

esipolymeerien segmentoitu, faasi-erottuva luonteen tulokse-
na tapahtuu nopea kasvu ilmeisessä silloituksessa, kun esi-
polymeerin annetaan jäähtyä käsittelyn aikana. Tämä saa ai-
kaan korkeamman molekyylien välisen vuorovaikutuksen, jol-
loin saadaan erittäin tehokas viskositeetti tai mitä ylei-
sesti kutsutaan "raakalujuudeksi". Siten nämä esipolymeerit
kehittävät joitakin hyvistä fysikaalisista ominaisuuksistaan
ennen kovettamista funktionaalisen isosyanaatti-ryhmän ansi-
osta.

Tämän keksinnön mukainen esipolymeeri voidaan muodostaa muo-
toilluksi tuotteeksi, kuten putkeksi tai tangoksi ja kovet-
tuneena muotoillun tuotteen vetolujuus on vähintään
yhdessä suunnassa yli 500 psi (3,45 MN/m²) ja mieluummin yli
5000 psi (34,47 MN/m²).

Kovetetulla kalvolla, joka on valmistettu tämän keksinnön
mukaisesta esipolymeeristä, voi olla yksi tai useampi seu-
raavista ominaisuuksista:

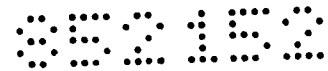
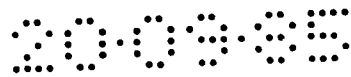
- (a) vetolujuus vähintään yhdessä suunnassa yli
500 psi (3,45 MN/m²), mieluummin yli 1000 psi
(6,89 MN/m²), etenkin 2000 psi (13,79 MN/m²) ja
erityisesti 5000 psi (34,47 MN/m²);
- (b) venymä yli 200%;
- (c) korkea kulutuskestävyys;
- (d) alkurepäisylujuus yli 170 pli (29,7 kN/m);
- (d) repäisyn etenemislujuus yli 0,10 lb (0,44 N)
300 mikrometrin paksuudessa ja/tai yli 0,02 lb
(0,089 N) 200 mikrometrissä.

Edelleen ja yllättävästi tämän keksinnön mukaisilla esi-
polymeereillä on haluttu taipumus olla vähän vaahtoavia
kovetettaessa vedellä, etenkin verrattuna tekniikan tasolla
tavanomaisempiin esipolymeereihin. Näin on etenkin tapauk-
sissa, joissa segmenteillä on suurempi pyrkimys faasi-
erottumaan. Tämä saa aikaan parantuneita fysikaalisia omi-
naisuuksia suuremmissa poikkileikkauspaksuuksissa kuin mitä
olisi mahdollista ilman vähentynyttä vaahtoamista.

Vielä eräs odottamaton lopputulos todettiin tämän keksinnön mukaisissa esipolymeereissä, jotka oli valmistettu polyoksietyleenin poly(alkyleenieetteri)glykolista (A). Sopivia kovia segmenttejä sisältävien segmentoitujen faasierottuvien polyoksietyleenin-esipolymeerien kohdalla todettiin, että niistä koostuvilla kalvoilla oli kovetuksen jälkeen samalla korotettu kosteushöyryn siirtonopeus ja kasvanut fysikaalisten ominaisuuksien profiili. Historiallisesti on ollut vaikeaa saada aikaan vaadittuja fysikaalisia ominaisuuksia, so. äärivetolujuutta, äärivenymää, kimmomoduulia, repäisy-
lujuutta ja kulutuskestävyyttä erittäin hydrofiilisessä polymeerissä, jotta sitä voitaisiin käyttää kaupallisesti. Erityisesti erittäin hydrofiilisistä polymeereistä koostuvat kalvot ovat yleensä heikkoja tai ne vääntyvät tai vaurioituvat helposti kulutuksen ja/tai taipumisen johdosta, etenkin kun vesi on turvottanut niitä.

Tähän mennessä on ollut tarpeen löytää sopivin kompromissi kosteushöyryn siirron ja fysikaalisten ominaisuuksien välillä. Tässä määriteltä esipolymeeri-reitti saa aikaan elastomeerin, jolla on korkea kosteushöyryn siirtonopeus fysikaalisten ominaisuuksien huonontumatta samanaikaisesti. Ne päinvastoin pikemmin parantuvat. Tämän kosteushöyryn siirtonopeuden ja fysikaalisten ominaisuuksien lisääntymisen uskotaan olevan tulos heterofaasirakenteesta, joka muodostuu näiden esipolymeerien polyuretaaneissa. Tuloksena polyoksietyleenin pehmeä segmentti "vahvistuu" kovan segmentin alueiden johdosta ja vesimolekyyli saa aikaan lyhyemmän tehokkaan diffuusioratapituuden hydrofiilisessä pehmeässä alueessa kuin mitä voitaisiin odottaa homofaasissa, joka sisältää samanlaisen painoprosentin hydrofiilistä polyoksietyleenä.

Edelleen tässä aikaansaadun esipolymeeri-reitin ansiosta saadaan halutut fysikaaliset ominaisuudet sekä on mahdollista suorittaa sulakäsittely US-patenttijulkaisussa 3,901,852 esitetyn rajoituksen ulkopuolella, jonka rajoituksen mukaan kaikkien molekyyliä olevien pehmeiden segmenttien sekä siinä olevien kovien välillä tulee vallita painoon perustuva



tasapaino. Lisäksi tämä keksintö mahdollistaa suuremman reaktioseoksen polyoksietyleenipitoisuuden kuin US-patentissa 4,367,327 esitetty suurin pitoisuus, eli 45 paino-%, ja silti sillä on vielä erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet.

Kovetetulla kalvolla, joka on valmistettu tämän keksinnön mukaisesta esipolymeeristä, jossa polyoli on polyoksietyleenini, voi olla kosteushöyryn siirtonopeutena (kuten myöhemmin määritellään) yli 5000, edullisesti yli 10000 ja etenkin yli 15000 g/m² . 24 tuntia . 2 mils (2 mils = 50,8 mikrometriä).

Tämän keksinnön mukaisten reaktiivisten segmentoitujen, faasierottuvien polyeetteri-polyuretaani-esipolymeerien fysikaaliset ominaisuudet, ominaispiirteet ja ulottuvuus tekevät niistä erittäin käyttökelpoisia mm. liimoina, päällysteinä ja tiivistysaineina.

Kuten yllä on esitetty tämän keksinnön mukaiset esipolymeerit valmistetaan mieluummin esipolymeerimenetelmällä ja etenkin panos-esipolymeerimenetelmällä, kuten tässä on esitetty. Reaktanttien sekoitus voidaan suorittaa millä tahansa tekniikan tasolla tavanomaisella menetelmällä ja laitteella. Sopivimmin yksittäiset komponentit saadaan uretaanilaatuna ja sellaisenaan niillä on alhainen kosteuspitoisuus tai ne voidaan pitää olennaisesti vaipaina veden läsnäolosta käyttämällä tavanomaisia menetelmiä, esimerkiksi tislaamalla atseotrooppisesti tai kuumentamalla alennetussa paineessa lämpötilassa, joka käytetyssä paineessa veden kiehumispisteen yläpuolella. Viimeksi mainittu menetelmä suoritetaan mieluummin poistamalla kaasukomponenteista.

Tässä esitetyt reaktanttien osuudet ovat yhdenmukaisia yllä määriteltujen ekvivalenssisuhteiden kanssa.

Di-isosyanaatti (B) laitetaan reaktioastiaan ensin ympäristön lämpötilassa, mieluummin olosuhteissa, jotka minimoivat altistumisen ympäristön kosteudelle. Reaktioastia evakuoidaan ympäristön kosteudesta ja suojataan typellä. Di-iso-

syanaatti, joka on inertissä typen atmosfäärissä, saatetaan sitten lämpötilaan, joka on yleisesti 40°C - 100°C , mieluummin minimilämpötilassa, joka on juuri käytetyn di-isosyanaatin sulamispisteen yläpuolella. Di-isosyanaattiin lisätään poly(alkyleeni-eetteri)glykoli (A) nesteenä, joka on toistuvasti kuumennettu samaan lämpötilaan kuin di-isosyanaatti. Glykoli lisätään tipoittain di-isosyanaattiin nopeudella, joka mahdollistaa sen, että glykoli on olennaisesti peittynyt di-isosyanaatilla minä tahansa ajankohtana. Tämä tarkoittaa, että varsinainen prosenttimääräinen vapaa isosyanaatti mitattuna dibutyyliminiinititrauksella tai ekvivalenttimenetelmällä, lähenee teoreettista vapaan isosyanaatin prosenttimäärää, jota odotetaan glykolilisäyksen tunnetun määrän johdosta sinä hetkenä. Glykolin lisäyksen jälkeen näin muodostunut isosyanaatti-päätteinen esipolymeeri kuumennetaan siihen kokeellisesti todettuun minimilämpötilaan, jossa tämän keksinnön mukaista esipolymeerituotetta muodostuksen jälkeen vielä voidaan sekoittaa käytetyssä astiassa. Mm. muodostuneen kovan segmentin, halutun molekyyllipainon ja käytetyn reaktioastian/sekoittimen mukaan tämä minimilämpötila on noin 60 - noin 150°C . Tavallisesti ympäristön lämpötilassa oleva bifunktionaalinen ketjunpidentäjä (C) laitetään väliesipolymeeriin heti, kun tämä on, tai ennen kuin se on, siinä lämpötilassa, jossa muodostuvaa eksotermiä voidaan käyttää sen edistämiseksi, että reaktiomassa saavuttaa halutun lopullisen lämpötilan. Lisäys voi tapahtua hetkenä, jolloin ketjunpidentäjän reaktiivisuus on riittävän hidas, niin että se ei saa aikaan viskositeetin kasvua yli sen, minkä järjestelmä voi käsitellä, kun lämpötila kasvaa. Mieluummin ketjunpidentäjä lisätään kaikki kerrallaan, ellei eksotermi saa aikaan lämpötilan kasvua halutun yli.

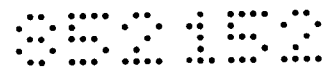
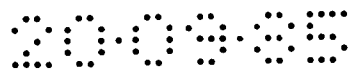
Juuri ennen tai sen jälkeen, kun ketjunpidentäjä on lisätty, reaktiomassasta poistetaan kaasun tyhjän avulla. Tyypillisesti kaasunpoisto voi tapahtua heti kun esipolymeerin läpi-kuultavuus alkaa näkyä tai samalla tavalla kun viskositeetin nähdään kasvavan merkittävästi. Reaktiomassa pidetään samas-

sa lämpötilassa, kunnes vapaan isosyanaatin pitoisuus laskee arvoon, joka on 0 - 20 % sen arvon yläpuolelle, joka on laskettu vapaan isosyanaatin teoreettiselle lopulliselle prosenttimäärälle. Tämän jälkeen esipolymeeri poistetaan sopiviin säiliöihin ja suljetaan typpiatmosfäärissä ympäristön kosteuden poissulkemiseksi.

Vaihtoehtoisesti etusijalla olevassa panosesipolymeerimenetelmässä poly(alkyleenieetteri)glykoli (A) voidaan lisätä di-isosyanaattiin nopeudella, joka on ^{edellä} yllä parhaimpana pidetyssä menetelmässä esitetyn yläpuolella, ja nopeudella, joka ei aiheuta ei-toivottua lämpötilan kasvua eksotermin johdosta.

Kun tämän keksinnön mukaiset esipolymeerit valmistetaan vähemmän sopivalla kertakäyttömenetelmällä, reagenssit saatetaan yhteen olennaisesti samanaikaisesti missä tahansa järjestyksessä. Edullisesti poly(alkyleenieetteri)glykoli (A) ja bifunktionaalinen ketjupidentäjä (C) esisekoitetaan ja syötetään reaktioastiaan yhtenä ainoana komponenttina, jolloin toisena komponenttina on di-isosyanaatti (B). Tämä reaktio suoritetaan edullisesti lopullisen reaktiolämpötilan alueella, kuten yllä on esipolymeerimenetelmässä esitetty. Yleensä esipolymeeristä voidaan poistaa kaasu, kuten edellä on esitetty, läpikuultavuuden tai lisääntyneen viskositeetin hetkenä. Kaasusta vapautettu esipolymeeri siirretään sopivaan säiliöön heti, kun vapaan isosyanaatin pitoisuus on noin 0 - 20 % teoreettisen päätepisteen yli.

On edullista minimoida reaktiomassan lämpötila ja aika korkeassa lämpötilassa, niin että vältetään ei-toivotut sivureaktiot, joita voi tapahtua, kuten allofonaatti-, biureetti- ja tri-isosyanuraatti-ryhmien muodostus. Tällaiset sivureaktiot aiheuttavat haaroittumista ja silloittumista ja saavat aikaan tuotteen sulamispisteen ei-toivotun kohoamisen samoin kuin hajottavat segmentoidun järjestelmän järjestyksen.



Voi olla toivottavaa, mutta ei välttämätöntä, lisätä katalysaattori tämän keksinnön mukaisten esipolymeerien valmistamiseksi käytettyyn reaktioseokseen. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää mitä tahansa tavanomaisesti tekniikan tasolla isosyanaatin ja aktiivista vetyä sisältävän yhdisteen reaktion katalysoimiseksi käytettyä katalysaattoria. Käytetyn katalysaattorin määrä on yleensä noin 0,02 - noin 2,0 painoprosenttia reagensseista.

Haluttaessa tämän keksinnön mukaisiin esipolymeereihin voidaan lisätä missä tahansa sopivassa valmistuksen vaiheessa lisäaineita, kuten pigmenttejä, täyteaineita, voiteluaineita, stabilointiaineita, antioksidantteja, väriaineita, tulenestoaineita ja vastaavia, joita käytetään yleisesti polyuretaani-elastomeerien yhteydessä. On oltava yhtä huolellisia lisäaineiden alhaisen kosteustason varmistamiseksi kuin on tarkoituksenmukaista tavanomaisessa polyuretaani-esipolymeeri-teknologiassa.

Vaihtoehtona yllä esitettyyn panosmenetelmään voidaan todeta, että yhtä hyvin sopivia tämän keksinnön mukaisia esipolymeerejä voidaan valmistaa yhtäjaksoisesti, esimerkiksi käyttämällä reaktioekstruuderia. Edelleen on todettava, että parhaimpana pidetty menetelmä, joka mahdollistaa funktionaalisten amiiniryhmien korkeat reaktiivisuudet tässä esitettyjen esipolymeerien valmistuksessa, voisi olla iskutyypinen ekstruuderia, joita tyypillisesti käytetään reaktio-injektiovalusekoitinpäissä.

Elastomeerillä päällystetty kudokse voidaan valmistaa tämän keksinnön mukaisella esipolymeerillä, kuten on esitetty kuviossa 2. Siinä yhtäjaksoinen hihna 2, joka on fluorattua etyleeni-propyleeni-fluorihiilipolymeeriä, kulkee kuumentuneen telan 4 yli ja tämän keksinnön mukainen nestemäinen polymeeri 6 levitetään hihnalle 2 kaavinterällä 8 kalvon 10 muodostamiseksi sille. Hihna ja kalvo kuljetetaan kylmän telan 12 yli nuolilla osoitetussa pyörimissuunnassa ja kudokse 14 levitetään kalvolle 10 telojen 12 ja 16 nipissä, kuten on

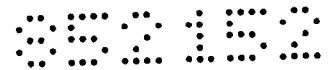
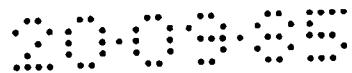
esitetty. Kalvossa on sama raakalujuus tässä kohdassa ja se on hieman tahmea. Kalvoa kannattava sekarakenteinen tekstiili otetaan pois hihnalta 2 kuorintapakilla 20 ja sitten sekarakenne kulkee tavanomaiseen kovetusvaiheeseen, jota ei ole esitetty, mikä on esitetty nuolilla, jolloin saadaan kudokset, joka on päällystetty tämän keksinnön mukaisella elastomeerillä.

Kudoksessa, jossa on kovettu päällyys, joka on valmistettu tämän keksinnön mukaisesta esipolymeeristä, jossa polyoli on polyoksietyleni, voi olla kosteushöyryn siirtonopeutena (kuten määriteltä myöhemmin) yli 3000 g/m^2 . 24 tuntia ja joka on yli 50 ja mieluummin yli 75% siitä, mikä kudoksella on yksinään, ja etenkin se on verrattavissa yksinään käytetyn kudoksen vesihöyryn siirtonopeuteen.

Alla selitetään testiä, jota käytettiin määrittämään kosteushöyryn siirtonopeus (MTVR). Menetelmän on todettu sopivan ohuiden (yleisesti alle 10 mils (254 mikrometriä) hydrofiilisten kalvojen ja niistä valmistettujen sekarakenteiden testaamiseen.

Menetelmässä noin 70 ml kyllästetyn kaliumasetatin ja tislattun veden liuosta laitetaan 4,5 unssin (130 ml) polypropyleenikuppiin, jonka sisäläpimitta on 6,5 cm suussa. Paisutettua polytetrafluorietaania (PTFE) oleva kalvon, jonka Gurley-luku on 5,5 sekuntia, kuplapiste 26,8 psi (185 kN/m^2), paksuus 25 mikrometriä ja paino 12 g/m^2 , ja jota toimittaa W.L. Gore & Associates, Incorporated, Elkton, Maryland, tuotemerkillä PN 10300Na, kuumasaumataan kupin reunan tiiviin, vuotamattoman, suolaliuosta sisältävän mikrohuokoisen sulun tuottamiseksi. Samanlainen paisutettua PTFE:tä oleva kalvo asennetaan tiivistiin 5 tuuman (13 cm) kirjontarenkaan sisälle ja kellutetaan vesikylvyn pinnalla. Vesikylvyyksikkö pidetään 23°C :ssa $\pm 0,1^\circ\text{C}$ käyttämällä lämpötilasäädettyä tilaa ja vesikiertokylpyä.

Näyte, jonka MVTR:ää on tarkoitus testata, asennetaan tiiviisti läpimitaltaan 3 tuumaa (8 cm) olevaan kirjontarenkaa-



seen ja saatetaan tasapainoon 48 tunnin kuluessa kammiossa, jonka suhteellinen kosteus on 86%. Kalvo asetetaan sitten jälleen tiivistä kirjontarenkaaseen ja sijoitetaan pinta alaspäin kelluvan PTFE-kalvon pinnalle.

Kuppiyksikkö punnitaan lähimpään 1 mg:aan ja sijoitetaan käännetyllä tavalla testinäytteen keskiosan päälle.

Vedenkuljetus saadaan aikaan veden ja kyllästetyn suolaliuoksen välillä syntyvän käyttövoiman avulla, joka tuottaa diffuusion avulla tapahtuvan vesivirran tässä suunnassa. Näytettä testataan 15 minuutin ajan ja kuppiyksikkö poistetaan sitten ja punnitaan jälleen 1 mg:n tarkkuudella.

Näytteen MVTR lasketaan kuppiyksikön painonlisäyksestä ja se ilmaistaan veden grammoina/näytteen pinta-alan $m^2/24$ tuntia.

Toinen kuppiyksikkö punnitaan samanaikaisesti 1 mg:n tarkkuudella ja sijoitetaan testinäytteen päälle käännetyllä tavalla kuten edellä. Testi toistetaan, kunnes havaitaan vakaa MVTR kahdella toistuvalla MVTR-arvolla. Näiden kalvojen kanssa tämä vaatii ainoastaan kaksi peräkkäistä testiä.

Kalvon useita paksuuksia testataan ja niiden arvot ekstrapoloidaan normalisoidun kalvopaksuuden (2 mils, 51 mikrometriä) suhteen suoraa vertailua varten, milloin tarkoituksenmukaista.

Esimerkissä esitetyt hankausarvot johdettiin, kuten on esitetty julkaisussa Federal Standard 191, Method 5304, paitsi, että hankausaine oli 70x50 mesh ruostumatonta terästä oleva verkko. Hankauksen poisjäänti määritettiin vuodolla veden suhteen hydrostaattisessa 30 tuuman (76,2 cm) painetestissä 3 minuutin ajan julkaisun Federal Standard 191, Method 5516 mukaisesti. Hankaukset on esitetty hangattujen jaksojen määränä, joissa ei esiintynyt vuodon aiheuttamaa vikaan.

ESIMERKKI 1

Tämän keksinnön mukainen esipolymeeri valmistettiin 196,2 g:sta (1,570 mooliekvivalenttia) 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia (B), 386,2 g:sta (0,7847 mooliekvivalenttia) poly(oksitetrametyyleeni)glykolistä (A), jonka molekyylipaino oli 1000, ja 17,64 g:sta (0,3920 mooliekvivalenttia) 1,4-butaanidiolista (C) käyttämällä seuraavaa erityisen edullista menetelmää:

4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti lisättiin 100 ml:n vaipalla varustettun hartsikattilaan huoneenlämpötilassa ja koko pullo evakuoitiin tyhjöillä ja puhdistettiin typellä. 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti kuumennettiin sitten 80°C:seen, mikä sulatti di-isosyanaatin. Di-isosyanaattiin lisättiin sekoittamalla lisäyssuppilosta huoneenlämpötilassa poly(oksitetrametyyleeni)glykoli. Poly(oksitetrametyyleeni)-glykolistä oli edellä poistettu kaasua kuumentamalla 95°C:seen alennetussa paineessa 2 tunnin ajan. Poly(oksitetrametyyleeni)glykoli lisättiin 1,5 tunnin kuluessa. 20 lisäminuutin jälkeen vapaan isosyanaatin arvoksi todettiin 5,6 % määritettynä vakiokäytössä olevalla dibutyylimiinititrausmenetelmällä.

Näin muodostettuun isosyanaatilla peitettyyn poly(oksitetrametyyleeni)glykoliin lisättiin 1,4-butaanidiolia yhdessä erässä sekoittaen nopeasti ja puhdistamalla typellä. 30 minuutin kuluttua vapaan isosyanaatin arvoksi todettiin 2,7 % ja esipolymeeri muuttui värittömästä läpikuultavan valkoiseksi.

Näin muodostettu segmentoitu esipolymeeri (esipolymeeri I) kaadettiin lämpimänä reaktorista suoraan maalikannuihin, jotka oli puhdistettu typellä ja suljettu. Esipolymeeri I voi olla kaaviomaisesti kuten piirustusten kuviossa 3 on esitetty kohdassa III.

Näin muodostetun ja pakatun esipolymeerin I todettiin olevan varastointistabiili 4 kuukauden kuluttua, mitä osoitti toi-

saalta se, että isosyanaatin määrä oli stabiloitunut arvoon 2,6, ja toisaalta se, että esipolymeeriä saatettiin käsitellä halutulla tavalla. Tämän esipolymeerin taulukossa 1 esitetyt ominaisuudet havainnollistavat osaltaan keksintöä.

Taulukossa on myös esitetty kosteudessa kovetetun kalvon ominaisuudet. Kovetettu kalvo valmistettiin kuumentamalla esipolymeeriä I sisältävää säiliötä 110°C:ssa 30 minuutin ajan, sitten käyttämällä poikkileikkaukseltaan pienennettyä tankoa, jossa oli kiinteä 0,13 mm väli, valamalla kalvo esipolymeeristä I suoraan irroituslevylle kuviossa 2 esitetyn menetelmän mukaisesti. Kalvo kovetettiin sitten sijoittamalla se kammioon, jossa oli 90 - 100 %:n suhteellinen kosteus ympäristön lämpötilassa.

TAULUKKO 1

ESIPOLYMEERIN I OMINAISUUDET

Pehnemispiste

62°C

(Perkin-Elmer TMA-laitteella
mitattuna, probe 0209, 2 g:n
paino)

Sulaindeksi

2,16 kg 65°C:ssa

2,31 g/10 min

2,16 kg 75°C:ssa

80,6 g/10 min

ESIPOLYMEERISTÄ I VALMISTETUN KOVETETUN KALVON FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Paksuus

0,086 mm

<u>Murtovetolujuus</u>	4600 psi (31,7 MN/m ²)
(ASTM standardin D882-81 mukaan)	
<u>Murtovenymä</u>	510 prosenttia
(ASTM standardin D882-81 mukaan)	
<u>Kimmomoduuli</u>	
(ASTM standardin D882-81 mukaan)	4400 psi (30,3 MN/m ²)
<u>Repimislujuus</u>	
Alussa (ASTM standardi D1004-66)	240 pli (42,0 kN/m)
Edistynyt (ASTM standardi D1938-67)	0,077 lb (34,9 g)
	0,086 mm:n pak-
	suudessa
<u>Pehnemispiste</u>	205°C
(TMA)	
<u>Sulaindeksi</u>	9,95 g/10 min
7,06 kg 193°C:ssa	

ESIMERKKI 2

"Raakalujuus"-ominaisuuksien ja tämän keksinnön mukaisten esipolymeerien fysikaalisten ominaisuuksien väliprofiilin havainnollistamiseksi valmistettiin esipolymeeri, joka oli luonteeltaan tutumpi alan ammattimiehelle, sen vertaamiseksi esipolymeerin I kanssa. Tavanomainen esipolymeeri valmistettiin 100,8 g:sta (0,8064 mooliekvivalenttia) 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatista (B) ja 199,2 g:sta (0,605 mooliekvivalenttia) poly(tetrametyyleeni)glykolia (A), jonka molekyylipaino oli 650. Tämä sai aikaan tavanomaisen esipolymeerin poly(tetrametyyleeni)glykolin painoprosentin lopullisen molekyylipainon, joka läheni esipolymeeriä I.

Tavanomainen esipolymeeri syntetisoitiin esimerkissä 1 esitetyn menetelmän tavoin ennen ketjunpidentäjän lisäystä. Lopulliseksi isosyanaatin arvoksi todettiin 2,62 %. Tällä tavalla valmistetun esipolymeerin todettiin olevan kirkas, erittäin viskoosi neste. Tavanomainen esipolymeeri on kaavio-
maisesti esitetty piirustusten kuviossa 3 kohdassa (X).

Tavanomaisen esipolymeerin ja esipolymeerin I raakalujuuden välisen eron osoittamiseksi käytettiin seuraavaa kuorintatestiä.

Esipolymeerien kuumennettu näyte valmistettiin ja siten valmistettiin kalvo kummastakin käyttämällä poikkileikkaukseltaan pienennettyä tankoa, jossa oli kiinteä 0,076 mm:n väli ja valamalla kalvo suoraan kudokselle, joka koostui 0,7 unssista/jaardi (57,6 g/m²) Tafetaa. Toinen kerros Tafetaa sijoitettiin välittömästi valetun kalvon päälle tasaisella kohdistetulla paineella kerrosten laminoimiseksi yhteen metalli- ja kumitelojen välisessä nipissä. Yhden tuuman levyiset suikaleet meistettiin sitten ja kuorintatesti suoritettiin niillä 10 minuutin kuluessa kalvoa valettaessa. Tavanomainen esipolymeeri tarvitsi 0,2 - 0,25 paunan (0,9 - 1,1 N) kuorintavoiman, kun taas esipolymeeri I tarvitsi vähintään kaksinkertaisen tavanomaisen esipolymeerin kuorinta-

voimasta. Vikatapa oli molemmissa tapauksissa kohesiivinen luonteeltaan.

ESIMERKKI 3

Useita esillä olevan keksinnön mukaisia hydrofiilisiä järjestelmiä valmistettiin 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatin, eri molekyylipainoja omaavien poly(oksietyleeniglykolien (A) ja hydrokinonidi(2-hydroksietyyli)eetterin (C) eri ekvivalenttimääristä käyttämällä seuraavaa menetelmää.

Höytäleistä 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia laitettiin reaktoriin ja sen annettiin sulaa kuivassa kaasuhuuhte- lussa kuumentamalla 80°C:seen ja sekoittaen. 80°C:sta poly- oksietyleeniä lisättiin hitaasti noin 2 tunnin aikana kuumennetusta lisäyssuppilosta sekoitettuun reaktioastiaan. Polyoksietyleenistä oli edellä poistettu kaasu 100°C:ssa alennetussa paineessa noin 2 tunnin aikana. Teoreettinen isosyanaatin prosenttimäärä (vakiokäytössä olevalla dibutyylimamiinititrauksella määritettynä) saavutettiin yleensä tunnin sisällä polyoksieteenin lopullisen lisäyksen jälkeen. Näin saadusta isosyanaatti-terminaalista polyoksieteenistä poistettiin kaasu alennetussa paineessa tässä vaiheessa, kun lämpötila oli noussut 100°C:seen. Korotetulla typpihuuhte- lulla ja sekoittaen hydrokinoni-di(2-hydroksietyyli)-eetteri lisättiin reaktioon 100°C:ssa. Välittömästi hydrokinoni- di(2-hydroksietyyli)eetteri-lisäyksen jälkeen reaktio- lämpötila nostettiin 125°C:seen. Tästä pisteestä eteenpäin tuotteesta poistettiin kaasua alennetussa paineessa. Hydrokinoni-di(2-hydroksietyyli)eetteri-lisäyksen jälkeen havaittiin viskositeetin kasvu ja vähän tämän jälkeen tuot- teesta tuli läpinäkyvä. Kun tuotteen isosyanaattipitoisuus läheni teoreettista arvoa, tavallisesti noin tunnin sisällä hydrokinoni-di(2-hydroksietyyli)eetterilisäyksestä, lämmin, paksu, läpinäkyvä valkoinen esipolymeeri tyhjennettiin maa- likannuun, joka oli täytetty typellä, minkä jälkeen kannu suljettiin ja esipolymeerin annettiin jäähtyä. Tämän jälkeen

esipolymeerien isosyanaattiarvoja valvottiin ja esipolymeerien todettiin olevan hyvin stabiileja pitkähkön aikaa. Tässä valmistetut esipolymeerit osoittivat stabiliutta myös sillä, että ne säilyttivät käsittelyominaisuutensa ja pysyivät vapaina geelinmuodostuksesta. Esipolymeerejä karakterisoitiin edelleen alla esitettävällä tavalla. Esimerkin 1 mukaan valettiin kalvoja ja sitten ne kovetettiin ympäristön lämpötilassa.

TAULUKKO 2

ESIPOLYMEERI

	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
4,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatti				
Molaariset ekvivalenttimäärät	1,774	11,55	3,434	1,540
<u>Polyoksiteeni</u>				
Molekyyllipaino	1450	1000	1450	1450
Molaariset ekvivalenttimäärät	0,8870	5,78	1,72	0,770
<u>Hydrokinoni-di(2-hydroksietyyli)etteri</u>				
Molaariset ekvivalenttimäärät	0,452	2,89	0,430	0,514

ESIPOLYMEERIEEN OMINAISUUDET

Pehmenispiste

(TMA)

Sulalaindeksi

	77° C	102° C	23° C	95° C
	7,68 g/10 min (2,16 kg 77° C:ssa)	43,2 g/10 min (2,16 kg 110° C:ssa)	77,5 g/10 min (2,16 kg 38° C:ssa)	21,8 g/10 min (2,16 kg 105° C:ssa)
	66,6 g/10 min (5,00 kg 77° C:ssa)	25,3 g/10 min (2,16 kg 105° C:ssa)		23,3 g/10 min (2,16 kg 110° C:ssa)

KOVETETTUJEN KALVOJEN FYSIKAALISET OMINAISUUDET

<u>Paksuus</u>	0,06 - 0,37 mm 1900 psi (13,1 MN/m ²)	0,08 - 0,23 mm 1800 psi (12,4 MN/m ²)	0,16 - 0,27 mm 1400 psi (9,65 MN/m ²)	0,30 - 0,33 mm 1900 psi (13,1 MN/m ²)
<u>Murtovetolujuus</u> (ASTM standardin D882-81 mukaan)	520 prosenttia	720 prosenttia	680 prosenttia	960 prosenttia
<u>Murtoverymä</u> (ASTM standardin D882-81 mukaan)	2300 psi (15,9 MN/m ²)	3100 psi (21,4 MN/m ²)	1300 psi (8,96 MN/m ²)	2300 psi (15,9 MN/m ²)
<u>Kimmoduuli</u> (ASTM standardin D882-81 mukaan)	250 pli (43,8 kN/m)	290 pli (50,8 kN/m)	170 pli (29,8 kN/m)	260 pli (45,5 kN/m)
<u>Repimislujuus</u> Alussa (ASTM standardi D1004-66)	0,12 lb (0,53 N)	0,46 lb (2,05 N)	0,12 lb (0,53)	1,6 lb (7,12 N)
Edistytvä (ASTM standardi D1938-67)	0,037 mm:n pak- suudessa	0,23 mm:n pak- suudessa	0,27 mm:n pak- suudessa	0,30 mm:n pak- suudessa
<u>Normalisoitu MVR</u> (g/m ² x 24 h x 2 mils, 2 mils = 51 um)	15300	7850	14200	16000

ESIMERKKI 4

Faasi-erottumisen vaikutus tämän keksinnön mukaisten hydrofiilisten esipolymeerien kosteudensiirto-ominaisuuksiin ja fysikaalisten ominaisuuksien profiiliin havainnollistettiin seuraavasti: Syntetisoitiin erilaisia polymeerejä (esimerkin 3 esipolymeerit II, IV, V ja näistä valmistetut kalvot), jotka sisälsivät olennaisesti saman painoprosenttimäärän pölyoksieteeniä samalla, kun faasi-erottuvan kovan segmentin kosentraatio vaihteli.

Taulukossa 3 esitetyt arvot osoittavat samanaikaisen fysikaalisten ominaisuuksien ja MTR:n paranemisen sekä parantuneen faasi-erottumisen.

TAULUKKO 3

ESIPOLYMEERI

	<u>IV</u>	<u>II</u>	<u>V</u>
<u>4,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatti</u> Molaariset ekvivalenttimäärät	3,434	1,774	1,540
<u>Polyoksieteeni (molekyyllipaino 1450)</u> Molaariset ekvivalenttimäärät Painoprosentteja	1,717 72,18	0,8870 70,49	0,7702 69,41
<u>Hydrokinoni-di(β-hydroksietyyli)etteri</u> Molaariset ekvivalenttimäärät	0,4300	0,4519	0,5135
<u>Kovat segmentit</u> <u>Painoprosentteja</u>	8,8	17,5	22,50

KOVETETTujen KALVOJEN FYSIKAALISET
OMINAISUUDET

<u>Paksuus</u>	0,16 - 0,27 mm	0,06 - 0,37 mm	0,30 - 0,33 mm
<u>Normalisoitu MVTR</u> ($\text{g/m}^2 \times 24 \text{ h} \times 2 \text{ mils}$, 2 mils = 51 μm)	14200	15300	16000
<u>Murtovetolujuus</u> (ASTM standardin D882-81 mukaan)	1400 psi (9,65 MN/m ²)	1900 psi (13,1 MN/m ²)	1900 psi (13,1 MN/m ²)
<u>Murtovenymä</u> (ASTM standardin D882-81 mukaan)	680 prosenttia	520 prosenttia	960 prosenttia
<u>Kimmonoduuli</u> (ASTM standardin D882-81 mukaan)	1300 psi (8,96 MN/m ²)	2300 psi (15,9 MN/m ²)	2300 psi (15,9 MN/m ²)
<u>Repimislujuus</u> Alussa (ASTM standardi D1004-66) Edistynvä (ASTM standardi D1938-67)	170 pli (29,8 kN/m) 0,121 lb (0,53 N) 0,027 mm:n pak- suudessa	250 pli (43,8 kN/m) 0,12 lb (0,53 N) 0,37 mm:n pak- suudessa	260 pli (45,5 kN/m) 1,6 lb (7,12 N) 0,30 mm:n pak- suudessa

ESIMERKKI 5A

Esipolymeeri (esipolymeeri VIIA) valmistettiin 96,1 g:sta (0,769 mooliekvivalenttia) 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia, 277,3 g:sta (0,384 mooliekvivalenttia) poly(oksietyleeni)glykolia, jonka molekyylipaino oli 1450, ja 26,56 g:sta (0,1922 mooliekvivalenttia) 1,2-bis(2-aminofenyyli)etanaa käyttämällä seuraavaa menetelmää.

Höytäleistä 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia lisättiin 1000 ml:n reaktoriin ja sen annettiin sulaa kuivassa typpihuuhtelussa sekoittaen ja kuumentamalla 80°C:seen. 80°C:sta poly(oksietyleeni)glykolia, lisättiin hitaasti sekoittaen di-isosyanaattiin lisäyssuppilosta 2 tunnin aikana. Poly(oksietyleeni)glykolista oli edellä poistettu kaasu 95°C:ssa 2 tunnin aikana alennetussa paineessa. 60 minuutin kuluttua vapaan isosyanaatin arvoksi todettiin 4,32%.

Ensimmäisessä vaiheessa muodostuneen isosyanaatilla päällystetyn poly(oksietyleeni)glykolin lämpötila nostettiin 100°C:seen. Reaktoriin lisättiin 26,56 g höytäleistä 1,2-bis(2-aminofenyyli)etanaa. Voimakasta sekoittamista ja typpihuuhtelua noudatettiin tämän vaiheen aikana. Välittömästi esipolymeeri muuttui värittömästä läpikuultavan keltaiseksi. Seuraavan 15 minuutin kuluessa esipolymeerin viskositeetti oli lisääntynyt. 20 minuuttia 1,2-bis(2-aminofenyyli)etaanin lisäyksen jälkeen esipolymeeri tyhjennettiin maalikannuihin, suojattiin typellä ja kannut suljettiin. Näytteet otettiin vapaan isosyanaatin titrauksia varten. Tässä vaiheessa esipolymeeri oli erittäin viskoosi, se oli läpikuultavan keltainen ja vapaan isosyanaatin arvoksi todettiin myöhemmin 2,02%. Tässä vaiheessa tarpeettoman lämpökäsittelyn välttämiseksi kalvot valettiin ja kovetettiin taulukossa 4A esitettyä luonnehdintaa varten.

Pakatussa esipolymeerissä VIIA todettiin vakaa isosyanaatti-arvo ja se pysyi käsittelykelpoisena vähintään useita päiviä. Esipolymeerin VIIA fysikaaliset ominaisuudet olivat

odottamattoman alhaisia kovien urea-segmenttien kohdalla. Tämä ja läpinäkyvyyden puuttuminen esipolymeerissä herättivät kysymyksiä mitä tulee tämän kovan segmentin sopivuuteen tässä järjestelmässä ja näitä tuloksia ei ole vielä täysin ymmärretty.

TAULUKKO 4AESIPOLYMEERIN VIIA OMINAISUUDETPehnemispiste

27°C

(TMA)

Sulaindeksi

2,16 kg 50°C:ssa

25,3 g/10 min

2,16 kg 60°C:ssa

46,8 g/10 min

ESIPOLYMEERISTÄ VIIA VALMISTETUN KOVETETUN KALVON FYSIKAALISET
OMINAISUUDETPaksuus

0,22 - 0,26 mm

Murtovetolujuus590 psi (4,07 MN/m²)

(ASTM standardin D882-81 mukaan)

Murtovenymä

410 prosenttia

(ASTM standardin D882-81 mukaan)

Kimmomoduuli

(ASTM standardin D882-81 mukaan)

710 psi (4,90 MN/m²)Repimislujuus

Alussa (ASTM standardi D1004-66)

100 pli (17,5 kN/m)

Edistyvä (ASTM standardi D1938-67)

0,02 lb (0,09 N)

0,022 mm:n pak-

suudessa

Esimerkki 5B

Tämän keksinnön mukainen esipolymeeri (esipolymeeri VIIB) valmistettiin 91,90 g:sta (0,7352 mooliekvivalenttia) 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia, 182,8 g:sta (0,3679 mooliekvivalenttia) poly(oksitetrametyleen)glykolia, jonka moolipaino oli 1000, ja 25,37 g:sta (0,1836 mooliekvivalenttia) 1,2-bis(2-aminofenyylitio)-etaania.

Sekoittimella ja typpisyötöllä varustettuun 1000 ml:n reaktoriin lisättiin 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia kiinteässä muodossa. Typpipuhdistuksella reaktorin lämpötila kohotettiin 80°C:seen. Kun di-isosyanaatti oli sulanut, poly(oksitetrametyleen)glykoli lisättiin hitaasti lisäyssuppilon kautta 50 minuutin kuluessa. Poly(oksitetrametyleen)glykolista oli edellä poistettu kaasu 95°C:ssa alennetussa paineessa. 45 lisäminuutin kuluttua vapaan isosyanaatin arvoksi todettiin 5,3 %.

Reaktorin lämpötila nostettiin 100°C:seen ja 1,2-bis(2-aminofenyylitio)-etaani lisättiin kerralla kiinteässä muodossa. 15 minuutin kuluttua esipolymeeri oli muuttunut värittömästä läpikuultavan keltaiseksi. Tänä ajankohtana esipolymeeri kaadettiin maalauskannuihin ja suljettiin typpi-atmosfäärisä. Tällöin otetun titrausnäytteen vapaa isosyanaattimäärä oli 2,3 %. Todettiin olevan tärkeää kaataa esipolymeeri välittömästi sen jälkeen, kun 1,2-bis(2-aminofenyylitio)-etaani oli reagoinut, tarpeettoman viskositeetin kasvun estämiseksi. Nopean viskositeetin kasvun ajateltiin johtuvan biureetti-muodostuksesta, joka tapahtuu korkeissa lämpötiloissa. Tarpeettoman lämpökäsittelyn välttämiseksi kalvot valettiin tänä ajankohtana ja kovetettiin niiden luonnehtimiseksi taulukossa 4B esitetyllä tavalla.

TAULUKKO 4BESIPOLYMEERIN VIIB OMINAISUUDETPehnemispiste

95 °C

(TMA)

Sulaindeksi

2,16 kg 50 °C:ssa

176,0 g/10 min

ESIPOLYMEERISTÄ VIIA VALMISTETUN KOVETETUN KALVON FYSIKAALISET
OMINAISUUDETPaksuus

0,10 mm

Murtovetolujuus5900 psi (40,7 MN/m²)Murtovenymä

520 prosenttia

(ASTM standardin D882-81 mukaan)

Kimmomoduuli

(ASTM standardin D882-81 mukaan)

2300 psi (15,9 MN/m²)Repimislujuus

Alussa (ASTM standardi D1004-66)

170 pli (29,8 kN/m)

Edistytvä (ASTM standardi D1938-67)

0,075 lb (0,33 N)

0,96 mm:n pak-

suudessa

Esimerkki 6

Esipolymeeri I muodosti onnistuneen liuotinvapaan liiman tavanomaisessa suorasyväpainokoneessa suoritettavaa tekstiili- ja muovikalvon laminointia varten. Esipolymeerin piste-kuvio saatettiin paisutettua PTFE:tä olevan kalvon päälle, painatustelan avulla siten, että saatiin aikaan kalvon noin 50 %:nen päällystys. Käytetty PTFE-kalvon tuotenimitys oli PN 11124A, ja sitä valmistaa W.L. Gore & Associates, Inc. Painatustela kuumennettiin 120°C:seen ja sen todettiin tuot-tavan kooltaan noin 5,5 g/jaardi² (4,6 g/m²) olevan merkin-nän. Kalvo pidettiin painatustelaa vasten pienellä kumisella durometritelalla riittävässä paineessa liimapisteiden siir-tämiseksi kalvolle. Painettu kalvo kuljetettiin 75 fpm:ssä (22,9 m/min) noin 18 tuumaa pitkän matkan ja laminoitiin 3,0 unssia/jaardi olevalle (102 g/m²) "Taslan®" kudokselle ("Taslan®" on rekisteröity tavaramerkki) 100°C:seen kuumen-netun kromitelan ja pienen kumisen durometritelan välisessä nipissä. Faasi-erottuminen, mikä oli tapahtunut esipolymee-rissä, esti liiman imeytymisen tekstiiliin. Sen pehmeiden todettiin merkitsevän hyviä kostutusominaisuuksia. Laiminoi-tu tuote kelattiin ytimen ympärille ja sen annettiin kovet-tua ympäristön kosteudessa. Tämän jälkeen koko laminaatti saatettiin vakiokäytössä olevaan vettähylkimis-käsittelyyn.

Näin muodostuneella laminaatilla todettiin olevan hyvät kä-sittelyominaisuudet faasi-erotuksen aikaansaaman liima-aineen hallitun tunkeutumisen ansiosta. Liiman todettiin olevan erittäin kestävä, mitä osoitti se, että tekstiili- ja kalvolaminaatti ei jakautunut lamelleihin yli 1500 tuntia kestäneen Maytag-pesurissa tapahtuneen vesisekoituksen jäl-keen.

Esimerkki 7

Seuraava esimerkki havainnollistaa tilannetta, jossa saadaan ei-soveltuva kova segmentti, jolloin esipolymeeri on tämän keksinnön ulkopuolella.

Käyttämällä esimerkissä 1 esitetyn kaltaista menetelmää, mutta korvaamalla siinä käytetty 1,4-butaanidioli 10,14 g:lla (0,1950 mooliekvivalentilla) neopentyyli-glykolia ja käyttämällä 97,65 g (0,7892 mooliekvivalenttia) 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia ja 192,21 g (0,3906 mooliekvivalenttia) poly(oksitetrametyleeni)glykolia, jonka molekyylipaino oli 1000, valmistettiin esipolymeeri, joka sisälsi ei-soveltuvan kovan segmentin.

Esipolymeerin todettiin olevan huoneenlämpötilassa kirkas erittäin viskoosi neste. Sen isosyanaattipitoisuus laski edelleen huoneenlämpötilassa tapahtuneen varastoinnin aikana 2,86 %:sta isosyanaattia 1,34 %:iin isosyanaattia 7 päiväsä, mikä osoitti huonoa varastointistabiiliutta.

Esimerkki 8

Yritettiin valmistaa esipolymeeri yllä esitetyn yhtälön (b) rajoituksen ulkopuolella saattamalla reagoimaan 176,34 g (1,41 mooliekvivalenttia) 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia, 252 g (0,3527 mooliekvivalenttia) polyoksieteeniä, jonka molekyylipaino oli 1450, ja 71,67 g (0,7054 mooliekvivalenttia) hydrokinonidi(2-hydroksietyyli)eetteriä esimerkissä 3 esitetyn kaltaisella menetelmällä. 30 minuutin kuluessa hydrokinoni-di(2-hydroksietyyli)eetterin lisäyksen jälkeen esipolymeeri oli olennaisesti muodostunut geeliksi ja sen isosyanaatti-arvoksi todettiin 1,45 %, mikä oli selvästi teoreettisen arvon, 2,96 % isosyanaattia, alapuolella.

Seuraavaksi yritettiin valmistaa tätä polymeeriä, jolloin esipolymeeri poistettiin reaktorista 15 minuutin kuluttua hydrokinonidi(2-hydroksietyyli)eetterin lisäyksen jälkeen. Tässä vaiheessa esipolymeeri oli opaakin valkoinen, siinä oli yhdenmukainen tahnaviskositeetti ja sen isosyanaatti-arvoksi todettiin 4,8 %, mikä oli selvästi teoreettisen arvon yläpuolella. Kuitenkin seuraavana päivänä isosyanaatti-arvo oli laskenut 1,7 %:iin. Uskotaan, että allofonaattisidosten muodostuminen on selityksenä näille huonoille tuloksille.

Esimerkki 9

Tämän keksinnön mukainen esipolymeeri (esipolymeeri VIII) valmistettiin 146,9 g:sta (1,175 mooliekvivalenttia) 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaattia, 339,9 g:sta (0,5877 mooliekvivalenttia) polyoksi-propyleeniglykolia, jonka molekyylipaino oli 1200, ja 13,20 g:sta (0,2933 mooliekvivalenttia) 1,4-butaanidiolia käyttämällä seuraavaa menetelmää.

Nestemäinen 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti lisättiin reaktoriin, joka oli kuumennettu 80°C:sen ja puhdistettu kuivalla typellä. Vaipoitetusta lisäyssuppilosta lisättiin nopeasti polyoksi-propyleeniglykoli 77°C:ssa di-isosyanaattiin sekoittaen. 3 tunnin kuluttua vapaan isosyanaatin määräksi todettiin 4,8 %.

Huoneenlämpöinen 1,4-butaanidioli lisättiin kerralla ensimmäisessä vaiheessa muodostettuun isosyanaatilla päällystettyyn polyoksi-propyleeni-glykoliin. 1,5 tunnin kuluttua esipolymeeri muuttui värittömästä valkoiseksi ja vapaan isosyanaatin arvoksi todettiin 2,3 %.

Muodostunut esipolymeeri kaadettiin reaktorista maalikannuihin, suojattiin typellä ja suljettiin. Esipolymeerin ja siitä valettujen kalvojen ominaisuudet on esitetty alla olevassa taulukossa.

TAULUKKO 5ESIPOLYMEERIN VIII OMINAISUUDETPehnemispiste

- 2°C

(TMA)

Sulaindeksi

2,16 kg 35°C:ssa

3,32 g/10 min

2,16 kg 45°C:ssa

13,8 g/10 min

ESIPOLYMEERISTÄ VIII VALMISTETUN KOVETETUN KALVON FYSIKAALISET
OMINAISUUDETPaksuus

0,086 m

Murtovetolujuus800 psi (5,52 MN/m²)

(ASTM standardin D882-81 mukaan)

Murtovenymä

710 prosenttia

(ASTM standardin D882-81 mukaan)

Kimmomoduuli

(ASTM standardin D882-81 mukaan)

450 psi (3,10 MN/m²)Repimislujuus

Alussa (ASTM standardi D1004-66)

79 pli (13,8 kN/m)

Edistytvä (ASTM standardi D1938-67)

0,021 lb (0,093 N)

0,079 mm:n pak-
suudessa

Esimerkki 10

Päällystetty tekstiili valmistettiin kuviossa 2 esitetyllä menetelmällä. Valittu esipolymeeri esikuumennettiin noin 110°C:seen ja sijoitettiin patoon 6, jonka muodosti 2 milsin (51 mikrometrin) etäisyydelle FEP-hihnasta 2 kiinnitetty kaavinterä 8. Terä kuumennettiin noin 120°C:seen ja hihna kuumentui noin 90°C:seen, kun se tuli kosketuksiin kuumentetun telan 4 kanssa, jota pidettiin noin 120°C:ssa. Esipolymeeri muotoiltiin kalvoksi 10 kaavinterällä hihnalle ja sen annettiin jäähtyä hihnan kulkiessa 0°...10°C:n lämpötilassa pidettyä jäähdytettyä telaa 12 vasten. Faasi-erottunut esipolymeerikalvo laminoitiin sitten tekstiilikudokseen 14 telojen 12 ja 16 välisessä nipissä. Päällystetty tekstiilisekarakenne 18 vapautettiin hihnasta, kun se vedettiin irrotuskulman, noin 90°:n, muodostaman kuorintatangon 20 yli. Päällystetty tekstiili kelattiin sitten irroituspaperin kanssa ja sen annettiin kovettua. Tässä esimerkissä esipolymeeristä V valmistettu päällystetty tekstiiliä käsiteltiin tämän jälkeen tekstiilisivultaan vettähylykivällä fluorihiilikäsittelyllä. Päällystetyt tekstiilit on luonnehdittu alla olevassa taulukossa 6.

TAULUKKO 6ESIPOLYMEERIIIIVTASLAN

Paino	3 ounces/yard (102 g/m ²)	3 ounces/ yard (102 g/m ²)
Paksuus	9,0 mils (229 um)	9,0 mils (229 um)
<u>MVTR</u> (g/m ² x 24 h)	15300	15300

PÄÄLLYSTETTY TASLAN

<u>Kokonaispaksuus</u>	11,4 mils (290 um)	12,4 mils (315 um)
<u>MVTR</u> (g/m ² x 24 h)	3230	3530
<u>WEP</u> (Liittovaltion standardin 191, menetelmän 5512 mukaan)	121 psi (834 kN/m ²)	191 psi (1317 kN/m ²)
<u>Kulutuskestävyys</u> (sykliä)	>4000	>4000

Lisäksi päällystetyn tuotteen todettiin olevan pysyvästi vettäpitävä laatu- ja taivutustesteissä. Sellaisenaan tämä päällystetty tuote saa aikaan erinomaisen sadesuojavaatteen.

Esimerkki 11

US-patentissa 4,194,041 esitetty kerrostettu tuote valmistettiin yllä esitetystä esipolymeeristä II ja paisutettua PTFE:tä olevasta kalvosta, tuotenimitys PN 11124NA, W.L. Gore & Associates, Incorporated, ja sen Gurley-luku oli noin 5 sekuntia, kuplapiste noin 23 psi (158 kN/m²), paksuus noin 38 mm ja paino noin 10 g/m².

Käytettiin kolmitelaista yksikköä, jonka kaikki telat oli kuumennettu 95°C:seen ja esipolymeeri II oli kuumennettu 95°C:seen. Muodostettiin yhtäjaksoinen, yhdenmukaisen paksuuden omaava esipolymeeri keskitelalle ensimmäisen telan ja toisen telan väliseen nippiin muodostetun padon avulla. Tässä tapauksessa ensimmäinen tela oli painatustela ja toinen tela oli kumitela. Hydraulinen paine tuotettiin kumitelan ja tukitelan väliin ja säädettiin ajamaan esipolymeeri paisutettua PTFE:tä olevan kalvon matriisiin, joka syötettiin päällystimeen 20 fpm:ssä (6,1 m/min.).

Sekarakenne kelattiin irroituspaperin kanssa ja sen annettiin kovettua ympäristön lämpötilassa.

Kerrostettu tuote oli laminoitu 3 unssia/neliöjaardia (102 g/m²) olevaan "Taslan®"-kudokseen liimalla, joka oli leviitetty pistekuviona, niin että se ei peittänyt enemmän kuin puolet kalvon pinta-alasta. Kerrostettu tuote laminoitiin, niin että kovettua esipolymeeriä II oleva pinta oli paljaana. Laminaatin ominaisuudet on esitetty taulukossa 7.

TAULUKKO 7PÄÄLLYSTETTY LAMINAATTITUOTE

<u>esipolymeeri II</u>	18 g/m ²
<u>Solu-PTFE-membraani</u>	16 g/m ²
<u>MVTR</u>	10 755
(g/m ² x 24 h)	
<u>Kulutuskestävyys</u>	1500
(sykliä)	

Laminaatin todettiin edelleen olevan erittäin kestävästä tai-
vutuksen ja naarmuuntumisen suhteen. Sellaisenaan laminaatti
saa aikaan erinomaisen sadesuojavaatteen.

Esimerkki 12

Esipolymeerin I todettiin olevan tehokas tiivistysaineena,
kun se levitetään sulaneessa tilassa metalliputken ja teräs-
rummun välissä olevassa reiässä olevaan vuotoon. Faasi-
erottuminen sallii esipolymeerin tarttua heti ja sitten ko-
vettua ympäristön kosteudessa. Tiivistysaine osoittautui te-
hokkaaksi.

Esimerkki 13

Edelleen tämän keksinnön mukaisten esipolymeerien käyttökel-
poisuuden havainnollistamiseksi litteään sähkökaapelivaippa-
valmisteen todettiin parantuneen fysikaalisilta ominaisuuksiltaan,
etenkin vetolujuudeltaan, kun siihen lisättiin pie-
ni määrä esipolymeeriä I. Esipolymeeri I sai aikaan ominai-
suuksia, etenkin alhaisen sulatuslämpötilan, joka mahdollis-
ti helpon muokkauksen jo olemassa olevaan valmisteeseen.
Kaapelin vaippamateriaalin näytteitä valmistettiin esipoly-
meerin I kanssa ja ilman sitä taulukon 8 mukaisesti. Yhdis-

teet sekoitettiin kaksitelaisessa, 9" x 18" (23 cm x 46 cm) myllyssä kahdessa vaiheessa.

Vaiheessa 1 yhdistettiin aineosat, jotka on numeroitu taulukossa 8 luvuilla 1 - 5, myllyssä 20°C - 100°C:n lämpötilassa. Kun sekoituksen katsottiin päättyneen, s.o. aineosat olivat sekoittuneet ja dispergoituneet täysin, materiaali poistettiin myllystä levynä ja sen annettiin jäähtyä alle 50°C:seen. Myllyn annettiin myös tämän jälkeen jäähtyä alle 50°C:seen.

Vaiheessa 2 vaiheen 1 jäähtynyt levy palautettiin jäähtyneeseen myllyyn ja tämän jälkeen lisättiin taulukon 8 aineosat 6 - 9 ja annettiin aineosien sekoittua kumiseokseen.

Myllyn lämpötila pidettiin tämän käsittelyvaiheen ajan 20 - 80°C:ssa.

Levy poistettiin myllystä ja tämän jälkeen se muovattiin levyiksi, joiden paksuus oli 0,5 - 3 mm, paineessa, joka oli 500 naulaa/neliötuuma (3,45 MN/m²) - 2000 naulaa/neliötuuma (13,79 MN/m²) hydraulisen puristimen kuumennettujen levyjen välissä. Levyjen lämpötila pidettiin 180°C:ssa koko 30 minuuttia kestävän muovausajan ajan. 30 minuutin kuluttua muotista poistettiin paine, muovattu levy poistettiin ja levyn annettiin jäähtyä 20±3°C:n lämpötilaan 16 tunnin vähimmäisajassa. Näytteiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 8.

TAULUKKO 8

	<u>Näyte A</u>	<u>Näyte B</u>
<u>PAINO-OSINA</u>		
<u>1. Eteeniakryylihartsi</u>	100	100
<u>2. Eteenivinyliasettaattihartsi</u>	15	15
<u>3. Esipolymeeri I</u>	-	10
<u>4. Alumiinitrihydraatti</u>	150	150
<u>5. Yhdistetyt stabilointiaineet,</u> <u>käsittelyapuaineet</u>	6,5	6,5
<u>6. Difenyyliquinonidiini</u>	2,5	2,5
<u>7. Heksameteenidiamiinikarbamaatti</u>	1,25	1,25
<u>8. Dikumyyliperoksidi</u>	3	3
<u>9. Yhdistetyt stabilointiaineet,</u> <u>käsittelyapuaineet</u>	11	11
<u>KAAPELIVAIPAN FYSIKAALISET OMINAISUUDET</u>		
<u>Vetolujuus</u>	1400 psi	1400 psi
(ASTM standardin D882-81 mukaan)	(9,65 MN/m ²)	(9,65 MN/m ²)
<u>Murtovenymä</u>	170 %	170 %
(ASTM standardin D882-81 mukaan)		
<u>Repimislujuus</u>	22 pli	37 pli
(ASTM standardi D1004-66)	(3,85 kN/m)	(6,48 kN/m)

Yllä olevat esimerkit ovat havainnollistaneet ja selostaneet edelleen esillä olevaa keksintöä ja ne sisältävät sen tällä hetkellä parhaimpana tunnetun suoritusstavan. On kuitenkin korostettava, että tässä esitetyt esimerkit ovat vain havainnollistavia luonteeltaan ja että keksintöä ei ole rajoitettu tässä esitettyihin yksityiskohtiin, koska keksinnön puitteista, hengestä ja sen tarkoituksesta poikkeamatta on mahdollista toteuttaa esimerkkien muunnelmia, kuten on selvää alan ammattimiehelle.

Patenttivaatimukset:

1. Reaktiivinen, varastointistabiili polyuretaani-esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että siinä on pehmeitä segmenttejä ja sopivia kovia segmenttejä, ja että esipolymeeri on läpikuultamaton kiintoaine huoneenlämpötilassa ja käsittää polyolin (A), isosyanaatin (B) ja alhaisen molekyylipainon omaavan ketjunpidentäjän (C) reaktiotuotteen, jolloin

- luku keskimääräinen*
- (i) polyolin (A) ~~numeroskeinen~~ molekyylipaino on noin 600 - noin 3500 ja sen funktionaalisuus on vähintään 2
 - (ii) isosyanaatin (B) funktionaalisuus on vähintään 2 ja
 - (iii) alhaisen molekyylipainon omaavan ketjunpidentäjän (C) molekyylipaino on alle 500 ja funktionaalisuus on vähintään 2,

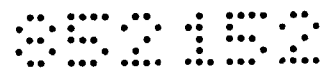
jolloin reaktantteja käytetään sellaisissa suhteissa, että ne täyttävät seuraavat yhtälöt:

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1,1$$

$$(b) \quad Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) \quad Eq_{CE} > 0,$$

joissa Eq_{NCO} merkitsee käytettyjen isosyanaattilaatujen ekvivalentteja ja Eq_{OH} ja Eq_{CE} merkitsevät käytetyn polyolin ja vastaavasti ketjupidentäjän mooliekvivalentteja, jolloin polyoli saa aikaan pehmeät segmentit ja di-isosyanaatin ja ketjupidentäjän reaktiotuote saa aikaan sopivat kovat segmentit, ja esipolymeerin kovien ja pehmeiden segmenttien faasierotus syntyy kovien ja pehmeiden segmenttien välisen termodynaamisen yhteensopimattomuuden tuloksena.



2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen esipolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että mainittu polyoli on poly(alkyleenieetteri), polyesteri, polykaprolaktoni tai hydroksyyli-päätteinen polyesteriamidi, polykarbonaatti tai polybutadieni tai tämän kopolymeeri.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen esipolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että polyoli on poly(alkyleenieetteri)-glykoli.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että ketjupidentäjä on bifunktionaalinen.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen esipolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että ketjupidentäjä on aromaattinen glykoli.
6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen esipolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että ketjupidentäjä on diamiini.
7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen esipolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että ketjupidentäjä on alkanoliamiini.
8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen esipolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että ketjupidentäjä on hydroksiaryyliamiini.
9. Patenttivaatimuksen 4 mukainen esipolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että ketjupidentäjä on alifaattinen diamiini.
10. Patenttivaatimuksen 4 mukainen esipolymeeri, t u n - n e t t u siitä, että ketjupidentäjä on useamman kuin yhden sellaisen ketjupidentäjän yhdistelmä, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat aromaattiset diamiinit, alifaattiset diamiinit, glykolit, alkanoliamiinit ja hydroksiaryyliamiinit.
11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 10 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että sen varastointistabiilius on

yli yhden kuukauden.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on sulatuskäsiteltävissä alhaisissa lämpötiloissa.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se tarttuu alustaan liimana, tiivistysaineena tai päällysteenä.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on levitetty kuitualustalle.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että kuitualusta on paisutettua polytetrafluorieteeniä.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on muotoillun tuotteen muodossa.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen muotoillun tuotteen muodossa oleva esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että sen raakalujuus on yli 0,5 pli (0,088 kN/m).

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen muotoillun tuotteen muodossa oleva esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se saadaan muovaamalla.

19. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on kalvon, putken tai tangon muodossa.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen esipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on lisätty sähkökaapelin vaipoitukseen.

21. Tuote, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu kovettamalla jonkin patenttivaatimuksen 1 - 20 mukainen esipolymeeri.

PM183

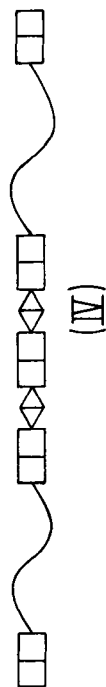
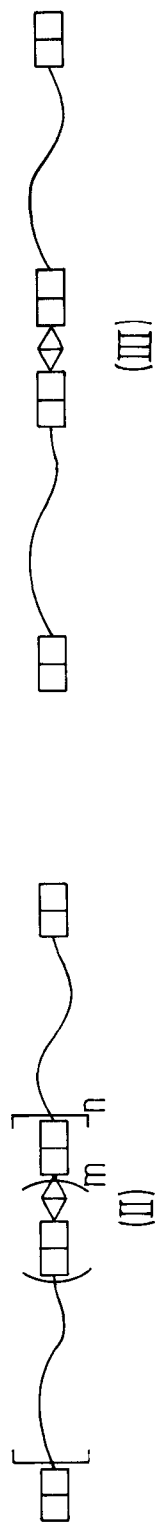
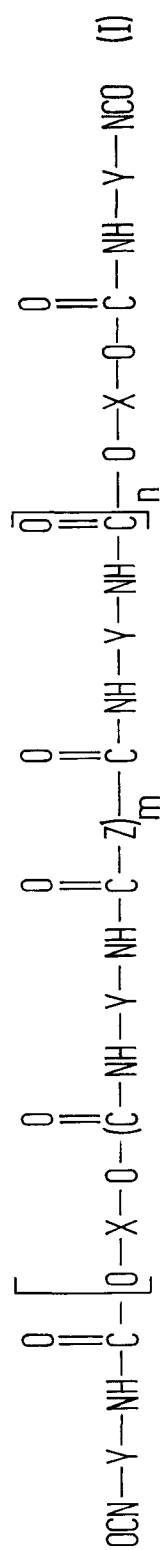
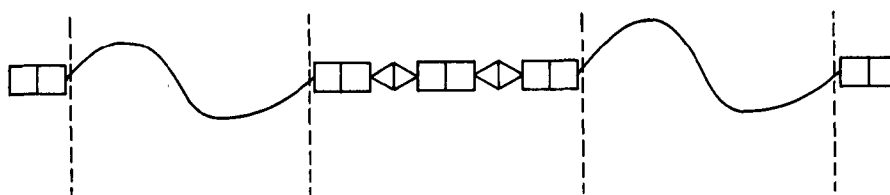


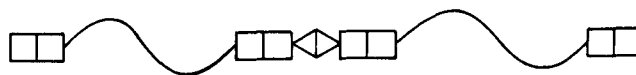
Fig. 3a.

28.08.85

852152



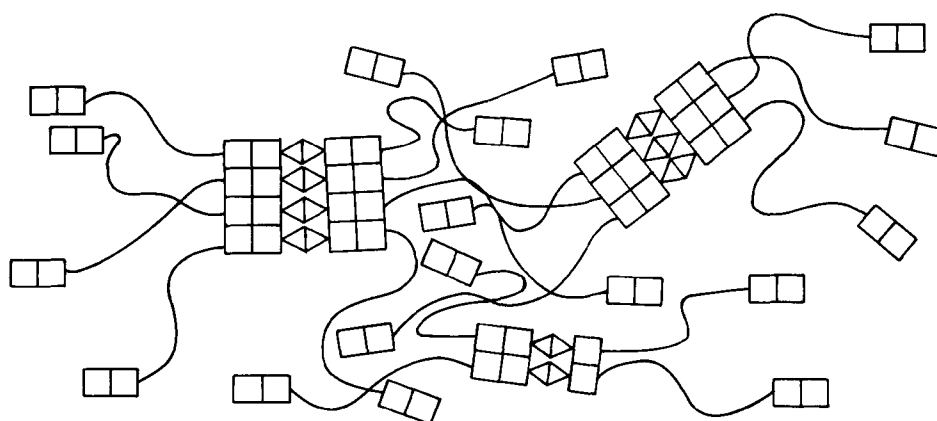
(VI)



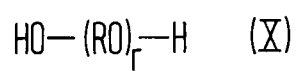
(VII)



(VIII)



(IX)



(XI)

Fig. 3b.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökninga

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB P 824 224 , P 225 605

NO _____

SE _____

US P 3165 566 , P 3591 561

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

DD P 69207

Teijo Saar-Indeoinen
Allekirjoitus