Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **8200592**

Nederland (19) **NL**

(54) **Voor thermische coagulatie geschikte polyurethandispersies, alsmede werkwijze ter bereiding van een samengesteld laagmateriaal.**

(51) Int.Cl³.: C08L 75/04, B32B 27/04, C08K 3/34, D06N 3/14.

(71) Aanvrager: Norwood Industries, Inc. te Malvern, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8200592.

(22) Ingediend 16 februari 1982.

(32) Voorrang vanaf 17 februari 1981.

(33) Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 234464 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 september 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Voor thermische coagulatie geschikte polyurethandispersies, alsmede werkwijze ter bereiding van een samengesteld laagmateriaal.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een samengesteld laagmateriaal en meer in het bijzonder op een werkwijze ter bereiding van een samengesteld laagmateriaal uit een polyurethanpolymeer en een poreus laagmateriaal.

Met hars geïmpregneerde laagmaterialen zoals doek, matten, door middel van water gelegde vliezen en dergelijke zijn bekend. Deze met hars geïmpregneerde laagmaterialen zijn geschikt voor een veelvoud doeleinden met inbegrip van imitatie-leder in de vorm van vinylverbindingen en dergelijke, structurele laagmaterialen zoals transportbanden en soortgelijke produkten.

Tot bekende methoden voor het impregneren van een bijzonder vlies behoren de impregnering of bekleding van een poreus materiaal met een polymere hars, zoals polyurethan, vinyl of een soortgelijk materiaal. Polyurethanen zijn op grote schaal aanvaard als een bekledings- of impregneringssamenstelling vanwege hun vermogen in ruime zin in chemische en fysische eigenschappen te variëren, in het bijzonder hun buigzaamheid en bestandheid tegen chemicaliën. Voor het impregneren van het poreuze laagmateriaal met een polymere hars worden verschillende technieken toegepast. Tot een dergelijke bekende methode behoort het gebruik van de polymere hars in een organisch oplosmiddelsysteem, waarbij het laagmateriaal in de oplossing wordt gedompeld en het oplosmiddel daaruit wordt verwijderd. Deze oplosmiddelsystemen zijn ongewenst, aangezien het oplosmiddel in vele gevallen toxisch is en hetzij voor opnieuw gebruik moet worden gewonnen hetzij moet worden verwijderd. Deze oplosmiddelsystemen zijn duur en geven niet noodzakelijkerwijze een gewenst produkt, aangezien na verdamping van het oplosmiddel uit het geïmpregneerde poreuze laagmateriaal, de hars de neiging heeft tot migratie en een niet-homogene impregnering van het poreuze laagmateriaal geeft, hetgeen resulteert in een grote hoeveelheid hars nabij het oppervlak van het laagmateriaal in plaats van een gelijkmatige impregnering.

Teneinde deze problemen met oplosmiddelsystemen op te heffen zijn bepaalde water bevattende polymeersystemen voorgesteld. Bij de vorming van geïmpregneerde laagmaterialen door impregnering met water bevattende polymeren dient het waterhoudende deel te worden verwijderd. Opnieuw is warmte vereist en komt migratie van het polymeer naar de oppervlakken van het geïmpregneerde laagmateriaal voor.

Bij één methode voor het combineren van polyurethanoplossingen met

poreuze substraten wordt het polymeer in een organisch oplosmiddel aangebracht op een substraat, zoals een naaldgeprikte polyestermat. De polymeer-substraatsamenstelling wordt vervolgens een bad gegeven met een mengsel van organisch oplosmiddel voor het polymeer en een niet oplosmiddel voor het polymeer, dat ten minste ten dele met het oplosmiddel mengbaar is totdat de laag gecoaguleerd is tot een cellulaire structuur van onderling verbonden microporiën. Het oplosmiddel wordt uit de bekledingslaag tezamen met het niet oplosmiddel verwijderd voor het voortbrengen van een oplosmiddelvrije microporeuze laag. Hoewel deze werkwijze aanvaardbare eigenschappen geeft voor een met polyurethan geïmpregneerd maaksel, heeft het het nadeel van een organisch oplosmiddelsysteem, in het bijzonder wanneer polyurethanen met hoge prestaties worden gebruikt, die relatief toxische en hoogkokende oplosmiddelen vereisen. Een voorbeeld van deze werkwijze is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.208.875.

Bij een andere methode zijn polyurethandispersies in organische dragers voorgesteld en gebruikt om poreuze substraten te bekleden, zoals beschreven is in het Amerikaanse octrooischrift 3.100.721. Bij dit systeem wordt een oplossing op een substraat aangebracht en gecoaguleerd door verdere toevoeging van een niet oplosmiddel voor het polymeer. Hoewel deze benadering met enig succes is gebruikt, omvat deze twee belangrijke beperkingen: (1) de drager van de oplossing is in hoofdzaak organisch, aangezien relatief kleine hoeveelheden niet oplosmiddel, bij voorkeur water, vereist zijn voor het vormen van een dispersie en (2) er is een nauw bruikbaar traject van toegevoegd niet oplosmiddel, zodat reproduceerbare resultaten moeilijk te verkrijgen zijn.

Een bijzonder geschikte methode voor de bereiding van samengesteld laagmateriaal door impregneren van een poreus substraat is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.171.391. Bij dit systeem wordt een poreus laagmateriaal geïmpregneerd met een water bevattende ionogene dispersie van een polyurethan en het imnpregneringsmiddel wordt daarin gecoaguleerd. Daarna wordt de samenstelling gedroogd voor het vormen van een samengesteld laagmateriaal.

Bij een verbetering ten opzichte van de in het Amerikaanse octrooischrift 4.171.391 beschreven methode worden vezelhoudende, naaldgeprikte matten volledig geïmpregneerd met een polyurethandispersie en gecoaguleerd door het impregneringsmiddel te dompelen in een waterhoudende oplossing van een zuur, zoals azijnzuur. Deze verbeterde werkwijze is meer volledig beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvragen

188.329 en 188.330, ingediend 18 september 1980.

Hoewel de bekende werkwijzen beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.171.391 en de Amerikaanse octrooiaanvragen 188.329 en 188.330 succesvol zijn in het verzachten van oplosmiddelen bij het impregneren van poreuze laagmaterialen met polyurethanen, ontstaat een nadeel bij deze werkwijzen in de coagulatietrap. De coagulatie bij deze werkwijzen vereist, dat het poreuze laagmateriaal geïmpregneerd met polyurethandispersie in contact wordt gebracht met een water bevattende oplossing van een tegenion. Derhalve moet het impregneringsmiddel voorafgaande aan het drogen vrij gewassen worden van de overmaat tegenion voor het vormen van het samengestelde laagmateriaal. Voorts kunnen deze tegenionen geleverd worden door organische zuren met een laag molecuulgewicht, zoals azijnzuur, die een bezwaarlijke geur aan het eindprodukt kan toevoegen en eveneens kosten daaraan toevoegt. Voorts wordt bij deze bekende werkwijzen de coagulatiesnelheid bepaald door de diffusiesnelheid van het coagulatiemiddel, zoals water bevattend zuur, in het verzadigde laagmateriaal en daaropvolgende diffusie van de coagulatieprodukten in de wastrap. Bij dikkere viltprodukten, zoals 6,35 mm of groter, kunnen contacttijden van 30 minuten vereist zijn om coagulatie te bewerkstellingen. Het is derhalve gewenst de coagulatietijd te verminderen.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt een werkwijze voor het vormen van een samengesteld laagmateriaal verschaft, die de coagulatie van polyurethandispersies in poreuze laagmaterialen vereenvoudigt.

Voorts wordt volgens de onderhavige uitvinding een polyurethansamenstelling verschaft, die de coagulatie van de polyurethandispersie in het porezue laagmateriaal vereenvoudigt.

Een water bevattende polyurethansamenstelling is samengesteld uit een water bevattende, anionogene polyurethandispersie met anionogene groepen covalent gebonden aan de polymeerketen en oplosbaar gemaakt door de toevoeging van een kationogene verbinding, die een zout vormt met de anionogene groep. De polyurethansamenstelling bevat eveneens een verbinding die, indien verwarmd in een water bevattende oplossing, zuur ontwikkelt, die de kationogene verbinding van de covalent gebonden anionogene groep verdringt.

Een werkwijze voor de vorming van een samengesteld laagmateriaal houdt de impregnering in van ten minste een gedeelte van een poreus laagmateriaal met de water bevattende, anionogene polyurethansamenstelling en de verwarming van het geïmpregneerde produkt voor de ontwikkeling van zuur en coagulatie van de polyurethandispersie in het poreuze

laagmateriaal. Het impregneringsmiddel wordt gedroogd voor de vorming van een samengesteld laagmateriaal.

De polyurethanen, die geschikt zijn voor de uitvoering van de onderhavige uitvinding, zijn die polyurethanen, die in de techniek bekend zijn als ionogeen in water dispergeerbaar. Deze dispersies zijn in tegenstelling met de geëmulgeerde isocyanaatcopolymeren, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.968.575 en bereid en in water gedispergeerd met behulp van detergerende middelen onder de werking van krachtige afschuifkrachten. De geëmulgeerde polyurethanen hebben het nadeel, dat een detergerend middel gebruikt moet worden voor de vorming van de emulsie en een dergelijk detergerend middel wordt gewoonlijk in de gedroogde emulsiebekleding vastgehouden, waardoor in ernstige mate afbreuk gedaan wordt aan de totale fysische en chemische eigenschappen van het eindprodukt. Voorts resulteert een onvoldoende afschuifkracht in niet-stabiele produkten en het materiaal kan gewoonlijk niet in gebruikelijke reactieketels bereid worden vanwege de noodzaak van een grote afschuifkracht.

Het systeem dat voor de bereiding van een ionogene, water bevattende polyurethandispersie de voorkeur verdient, is het bereiden van polymeren die vrije zuurgroepen hebben, bij voorkeur carbonzuurgroepen, covalent gebonden aan de polymeer-hoofdeketen. Neutralisatie van deze carbonzuurgroepen met een amine, bij voorkeur een in water oplosbaar monoamine, levert verdunbaarheid met water op. Zorgvuldige keuze van de verbinding, die de carbonzuurgroep draagt, dient te worden gemaakt, omdat isocyanaten, die noodzakelijke componenten in elk polyurethansysteem zijn, in het algemeen reactief zijn met carbonzuurgroepen. Echter kunnen, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.412.054, 2,2-hydroxymethyl gesubstitueerde carbonzuren omgezet worden met organische polyisocyanaten zonder wezenlijke reactie tussen de zuurgroepen en isocyanaatgroepen tengevolge van de sterische hindering van de carbonzuurgroep door de aangrenzende alkylgroepen. Deze benadering verschaft het gewenste carbonzuurgroepen bevattende polymeer, waarbij de carbonzuurgroepen geneutraliseerd zijn met het tertiaire mono-amine voor het verschaffen van een inwendige kwaternair ammoniumzout en dientengevolge verdunbaarheid met water.

Geschikte carbonzuren en bij voorkeur de sterisch gehinderde carbonzuren zijn bekend en gemakkelijkk verkrijgbaar. Bijvoorbeeld kunnen zij bereid worden uit een aldehyd, dat ten minste twee waterstofatomen op de α-plaats bevat, die worden omgezet bij aanwezigheid van een base met twee equivalenten formaldehyd onder vorming van een 2,2-hydroxyme-

thylaldehyd. Het aldehyd wordt vervolgens geoxydeerd tot het zuur volgens op zichzelf bekende methoden. Dergelijke zuren worden voorgesteld door de structuurformule van het figurenblad, waarin R waterstof of alkyl met ten hoogste 20 koolstofatomen en bij voorkeur ten hoogste 8 koolstofatomen voorstelt. Een zuur, dat de voorkeur verdient, is 2,2-di-(hydroxymethyl)propionzuur. De polymeren met de aanhangende carbonzuurgroepen worden gekenmerkt als anionogene polyurethanpolymeren.

De polyurethanen, die voor de uitvoering van de uitvinding geschikt zijn, omvatten meer in het bijzonder het reactieprodukt van di- of polyisocyanaat en verbindingen met meerdere reactieve waterstofatomen, die voor de bereiding van polyurethane geschikt zijn. Dergelijke diisocyanaten en reactieve waterstofverbindingen zijn meer in het bijzonder beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.412.034 en 4.046.729. Voorts is de werkwijze voor de bereiding van dergelijke polymeren bekend en bijvoorbeeld in de hiervoor vermelde octrooischriften beschreven. Volgens de onderhavige uitvinding kunnen aromatische, alifatische en cycloalifatische diisocyanaten of mengsels daarvan gebruikt worden voor de vorming van het polymeer. Dergelijke diisocyanaten zijn bijvoorbeeld toluyleen-2,4-diisocyanaat, toluyleen-2,6-diisocyanaat, m-fenyleendiisocyanaat, bifenyleen-4,4'-diisocyanaat, methyleen-bis-(4-fenylisocyanaat), 4-chloor-1,3-fenyleendiisocyanaat, naftyleen-1,5-diisocyanaat, tetramethyleen-1,4-diisocyanaat, hexamethyleen-1,6-diisocyanaat, decamethyleen-1,10-diisocyanaat, cyclohexyleen-1,4-diisocyanaat, methyleen-bis-(4-cyclohexylisocyanaat), tetrahydronaftyleendiisocyanaat, isoforondiisocyanaat en dergelijke. Bij voorkeur worden de aryleen- en cycloalifatische diisocyanaten het meest doelmatig gebruikt bij de uitvoering van de uitvinding.

Kenmerkend omvatten de aryleendiisocyanaten die isocyanaten, waarbij de isocyanaatgroep aan de aromatische ring is gebonden. De isocyanaten, die het meest de voorkeur verdienen, zijn de 2,4- en 2,6-isomeren van toluyleendiisocyanaat en mengsels daarvan vanwege hun gemakkelijke verkrijgbaarheid en hun reactiviteit. Voorts zijn de cycloalifacycloalifatische diisocyanaten, die het meest doelmatig voor de uitvoering van de onderhavige uitvinding worden gebruikt, 4,4'-methyleen-bis-(cyclohexylisocyanaat) en isoforondiisocyanaat.

De keuze van de aromatische of alifatische diisocyanaten wordt voorgeschreven afhankelijk van het eindgebruik van het bijzondere materiaal. Zoals voor de deskundige bekend kunnen de aromatische isocyanaten gebruikt worden wanneer het eindprodukt niet overmatig wordt blootgesteld aan ultraviolette straling, hetgeen leidt tot vergeling van

dergelijke polymeersamenstellingen, terwijl de alifatische diisocyanaten voordeliger gebruikt kunnen worden bij uitwendige toepassingen en minder neiging hebben na blootstelling aan ultraviolet licht te vergelen. Hoewel deze pricipes een algemene basis vormen voor de keuze van het bijzondere te gebruiken isocyanaat, kunnen de aromatische diisocyanaten verder gestabiliseerd worden met bekende ultravioletstabilisatoren om de eindeigenschappen van het met polyurethan geïmpregneerde laagmateriaal te verbeteren. Bovendien kunnen anti-oxydatiemiddelen met in de techniek bekende niveaus worden toegevoegd om de eigenschappen van het eindprodukt te verbeteren. Gebruikelijke anti-oxydatiemiddelen zijn de thioethers en de fenolische anti-oxydatiemiddelen zoals 4,4'-butylideen-bis-m-cresol en 2,6-di-tert.butyl-p-cresol.

Het isocyanaat wordt omgezet met de verbindingen met meerdere reactieve waterstofatomen zoals diolen, diaminen of triolen. In het geval van diolen of triolen zijn zij gewoonlijk hetzij polyalkyleenethers hetzij polyesterpolyolen. Een polyalkyleenetherpolyol is het actieve waterstof bevattende polymeer materiaal dat voor de formulering van het polyurethan de voorkeur verdient. De meest geschikte polyglycolen hebben een molecuulgewicht van 50 tot 10.000 en in het verband van de onderhavige uitvinding is het molecuulgewicht dat het meest de voorkeur verdient ongeveer 400 tot 7.000. Voorts verbeteren de polyesterpolyolen de buigzaamheid evenredig met de toename in hun molecuulgewicht.

Voorbeelden van de polyetherpolyolen zijn, evenwel niet daartoe beperkt, polyethyleenetherglycol, polypropyleenetherglycol, polytetramethyleenetherglycol, polyhexamethyleenetherglycol, polyoctamethyleenetherglycol, polydecamethyleenetherglycol, polydodecamethyleenetherglycol en mengsels daarvan. Polyglycolen, die verschillende groepen in de moleculaire keten bevatten, zoals bijvoorbeeld de verbinding $HO(CH_2OC_2H_4O)_nH$, waarin n een geheel getal is groter dan 1, kunnen eveneens gebruikt worden.

De polyol kan eveneens een polyester met een eindstandige hydroxylgroep of een aanhangende hydroxylgroep zijn, die gebruikt kan worden in plaats van of in combinatie met de polyalkyleenetherglycolen. Voorbeelden van dergelijke esters zijn polyesters gevormd door omzetting van zuren, esters of zuurhalogeniden met glycolen. Geschikte glycolen zijn polymethyleenglycolen zoals ethyleen-, propyleen-, tetramethyleen- of decamethyleenglycol, gesubstiueerde methyleenglycolen zoals 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol, cyclische glycolen zoals cyclohexaandiol en aromatische glycolen. Alifatische glycolen verdienen in het algemeen de voorkeur wanneer flexibiliteit gewenst is. Deze glycolen worden omgezet

met alifatische, cycloalifatische of aromatische dicarbonzuren of alkylesters met een klein aantal koolstofatomen in de alkylgroep of ester vormende derivaten ter bereiding van polymeren met een relatief laag molecuulgewicht, bij voorkeur met een smeltpunt lager dan ongeveer 70°C en een molecuulgewicht zoals aangegeven voor de polyalkyleenetherglycolen. Zuren voor de bereiding van dergelijke polyesters zijn bijvoorbeeld ftaalzuur, maleïnezuur, barnsteenzuur, adipinezuur, kurkzuur, sebacinezuur, tereftaalzuur en hexahydrotereftaalzuur en de alkylderivaten en met halogeen gesubstitueerde derivaten van deze zuren. Bovendien kan polycaprolacton met eindstandige hydroxylgroepen eveneens gebruikt worden.

Een bijzonder bruikbaar polyurethansysteem is het verknoopte polyurethansysteem, dat meer gedetailleerd beschreven is in de Amerikaanse octrooiaanvrage 947.544, indiend 2 oktober 1978.

De kationogene verbinding, die voor de uitvoering van de uitvinding geschikt is, is een base, die in staat is een zout te vormen met de anionogene groep, die covalent aan de polymeerketen is gebonden. De kationogene verbindingen zijn aminen en bij voorkeur in water oplosbare aminen zoals triethylamine, tripropylamine, N-ethylpiperidine en dergelijke.

Wanneer het uiteindelijke samengestelde laagmateriaal buigzaam moet zijn, dient het polyurethanpolymeer zich op een elastomere wijze te gedragen. Het gewenste elastomere gedrag zal in het algemeen ongeveer 25 tot 80 gew.% van een polyol met lange keten (dat wil zeggen equivalentgeiwcht 700 tot 2.000) in het polymeer vereisen. De rek- en elasticiteitsgraad kan in ruime zin variëren van produkt tot produkt afhankelijk van de gewenste eigenschappen van het eindprodukt.

Bij de vorming van de polyurethanen, die voor de uitvoering van de uitvinding geschikt zijn, worden de polyol en een molaire overmaat diisocyanaat omgezet voor het vormen van het polymeer met eindstandige isocyanaatgroepen. Hoewel geschikte reactieomstandigheden en reactietijden en temperaturen variabel zijn binnen het verband van het in het bijzonder gebruikte isocyanaat en de polyol, zullen deskundigen op dit gebied deze variaties herkennen. Dergelijke deskundigen herkennen dat reactiviteit van de betreffende bestanddelen het evenwicht vereisen van reactiesnelheid met ongewenste nevenreacties, die leiden tot verkleuring en verlaging van het molecuulgewicht. Gewoonlijk wordt de reactie onder roeren uitgevoerd bij ongeveer 50°C tot ongeveer 120°C gedurende ongeveer 1 tot 4 uren. Om aanhangende carboxylgroepen te verschaffen wordt het polymeer met eindstandige isocyanaatgroepen omgezet met een

molair tekort van dihydroxyzuur gedurende 1 tot 4 uren bij 50°C tot 120°C voor het vormen van voorpolymeer met eindstandige isocyanaatgroepen. Het zuur wordt wenselijkerwijze als een oplossing toegevoegd, bijvoorbeeld in N-methyl-1,2-pyrrolidon of N,N-dimethylformamide. Het oplosmiddel voor het zuur zal gewoonlijk niet meer dan ongeveer 5 % van de totale lading zijn teneinde de concentratie van het organische oplosmiddel in de polyurethansamenstelling zo klein mogelijk te houden. Nadat het dihydroxyzuur is omgezet in de polymeerketen worden de aanhangende carboxylgroepen geneutraliseerd met een amine bij ongeveer 58°C tot 75°C gedurende ongeveer 20 minuten en ketenverlenging en dispersie worden bewerkstelligd door water onder roeren toe te voegen. Een in water oplosbaar diamine kan aan het water als een extra ketenverlengingsmiddel worden toegevoegd. De ketenverlenging houdt de reactie in van de achtergebleven isocyanaatgroepen met water onder vorming van ureumgroepen en voorts polymeriseert het polymeer materiaal met het resultaat, dat alle isocyanaatgroepen zijn omgezet krachtens de toevoeging aan een grote stoechiometrische overmaat water. Opgemerkt wordt, dat de polyurethanen van de uitvinding thermoplastisch van aard zijn, dat wil zeggen niet in staat op uitgebreide wijze verder te harden na de vorming, behalve door de toevoeging van een extern hardingsmiddel. Bij voorkeur wordt niet een dergelijk hardingsmiddel toegevoegd om het samengestelde laagmateriaal te vormen.

Voldoende water wordt gebruikt om het polyurethan te dispergeren bij een concentratie van ongeveer 10 tot 40 gew.% vaste stoffen en een dispersie-viscositeit in het traject van 10 tot 1.000 centipoise. De viscositeit kan geregeld worden in overeenstemming met de in het bijzonder gewenste impregneringseigenschappen en door de bijzondere dispersiesamenstelling, die alle voorgeschreven worden door de eigenschappen van het eindprodukt. Opgemerkt dient te worden, dat geen emulgeermiddelen of verdikkingsmiddelen vereist zijn voor de stabiliteit van de dispersies.

De deskundigen kennen wegen om de primaire polyurethandispersies volgens het gebruik van het eindprodukt te modificeren, bijvoorbeeld door de toevoeging van kleurende middelen, verenigbare vinylpolymeerdispersies, ultraviolet licht, filterende verbindingen, stabilisatoren tegen oxydatie en door polyurethandispersies van verschillende samenstelling te mengen.

De karakterisering van de dispersies bereid volgens de uitvinding wordt uitgevoerd door meting van het gehalte niet-vluchtige stoffen, de deeltjesgrootte, viscositeitmetingen en door spannings-rekeigenschappen

van stroken gegoten film.

Het concentratietraject, dat voor de uitvoering van de uitvinding geschikt is, wordt gestuurd door het gewenste percentage toevoeging van polymeer aan het poreuze laagmateriaal.

De viscositeit van de dispersie ligt in het algemeen in het traject van 10 tot 1.000 centipoise. De lage viscositeit, evenredig aan die van identieke polymeren met hetzelfde vaste stoffengehalte in polymeeroplossingen in organisch oplosmiddel, dragen bij tot een snelle en volledige penetratie van de water bevattende dispersie. Geschikte oplossingen van polyurethanen zullen in tegenstelling daarmee in het algemeen viscositeiten hebben van enkele duizenden centipoise tot ongeveer 50.000 centipoise bij concentraties van 20 tot 30 %.

De deeltjesgrootte kan, als een geschikte maat van stabiliteit, gemeten worden door lichtverstrooiing. Geschikte dispersies met niet-sedimentatie-eigenschappen zullen deeltjes hebben met een diameter kleiner dan 1 micrometer.

Tot poreuze substraten, die voor de uitvoering van de uitvinding geschikt zijn, behoren geweven en gebreide maaksels, viltprodukten en niet-geweven produkten, zoals door spinnen gebonden vellen, naaldgeprikte matten en door middel van water gelegde vliezen. Geschikte substraatvezels zijn de neutrale vezels, in het bijzonder katoen (alle katoen en katoenmengsels met synthetische produkten zoals polyester en nylon) en minder wenselijk wol-synthetische vezels zoals polyester, nylon, acrylprodukten, modacrylprodukten en rayon. De vezels kunnen recht of gekroesd, continu filament of stapelvezel of van papierfabricagelengte zijn. Vanzelfsprekend zullen de keuze van vezel, type substraat en de constructie ervan en het gewicht/eenheidsoppertvlak gedaan worden op basis van kosten, eisen aan het uiteindelijke gebruik en andere overwegingen, die in het algemeen in de textielindustrie en in de industrie van beklede weefsels bekend zijn, maar alleen afhankelijk van het bijzondere eindgebruik voor de samenstelling.

Bij de werkwijze van de uitvinding kan het substraat met polyurethan van ongeveer 5 % tot ongeveer 80 % van het totale samenstellingsgewicht, bij voorkeur in het traject van 15 tot 80 %, geïmpregneerd worden. Derhalve zullen de eigenschappen van de poreuze substraatlaag sterk de eigenschappen van het samengestelde maaksel beïnvloeden. Tot metingen van eigenschappen, die voor het gebruik van schoenen en stoffering toepasselijk zijn op de afgewerkte lagen behoren treksterkte, scheursterkte en diagonale rek.

Omdat het substraat poreus is permeëert de water bevattende poly-

urethandispersie in de poriën van het substraat met een snelheid, die geregeld wordt door de viscositeit van het water bevattende systeem en de hydrofiele eigenschappen van het in het bijzonder gebruikte substraat. Derhalve is elk van de methoden, gebruikt in de industrie voor beklede maaksels, zoals hiervoor beschreven, geschikt voor de impregnering van het poreuze substraat met de water bevattende dispersie.

De polyurethansamenstelling, die voor de uitvoering van de uitvinding geschikt is, wordt bereid door de water bevattende polyurethandispersie te mengen met de verbinding, die, indien verwarmd in een water bevattende oplossing, zuur ontwikkelt, dat de kationogene verbinding van de covalent gebonden anionogene groep verdringt.

De verbindingen, die bij verwarming zuur ontwikkelen, zijn bij voorkeur zouten van kiezelfluorwaterstofzuur. Voorbeelden van dergelijke zouten zijn, evenwel niet beperkt tot, lithiumsilicofluoride, natriumsilicofluoride, kaliumsilicofluoride, ammoniumsilicofluoride, rubidiumsilicofluoride, cesiumsilicofluoride, magnesiumsilicofluoride, calciumsilicofluoride, bariumsilicofluoride, koper(II)silicofluoride en mangaan(II)silicofluoride. Bij voorkeur wordt hetzij kaliumsilicofluoride hetzij natriumsilicofluoride gebruikt en meer bij voorkeur natriumsilicofluoride.

Bij een voorkeurswerkwijze voor de bereiding van de polyurethansamenstelling wordt het natrium- of kaliumsilicofluoridezout tot een hoofdmassa verwerkt met 0,02 tot 0,2 N water bevattend alkalimetaalhydroxide (hetzij natriumhydroxide hetzij kaliumhydroxide in overeenstemming met het respectievelijke silicofluoride) en een stabilisator voor een dispersie, zoals klei of dergelijke. Om de oplossing van het natriumsilicofluoride te bevorderen wordt het in een kogelmolen tot ongeveer 400 mesh gemalen met het water bevattende alkalimetaalhydroxide. De polyurethandispersie wordt gebufferd om de pH daarvan te stabiliseren om stabiliteit van de dispersie bij kamertemperatuur volgend op de toevoeging van silicofluoride te waarborgen. Borax is in dit opzichte een werkzame buffer gebleken en stabiliseert de dispersie bij een pH van ongeveer 8,5 in het traject van 0,1 tot 0,2 molair betrokken op de polyurethansamenstelling. Het is gewenst dat de pH van de dispersie op ongeveer 7 tot 9 geregeld wordt. Nadat de dispersie met de buffer is gestabiliseerd, wordt een gedeelte van de silicofluoride hoofdmassa in een voldoende hoeveelheid toegevoegd om een stoechiometrische overmaat silicofluoride-anion te verschaffen, die verdringing van de kationogene verbinding van de covalent gebonden anionogene groep veroorzaakt.

Het poreuze laagmateriaal wordt vervolgens geïmpregneerd met de polyurethansamenstelling bij kamertemperatuur (dat wil zeggen ongeveer 20°C). Hoewel ontleding van het silicofluoride in de polyurethan-samenstelling bij 20°C plaats heeft, kan een stabiliteit van lange termijn, dat wil zeggen weken, bereikt worden door de pH en de ionogene soorten in de polyurethan-samenstelling te regelen. Methoden voor het bewerkstelligen van stabilisatie zijn voor de deskundige op het gebied van toepassing van water bevattende silicofluoride-systemen bekend. Enkele van deze systemen zijn meer volledig beschreven in Fluorine Chemistry, J.H. Simons bladzijden 126-182, Acadenic Press 1950 en Chemical & Engineering News, 27, (1949), 2420. Na de impregnering wordt het geïmpregneerde produkt tot boven 40°C en bij voorkeur boven 65°C verwarmd, hetgeen de ontwikkeling van silicofluoride-anion veroorzaakt, dat de verdringing van het kation van de gebonden anionogene groep veroorzaakt, waarbij coagulatie van het polyurethan uit de dispersie in het poreuze substraat tot stand wordt gebracht. De coagulatie is ogenblikkelijk en is afhankelijk van de warmteoverdracht door het geïmpregneerde produkt. De verwarming kan worden uitgevoerd door het geïmpregneerde produkt met water, dat tot de gewenste temperatuur is verwarmd, in contact te brengen, door het geïmpregneerde produkt in een oven te verwarmen of door het geïmpregneerde produkt met microgolven te behandelen ter verhoging van de temperatuur ervan. Wanneer het geïmpregneerde produkt in aanraking wordt gebracht met verwarmd water, kan het water een ondergeschikte hoeveelheid (minder dan 1 %) van een niet-vluchtig anorganisch zuur, zoals zwavelzuur en/of fosforzuur, bevatten om onmiddellijk het oppervlak van het geïmpregneerde produkt te doen coaguleren om eventueel verlies van polymeer te elimineren. Een extra voordeel van toepassing van verwarmd water is, dat dit tevens een noodzakelijke wastrap in het proces verschaft.

Na coagulatie wordt het geïmpregneerde produkt uitgeperst om water te verwijderen en opnieuw desgewenst met water gewassen. Daarna wordt het geïmpregneerde produkt gedroogd om het samengestelde laagmateriaal te vormen.

Het volgende voorbeeld licht de uitvinding toe.

VOORBEELD

50 Gew.dln natriumsilicofluoride werden in een kogelmolen gemalen met 50 gew.dln 1 N NaOH en 1 % bentonietklei tot ongeveer 400 mesh voor het vormen van een natriumsilicofluoridedispersie.

100 Gew.dln van de water bevattende anionogene polyurethandispersie, bereid volgens voorbeeld III van de hiervoor vermelde Amerikaanse

octrooiaanvrage 947.544 met een totaal vaste stoffengehalte van 22 % werden met borax gemengd voor het verschaffen van een gestabiliseerde dispersie van 0,02 molair $Na_2B_4O_7.10H_2O$ bij een pH van 8,5. 3,5 Gew.dln silicofluoride hoofdmassa werden aan de gestabiliseerde dispersie toegevoegd om een drievoudige stoechiometrische overmaat silicofluoride te verschaffen betrokken op de anionogene groepen, die covalent aan de polymeerketen zijn gebonden. De hiervoor vermelde polyurethan-samenstelling werd bij kamertemperatuur bereid en was bij kamertemperatuur 72 uren houdbaar voorafgaande aan het gebruik ervan voor de impregnering.

Een naaldgeprikte mat, die met toepassing van warmte was gehard en die een dichtheid bezat van 1200 g/m^2, bestaande uit polyester, polypropeen en rayonvezels en met een dikte van 7,6 mm met een stortgewicht van 0,16 g/cm^3 werd in de hiervoor vermelde polyurethandispersie gedompeld. Omdat de polymeerdispersie een totaal vaste stoffengehalte van 22 % bezat, verschafte het een toevoeging van 120 % polyurethan betrokken op het gewicht van de mat. De mat werd op een continue basis gedompeld in de polyurethansamenstelling bij kamertemperatuur tot alle lucht van binnen uit de mat was uitgedreven en de mat werd volledig geïmpregneerd. Het oppervlak van de mat werd afgeveegd met een rechte rand op beide kanten om overmaat polyurethan-samenstelling te verwijderen. Het geïmpregneerde produkt werd op continue basis gedurende 1 minuut in een waterbad bij 70°C gedompeld. Het waterbad bevatte 0,5 % H_3PO_4. De dompeling in het waterbad deed het polyurethan binnen deze vezelstructuur volledig coaguleren. De geïmpregneerde mat werd tussen spleetwalsen uitgeperst om water te verwijderen, met schoon water gewassen en opnieuw uitgeperst. De met hars geïmpregneerde mat werd in vier schijven door de dikte ervan gesplitst en elke schijf werd bij 150 tot 180°C in een oven met circulerende lucht gedroogd voor het vormen van vier met hars geïmpregneerde vliezen met een stortgewicht van 0,41 g/cm^3. Het volgens dit voorbeeld voortgebrachte produkt was vergelijkbaar met het produkt volgens voorbeeld I van de hiervoor vermelde Amerikaanse octrooiaanvrage 188.329.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt een aanzienlijke vermindering in coagulatietijd tot stand gebracht door de hoge diffusiesnelheid van warmte door het geïmpregneerde produkt te gebruiken om de polyurethansamenstelling te coaguleren.

CONCLUSIES

1. Water bevattende polyurethan-samenstelling, die door toepassing van warmte kan coaguleren, met het kenmerk, dat de samenstelling

een water bevattende anionogene polyurethandispersie, die covalent gebonden aan de polymeerketen anionogene groepen bevat en oplosbaar is gemaakt door de toevoeging van een kationogene verbinding, die met de anionogene groep een zout vormt, en

een verbinding die, indien in een oplossing in water verwarmd, zuur ontwikkelt, dat de kationogene verbinding van de covalent gebonden anionogene groep verdringt, bevat.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de polyurethandispersie een gehalte vaste stoffen van 5 tot 50 gew.% heeft.

3. Samenstelling volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de polyurethandispersie een gehalte vaste stoffen van 10 tot 40 gew.% heeft.

4. Samenstelling volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat de polyurethandispersie een viscositeit van 10 tot 5000 centipoise heeft.

5. Samenstelling volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de polyurethandispersie een viscositeit van 10 tot 1000 centipoise heeft.

6. Samenstelling volgens conclusies 1 tot 5, met het kenmerk, dat de polyurethandispersie een verknoopte polyurethandispersie is.

7. Samenstelling volgens conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de verbinding, die bij verwarming zuur ontwikkelt, een zout is van kiezelfluorwaterstofzuur.

8. Samenstelling volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het zout van kiezelfluorwaterstofzuur gekozen wordt uit de groep bestaande uit natriumsilicofluoride en kaliumsilicofluoride.

9. Samenstelling volgens conclusies 1 tot 8, met het kenmerk, dat de verbinding, die bij verwarming zuur ontwikkelt, aanwezig is in een zodanige hoeveelheid, dat er een stoechiometrische overmaat zuur betrokken op de anionogene, covalent gebonden groepen is.

10. Samenstelling volgens conclusies 1 tot 9, met het kenmerk, dat de samenstelling een buffer bevat om de pH van de polyurethandispersie op 7 tot 9 te handhaven.

11. Samenstelling volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de buffer de pH van de polyurethandispersie op ongeveer 8,5 handhaaft.

12. Samenstelling volgens conclusie 10 of 11, met het kenmerk, dat de buffer borax is.

13. Samenstelling volgens conclusies 1 tot 12, met het kenmerk,

dat de samenstelling een alkalimetaalhydroxide bevat.

14. Werkwijze ter bereiding van een samengesteld laagmateriaal, met het kenmerk, dat men ten minste een gedeelte van een poreus laagmateriaal impregneert met een water bevattende anionogene polyurethan-samenstelling, die een water bevattende polyurethandispersie met anionogene groepen covalent gebonden aan de polymeerketen en oplosbaar gemaakt door de toevoeging van een kationogene verbinding, die met de anionogene groep een zout vormt en een verbinding, die bij verwarming zuur ontwikkelt, dat de kationogene verbinding van de covalent gebonden anionogene groep verdringt, bevat, het geïmpregneerde produkt verwarmt om het zuur te ontwikkelen en de polyurethandispersie in het poreuze laagmateriaal te doen coaguleren en het geïmpregneerde produkt droogt voor de vorming van en samengesteld laagmateriaal.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat men een water bevattende anionogene polyurethandispersie toepast met een gehalte vaste stoffen van 5 tot 50 gew.%.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat men een dispersie toepast met een gehalte vaste stoffen van 5 tot 40 gew.%.

17. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 16, met het kenmerk, dat men een dispersie toepast met een viscositeit van 10 tot 5000 centipoise.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat men een dispersie toepast met een viscositeit van 10 tot 1000 centipoise.

19. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 18, met het kenmerk, dat men een gedroogde samenstelling toepast, die 5 tot 80 gew.% polyurethanpolymeer bevat.

20. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 19, met het kenmerk, dat men een poreus substraat toepast, dat gekozen is uit de groep bestaande uit geweven maaksels, niet-geweven maaksels, naaldgeprikte matten, door spinnen gebonden lagen en met behulp van water gelegde vliezen.

21. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 20, met het kenmerk, dat men als polyurethandispersie een verknoopte polyurethandispersie toepast.

22. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 21, met het kenmerk, dat men als verbinding, die bij verwarming zuur ontwikkelt, een zout van kiezelfluorwaterstofzuur toepast.

23. Werkwijze volgens conclusie 22, met het kenmerk, dat men als zout van kiezelfluorwaterstofzuur een zout toepast gekozen uit de groep bestaande uit natriumsilicofluoride en kaliumsilicofluoride.

24. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 23, met het kenmerk, dat

men de verbinding, die bij verwarming zuur ontwikkelt, toepast in een zodanige hoeveelheid, dat er een stoechiometrische overmaat zuur betrokken op de anionogene covalent gebonden groepen aanwezig is.

25. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 24, met het kenmerk, dat men een polyurethansamenstelling toepast, die een buffer bevat om de pH van de dispersie op ongeveer 7 tot 9 te handhaven.

26. Werkwijze volgens conclusie 25. met het kenmerk, dat men een buffer toepast, die de pH van de polyurethandispersie op ongeveer 8,5 handhaaft.

27. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 26, met het kenmerk, dat men het geïmpregneerde produkt tot boven 40°C verwarmt om de polyurethandispersie in het poreuze laagmateriaal te doen coaguleren.

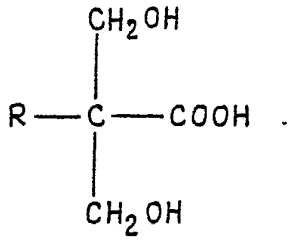
28. Werkwijze volgens conclusie 27, met het kenmerk, dat men het geïmpregneerde produkt tot boven 65°C verwarmt om de polyurethandispersie in het poreuze laagmateriaal te doen coaguleren.

29. Werkwijze volgens conclusies 14 tot 28, met het kenmerk, dat men het geïmpregneerde produkt door contact met water verwarmt.

30. Werkwijze volgens conclusie 29, met het kenmerk, dat men water toepast, dat een ondergeschikte hoeveelheid van een niet-vluchtig anorganisch zuur bevat.

31. Polyurethansamenstelling, die een water bevattend anionogeen polyurethan, dat anionogene groepen covalent gebonden aan de polymeerketen bevat en oplosbaar is gemaakt door de toevoeging van een kationogene verbinding, die met de anionogene groep een zout vormt en een voldoende hoeveelheid borax op de pH van de polyurethandispersie te stabiliseren, bevat.

++++++++++++


CH2OH
R
C
COOH
CH2OH