

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 871414 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **871414**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 8/30
C07C267/00
B01F 17/00
C08K 5/29**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.03.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.03.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.10.1987**

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

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

31.03.1986 US 845982

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Taylor, James Wayne, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Pinta-aktiiviset polykarbodi-imidit ja niiden dispersiot.

Ytaktiva polykarbodiimider och dispersioner därav.

Pinta-aktiiviset polykarbodi-imidit
ja niiden dispersiot
Ytaktiva polykarbodiimider och
dispersioner därav

Keksintö kohdistuu pinta-aktiivisiin difunktionaalisiin ja monifunktionaalisiin (eli useampia kuin kaksi karbodi-imidiryhmää käsittäviin) karbodi-imideihin, sekä niiden valmistukseen ja käyttöön polykarbodi-imidejä dispergoivina aineina, joita polykarbodi-imidejä käytetään ristisidoksia muodostavina aineina karboksyyliiryhmiä sisältävissä orgaanisissa hartseissa, mielellään lateksihartseissa, tai neutraloiduissa ja karboksiloiduissa, veteen liukenevissa hartseissa ja karboksiloituissa liuoshartseissa.

Karbodi-imidit ovat orgaanisten yhdisteiden hyvin tunnettu luokka. Disyκλοheksyylikarbodi-imidiä on käytetty useita vuosia kondensoivana aineena peptidejä valmistettaessa, kuten julkaisussa Sheelan ja Hess, J. Chem. Soc., 77, 1067 (1955) kuvataan. Monodisperssejä, difunktionaalisia karbodi-imidiyhdisteitä on valmistettu poistamalla rikkiä tioureayhdisteistä hypokloriittia käyttäen. Näiden yhdisteiden valmistus kuvataan esimerkiksi julkaisussa Iwakura et al., Makromol. Chem. 98, 21 (1966); Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, 2383 (1967). Monifunktionaalisten, lineaaristen, polydisperssien polykarbodi-imidiä valmistaminen di-isosyanaattoalkaaneista tai di-isosyanaattoareeneista käyttäen katalyyttinä fosfoliinioksidia kuvataan Campbellin nimellä myönnetyssä US-patenttijulkaisussa 2 941 966 (1960). Alalla tunnetaan natriumhypokloriitin käyttö rikin poistamiseksi tioureoista, jolloin saadaan monifunktionaalisia karbodi-imidejä, eli useampia kuin kaksi karbodi-imidiryhmää käsittäviä yhdisteitä, mutta se esitetään kuitenkin hyvin vaikeaksi (Wagner et al., Angew. Chem., 70, 819 (1981)). Yhteenveto alasta esitetään julkaisussa Chem. Rev., 81, 589 (1981).

Alalla tunnetaan polydisperssien polykarbodi-imidien käyttö ristisidoksia muodostavina aineina karboksiloiduissa lateksi-hartseissa ja neutraloiduissa, karboksiloiduissa, veteen liukenevissa polymeereissä. Erityisesti, samanaikaisesti vireillä olevassa US-patenttihakemuksessa, jonka sarjanumero on 691 378, ja joka on jätetty tammikuun 15. päivänä 1985, sekä hakemuksessa, jonka sarjanumero on 001 883, ja joka on jätetty tammikuun 9. päivänä 1987 (jotka selitykset liitetään oheen niihin viittaamalla), kuvataan käyttökelpoisten polykarbodi-imidien valmistus, jotka polykarbodi-imidit ovat käyttökelpoisia ristisidosten muodostajia karboksyyliiryhmiä sisältävissä hartsijärjestelmissä, tietyistä mono-, di- ja trifunktionaalisista sykloalifaattisista tai tyydyttyneistä alifaattisista isosyanaateista, joista mono- ja di-isosyanaatit ovat valinnaisia, ja samalle hakijalle siirrettyssä US-patenttijulkaisussa 4 487 964 kuvataan menetelmä käyttökelpoisten, ristisidoksia muodostavien polykarbodi-imidien valmistamiseksi aromaattisten ja alifaattisten isosyanaattien seoksesta. Eriytyisen mielenkiintoisia ovat ne monodisperssit, monifunktionaaliset karbodi-imidit, jotka kuvataan saman hakijan samanaikaisesti vireillä olevassa, samalle hakijalle siirrettyssä US-patenttihakemuksessa, jonka sarjanumero on 747 190, ja joka on jätetty kesäkuun 21. päivänä 1985, ja jota käsitellään jäljem-pänä yksityiskohtaisemmin.

Hartsijärjestelmät, joissa ristisidoksia muodostavat karbodi-imidit ovat erityisen käyttökelpoisia, ovat niitä, joissa materiaali sisältää reaktiivisia karboksyyliiryhmiä, ja joita esiintyy tavallisesti pinnoitteina käytetyissä, vettä sisältävissä latekseissa. Aikaisemmin, yhteensopivassa emulsiomuodossa olevan, ristisidoksia muodostavan karbodi-imidin valmistamiseksi oli välttämätöntä, että karbodi-imidiin kohdistettiin suurienergisiiä leikkausvoimia pinta-aktiivisten aineiden suhteellisen suurten pitoisuuksien läsnäollessa. Tämä on edellyttänyt tavallisesti erityisten sekoituslaitteiden, joissa leikkausrasitus on suuri, käyttöä, minkä haittana ovat lisäksi

suuret energiakustannukset. Koska tällaisten emulsioiden pitäminen stabiloituina varastoinnin aikana on usein vaikeata, on useinkin ollut pakko välttää karbodi-imidiemulsion varastointia ja kuljetusta, jolloin lisähaittana on ollut välttämättömyys sisällyttää emulgointilaitteisto pinnoituslinjaan.

Keksinnössä ratkaistaan tehokkaasti useita alalla aikaisemmin esiintyviä ongelmia, sillä siinä saadaan aikaan polykarbodiimidit, joiden emulgointi on suhteellisen helppoa ja halpaa, ja jotka monessa tapauksessa ovat käytännöllisesti katsoen itsestään emulgoituvia. Ne sopivat vaikeuksitta yhteen kaupallisten, karboksyyli-ryhmiä sisältävien lateksien kanssa, ja ne ovat suhteellisen stabiileja. Siinä tapauksessa, että linjaan sisällytetyn emulgointivaiheen käyttö katsotaan edulliseksi, emulsio saadaan valmistetuksi tehokkaasti käyttäen suhteellisen yksinkertaista sekoituslaitteistoa kalliiden laitteiden, joissa leikkausrasitus on suuri, sijasta.

Keksinnön mukaisesti sen puitteissa saadaan aikaan pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, jolla on kaava



missä R on vähintään kaksi karbodi-imidiryhmää sisältävän hydrofobisen orgaanisen yhdisteen jäännös; R' on hydrofiilisen osan ja vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka kykenee reagoimaan karbodi-imidiryhmän kanssa, käsittävän orgaanisen yhdisteen jäännös; ja X on ryhmä, joka muodostuu mainitun karbodi-imidiryhmän ja mainitun funktionaalisen ryhmän välisessä reaktiossa.

Keksinnössä saadaan samoin aikaan ristisidoksia muodostava emulsio, joka on (a) hydrofobisen polykarbodi-imidin ja (b) kaavan (I) mukaisen polykarbodi-imidin seos vettä sisältävässä väliaineessa.

Keksinnössä saadaan samoin aikaan ristisitoutuva, karboksyyli-

ryhmiä sisältävä emulsio (esimerkiksi lateksi) tai neutraloitu, karboksiloitu, veteen liukeneva orgaaninen hartsi yhdistettynä edellä kuvattuun ristisidoksia muodostavaan emulsioon, sekä siitä saatu ristisitoutunut tuote.

Tämän lisäksi keksinnössä saadaan aikaan menetelmä kaavan (I) mukaisen pinta-aktiivisen polykarbodi-imidin valmistamiseksi, ristisidoksia muodostavan emulsion ja ristisitoutuvan emulsion valmistamiseksi, sekä ristisidosten muodostamiseksi tällaisiin emulsioihin antamalla tiettyjen materiaalien haihtua, jolloin saadaan ristisitoutunut tuote.

Kaikkiin ohessa määriteltyihin ryhmiin luetaan mukaan ne ryhmät, joiden käsittämä mikä tahansa substituoitu ei häiritse merkittävästi karbodi-imidien käyttöä aiottuun tarkoitukseen. Samoin kaikkiin aromaattisiin ryhmiin luetaan mukaan fuusioituneet aromaattiset renkaat sekä substituoituneet aromaattiset ryhmät.

Samoin ohessa käytetyn käsitteen "polykarbodi-imidi" on tarkoitus kattaa tyypiltään sekä monodisperssit että polydisperssit karbodi-imidit. Käsitteet "monifunktionaalinen" ja "polyfunktionaalinen", siinä määrin, missä niitä käytetään, voivat korvata toinen toisensa, ja niitä käytetään yksinomaan viitattaessa monodispersseihin polykarbodi-imideihin.

Ristisidoksia muodostavan karbodi-imidin sisällyttäminen karboksyyli-ryhmiä sisältäviä, veteen sekoitettuja polymeereja sisältäviin valmisteisiin edellyttää joko sitä, että ristisidosten muodostaja emulgoidaan mekaanisesti tai sitä, että se tehdään pinta-aktiiviseksi helppoa dispergoimista varten. Emulgointivaihe on vaivalloinen, ja emulgoidut karbodi-imidit reagoivat vääjäämättä veden kanssa ureoita muodostaen, mikä rajoittaa niiden varastoitavuutta. Oheisen keksinnön avulla mekaanista emulgointivaihetta voidaan yksinkertaistaa olennaisesti, tai se voidaan eliminoida kokonaan. Tähän päästään käyttämällä kemiallisesti muokattua karbodi-imidiä, joka on

alalla toistaiseksi tuntematon pinta-aktiivinen yhdistelaji.

Keksinnön mukaiset pinta-aktiiviset karbodi-imidit voidaan valmistaa ja niitä voidaan käyttää pinta-aktiivisena aineena lisäämällä ne sekoittaen polykarbodi-imidien liuoksiin alalla aikaisemmin tunnettujen pinta-aktiivisten aineiden tavoin. Tämän keksinnön yllättävänä etuna on kuitenkin se, että se mahdollistaa polykarbodi-imidien dispersioiden valmistamisen in situ. Toisin sanoen, emulgoitava polykarbodi-imidi voidaan lisätä suoraan karboksyyliiryhmiä sisältävään väliaineeseen, esimerkiksi lateksiin, minkä jälkeen polykarbodi-imidi voidaan sitten emulgoida tässä väliaineessa lisäämällä siihen sekoittaen keksinnön mukaista pinta-aktiivista polykarbodi-imidiä. Tavanomaisesti käytetty varovainen sekoittaminen riittää yleensä dispergoitumiseen. Mikäli kuitenkin pienempi pisarakoko on toivottu, voidaan leikkausrasitusta lisätä käyttämällä voimakkaampaa sekoittamista. Mikäli toivotaan hyvin pieniä pisaroita, voidaan tällöin käyttää mitä tahansa monista alalla tunnetuista homogeenivista sekoittimista. Kaikissa tapauksissa todetaan kuitenkin, että keksinnön mukaiset pinta-aktiiviset karbodi-imidit tuottavat dispersioita helpommin käytettäessä miten voimakasta sekoitusta tahansa verrattuna alalla jo tunnettuihin pinta-aktiivisiin aineisiin. On selvää, että myös polykarbodi-imidien seoksia voidaan emulgoida vaivattomasti tämän keksinnön avulla. Mikäli pinta-aktiivinen karbodi-imidi valmistetaan in situ polykarbodi-imidien seoksessa, on selvää, että pinta-aktiivista lajia muodostuu jokaisesta läsnäolevasta polykarbodi-imidirakenteesta, kuhunkin lajiin liittyvän reaktiokinetiikan mukaisesti.

Keksinnön mukainen pinta-aktiivinen yksikkö on yleisen kaavan (I): $R-X-R'$ mukainen polykarbodi-imidiharts, kuten edellä esitetään. R voi olla teoreettisesti minkä tahansa vähintään kaksi karbodi-imidisidosta sisältävän hydrofobisen orgaanisen ryhmän jäännös, jossa yksi karbodi-imidisidos muodostaa sidoksen X ja toinen reagoi hartsin, johon muodostetaan ristisidoksia, karboksyyliiryhmän kanssa. Viimeksi mainitun reaktion

etuna on se, että se sitoo pinta-aktiivisen komponentin ristisitoutuneeseen hartsimatriisiin, mikä estää pinta-aktiivisen aineen kulkeutumisen ristisitoutuneen pinnoitteen pinnalle, eli pinnoitteen samentumisen (engl. "blushing"). Samoin on mahdollista, itse asiassa toivottavaa, että R sisältää useampia kuin kaksi karbodi-imidiryhmää, koska tällöin itse pinta-aktiivinen aine voi osallistua ristisidoksia muodostavaan reaktioon.

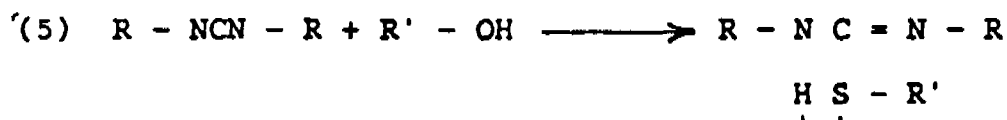
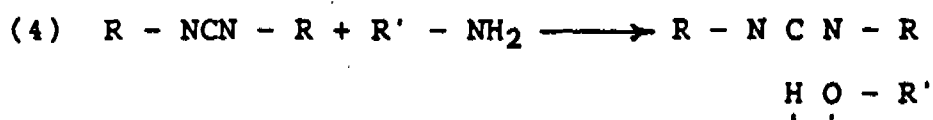
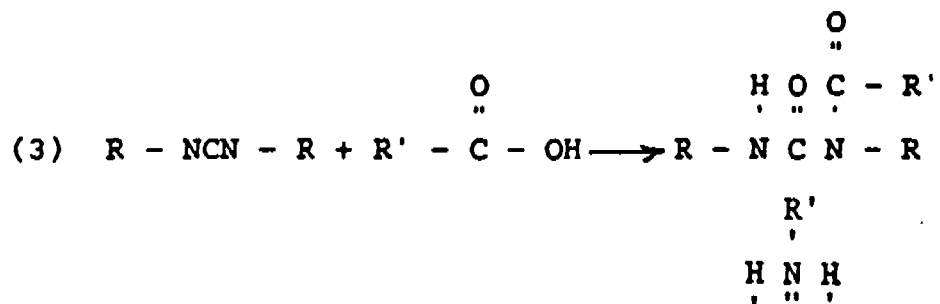
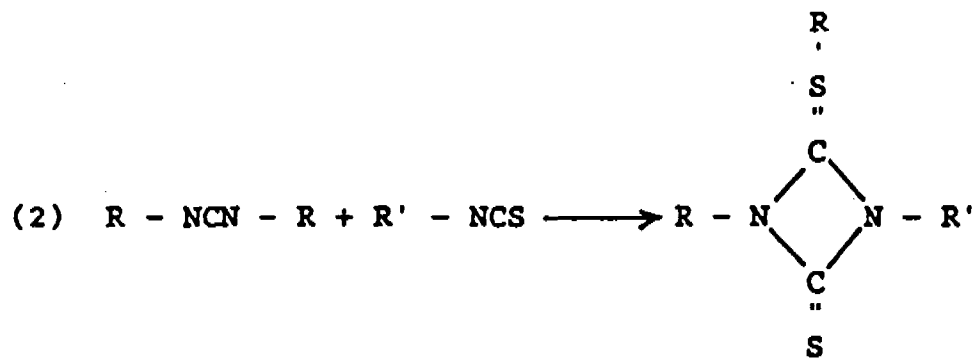
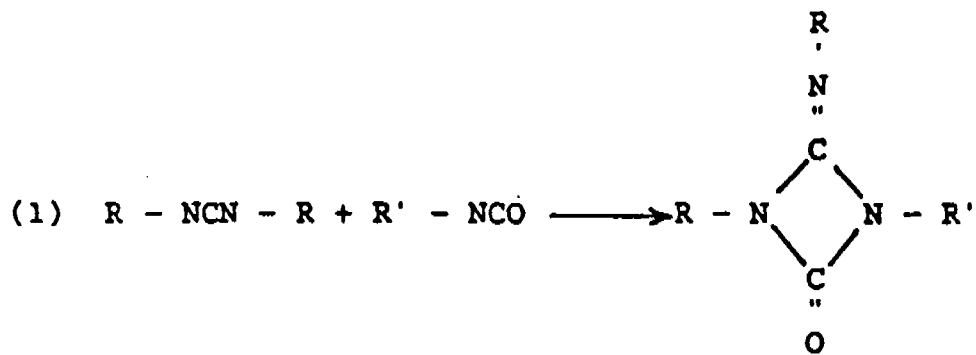
Kaavassa (I) R' voi olla jäännös mistä tahansa sellaisesta ryhmästä, jonka hydrofiilisyyden riittää saamaan aikaan molekyyllisissä välttämättömät pinta-aktiiviset ominaisuudet. Ryhmän R' on luonnollisestikin oltava peräisin yhdisteestä, joka sisältää joko alunperin tai muokkauksen seurauksena ryhmän, joka kykenee muodostamaan sidoksen X karbodi-imidiryhmän kanssa reagoimalla. Luonnollisestikin on selvää, että mikäli R' sisältää enemmän kuin yhden tällaisen reaktioryhmän, tulisi tällainen ryhmä valita siten, ettei se reagoi tai reagoi ainoastaan suhteellisen hitaasti karbodi-imidiryhmien kanssa, jolloin geelilytyminen tai epätoivottujen ristisidosten muodostuminen saadaan mahdollisimman vähäiseksi. Kuten jäljempänä yksityiskohtaisemmin kuvataan, X on mielellään karbodi-imidin ja isosyanaatin välisen reaktion tuote. Kuitenkin ryhmän -NCO lisäksi monet erilaiset reaktiiviset lajit ovat myös käyttökelpoisia. Tällaisista reaktiivisista lajeista mainittakoon -COOH, karboksyyliamiinisuolat, -SH, -OH ja -NH₂, sekä muut alalla tunnetut ryhmät. Alan asiantuntijalle on selvää, että isosyanaatin ja karbodi-imidin välinen reaktio on tasapainoreaktio, joten tällä tavalla valmistetun pinta-aktiivisen karbodi-imidin eristäminen ei ole tavallisesti mahdollista. (Kuitenkin, vähintään yhdessä järjestelmässä karbodi-imidin ja isosyanaatin välisen dimeerin eristäminen on osoitettu mahdolliseksi. Ks. julkaisu Ulrich et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 3484 (1972)). Mikäli tämän reaktion käyttäminen on toivottavaa, saattaa tällöin olla edullista, että isosyanaattipäätteinen pinta-aktiivinen aine lisätään hyvin väkevään karbodi-imidiin, koska reaktio saadaan näin etenemään olennaisesti lop-

puun "kyllästä-mällä" isosyanaattiryhmät karbodi-imidiryhmillä.

Kuten edellisen perusteella todetaan, ryhmän R' rakenteelle ei aseteta muita luontaisia rajoituksia kuin ne ilmeiset tosiseikat, ettei ryhmän R' tulisi olla yhteensopimaton karbodi-imidihartsien tai karboksyyli-ryhmiä sisältävien emulsioiden kanssa. Valmistuksen helpottamiseksi todettakoon, että lukuisat kaupallisesti saatavat ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet ovat luonnostaan reaktiivisia karbodi-imidiryhmien kanssa, tai niitä voidaan muokata niin, että ne saadaan reagoimaan karbodi-imidiryhmien kanssa X:n muodostaen. Esimerkiksi, poly(oksi-alkyleeniin) perustuvat pinta-aktiiviset aineet, kuten yhtiöstä Union Carbide Corp. tavaramerkkinä "Tergitol" saatavat, poly(etyleenioksidiin) perustuvat pinta-aktiiviset aineet, sisältävät vapaita hydroksyyli-ryhmiä, jotka voivat reagoida karbodi-imidiryhmien kanssa, tai joita pinta-aktiivisia aineita voidaan muokata saattamalla ne reagoimaan esimerkiksi diisosyanaatin kanssa, jolloin saadaan aikaan karbodi-imidiryhmän kanssa reagoiva vapaa isosyanaattiryhmä. Edullisia, hydroksyyli-ryhmiä sisältäviä hydrofiilisiä yhdisteitä ovat yhtiöstä Union Carbide Corp. tavaramerkkinä "Carbowax" saatavat poly(etyleeniglykoli)hartsit. Näistä yhdisteistä erityisen edullisia ovat ne, jotka päättyvät metoksi- tai etoksiryhmään. Muita hydroksiryhmiä sisältäviä hydrofiilisiä yhdisteitä ovat esimerkiksi poly(propyleenioksidi)hartsit.

Kaavassa (I) sidoksen X muodostava reaktio tulisi toteuttaa ennen, kuin pinta-aktiivista karbodi-imidiä käytetään ristisidosten muodostajan dispersion muodostamiseen. Ne erilaiset reaktiot, jotka ovat mahdollisia X:n muodostamiseen, riippuvat luonnollisestikin valituista reaktiivisista ryhmistä, ja ne toteutetaan alalla hyvin tunnettujen toimenpiteiden mukaisesti.

Sidos X tarkoittaa jotakin yleistä funktionaalista ryhmää, joka muodostuu missä tahansa seuraavista sykloadditio- (1-2), additio- (3-6) tai sykloreversio- (7) reaktioissa.



Edellä esitetyistä reaktioista (1-7) muodostuneet ryhmät (X) ovat: uretidinoni (1), diatsetidiinioni (2), N-asyyliurea (3), guanidiini (4), isourea (5), isotiourea (6) ja karbodiimidi (7).

Mikäli on välttämätöntä tai toivottavaa, että pinta-aktiivista ainetta R' muokataan lisäämällä siihen karbodi-imidin kanssa reaktiivinen ryhmä, tulisi tämä muokkaaminen toteuttaa ennen sidoksen X muodostavaa reaktiota. Nytkin ne erilaiset reaktiot, jotka ovat mahdollisia muokkauksen toteuttamiseksi, riippuvat valituista reaktiivisista ryhmistä, ja ne toteutetaan alalla hyvin tunnettujen toimenpiteiden mukaisesti. Kuitenkin yleisesti, ei-ionista pinta-aktiivista ainetta R', joka päättyy yhteen edellä esitetyistä reaktiivisista ryhmistä, lisätään ristisidoksia muodostavan karbodi-imidin liuokseen välttämättömissä olosuhteissa, jotka takaavat ei-ioniseen pinta-aktiiviseen aineeseen kiinnitettyjen reaktiivisten ryhmien ja monifunktionaalisessa karbodi-imidissä olevien karbodi-imidiryhmien välisen reaktion.

Kuten edellä mainittiin, kaavan (I) mukaista pinta-aktiivista karbodi-imidiä voidaan käyttää tehokkaasti lukuisilla tavoilla. Sitä voidaan lisätä hydrofobiseen karbodi-imidiin, mielellään sen liuokseen orgaanisessa liuottimessa, pinta-aktiivisen materiaalin muodostamiseksi, jota pinta-aktiivista materiaalia voidaan sitten lisätä ristisitoutuvaan lateksiin. Pinta-aktiivinen karbodi-imidi voidaan vaihtoehtoisesti muodostaa in situ suoraan itse hydrofobisen karbodi-imidin liuoksessa. Pinta-aktiivinen karbodi-imidi voidaan myös lisätä lateksista ja hydrofobisesta karbodi-imidistä muodostettuun seokseen.

Kun valmistetaan dispersioita käyttäen hyväksi keksinnön mukaisia pinta-aktiivisia karbodi-imidejä, mitään erityisiä varotoimenpiteitä tai epätavallisia tekniikoita ei tarvita. Käytettävät toimenpiteet ovat tunnettuja alalla. Yleisesti ottaen voidaan kuitenkin huomauttaa, että aineet tulisi lisätä toisiinsa vähitellen, käyttäen kohtuullista sekoitusta, koh-

tuullisen ajanjakson puitteissa. Tavallisesti on edullista, että öljyfaasi lisätään vesifaasiin, eli että pinta-aktiivisen aineen liuos lisätään lateksiin. Vesifaasin lisääminen öljyfaasiin on kuitenkin mahdollista. Tämä voi itse asiassa olla toivottavaa polydisperssien polykarbodi-imidien (joiden dispersioindeksi $D > 1$) tapauksessa, koska tämä pyrkii tuottamaan pienempikokoisia pisaroita käytettyä sekoitusenergiaa kohden. Toivottaessa voidaan käyttää vaahdonestoainetta edellyttäen, että se sopii yhteen pinta-aktiivisen polykarbodi-imidin kanssa.

Pinta-aktiivisen karbodi-imidin pitoisuutta, joka on välttämättömän tyydyttävän emulgoitumisen saavuttamiseksi, ei katsota kovinkaan kriittiseksi, ja se saadaan selville tavanomaisin kokein. On odotettavaa, että optimaalinen pitoisuus riippuu jossain määrin, kuten minkä tahansa muun pinta-aktiivisen materiaalin tapauksessa, materiaalin kemiallisesta rakenteesta, esimerkiksi hydrofiilisen ryhmän koosta ja liukoisuudesta. Yleissääntönä voidaan kuitenkin todeta, että pinta-aktiivisen karbodi-imidin pitoisuuden voidaan odottaa olevan alueella noin 0,5...10 %, mielellään noin 0,5...3 %, mieluiten noin 1,5 % öljyfaasin, eli polykarbodi-imidin ja liuottimen, kokonaispainosta. Pinta-aktiivisen aineen pitoisuuden suurentaminen pyrkii pienentämään pisarakokoa minkä tahansa tietyn hydrofiilisen ryhmän tapauksessa. Tämän lisäksi tulisi pitää mielessä se, että mikäli pinta-aktiivinen karbodi-imidi valmistetaan useampia kuin kaksi karbodi-imidiryhmää käsittävästä hartsista, itse pinta-aktiivinen aine osallistuu lopulliseen ristisidoksia muodostavaan reaktioon; näin ollen pinta-aktiivisen karbodi-imidin vaikutus tulisi ottaa huomioon tarkasteltaessa ristisidoksia muodostavan emulsion kokonaispitoisuutta.

Mahdollista on myös se, että keksinnön mukaista pinta-aktiivista karbodi-imidiä käytetään yhdessä muiden alalla tunnettujen pinta-aktiivisten aineiden kanssa. Mikäli tällaisia täydentäviä pinta-aktiivisiä aineita käytetään, on suositeltavaa, että niillä on sama ionivaraus kuin kaikilla muilla

järjestelmässä (esimerkiksi lateksissa), johon pinta-aktiivinen karbodi-imidi on tarkoitettu lisätä, jo läsnä olevilla pinta-aktiivisilla aineilla, jotta mahdolliset yhteensopivuuteen liittyvät ongelmat saataisiin mahdollisimman vähäisiksi. Keksinnon mukaisen ei-ionisen pinta-aktiivisen karbodi-imidin yhdistäminen tyypiltään ionisiin aineisiin on kuitenkin myös käyttökelpoista. Tällaiset yhdistelmät saattavat olla toivottavia esimerkiksi emulgoitaessa polydisperssiä polykarbodi-imidiä tai karbodi-imidien seosta, joka sisältää polydisperssin polykarbodi-imidin. Täydentävää pinta-aktiivista ainetta käytettäessä on toivottavaa, että se on tyypiltään anionista, mutta sen ei tulisi luonnollisestikaan sisältää sellaisia kemiallisia ryhmiä, jotka ovat reaktiivisia karbodi-imidiryhmien kanssa. Täten, reaktiivisia karboksyyli-ryhmiä sisältäviä pinta-aktiivisia aineita, esimerkiksi steariini- tai oleiinihappoihin perustuvia aineita, tulisi välttää. Edullisia ovat ne pinta-aktiiviset aineet, jotka perustuvat sulfonihapon suoloihin tai sulfaatteihin. Pinta-aktiivisen karbodi-imidin ja täydentävän pinta-aktiivisen aineen välisen pitoisuussuhteen tulisi olla alueella, joka on oin 30:70...70:30, painosta laskien, mielellään noin 40:60...60:40, mieluiten noin 50:50. On selvää, että kaikki käytettävät täydentävät ioniset pinta-aktiiviset aineet on valittava niin, että ne sopivat yhteen jokaisen karboksyyli-ryhmiä sisältävässä materiaalissa, johon on tarkoitettu muodostaa ristisidoksia, jo läsnä olevan pinta-aktiivisen aineen kanssa. Esimerkiksi useat lateksit sisältävät kationisten pinta-aktiivisten yhdisteiden jäännöksiä, joten niitä ei tulisi käyttää yhdessä täydentävien anionisten pinta-aktiivisten aineiden kanssa.

Eräitä muita käyttökelpoisia pinta-aktiivisia aineita ovat esimerkiksi:

Kauppanimi	Kemiallinen nimi	Valmistaja
Aerosol MA-80	natriumdiheksyyli-sulfosukkinaatti	American Cyanamid
Akyposol DS-28L	natriumlauryylieetteri-sulfaatti	Chem-Y
Akyposol ALS-33	ammoniumlauryyli-sulfaatti	Chem-Y

Akyposol NLS	natriumlauryyli-sulfaatti	Chem-Y
Akyposol TLS-42	trietanoliamiini-lauryyli-sulfaatti	Chem-Y
Alcoil 12S	alkyyliaryylisulfonaatin natrium-ammoniumsuolat	Henkel Argentina
Alcoil A550T	alkyylisulfonaatin trietanoli-amiinisuolat	Henkel Argentina
Cycloryl 599	natriumdodekyylisulfaatti	Witco Chemical
Triton GR-5M	dioktyylinatriumsulfosukkinaatti	Rohm & Haas

Eräitä käyttökelpoisia ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita (hydroksyyliapäätteisiä) luetellaan seuraavassa:

Kauppanimi	Kemiallinen nimi	Valmistaja
Igepal Series	alkyylifenoksipoly(etyleenioksi)-etanoli	GAF Corporation-Chemical Products
Triton DN-14	alkyylipolyeetteri-alkoholi	Rohm & Haas
Triton N-57	nonylifenoksyli-polyetoksi- etanoli (Tergitol-sarja)	Rohm & Haas
Triton X-15	oktyylifenoksipolyetoksietanoli	Rohm & Haas
Trycol OAL-23	etoksiloitu oleyylialkoholi	Emery Industries

Toivottavana ja edullisena pidetään sitä, että pinta-aktiivista karbodi-imidiä ja/tai ristisidoksia muodostavaa ainetta sisältävän emulsion valmistamiseen käytetään yhteensopivaa liuotinta, mikä ei ehkä olekaan välttämätöntä kaikkien mahdollisten, tämän keksinnön mukaisten järjestelmien tapauksessa. Sopivan liuottimen tai liuotinyhdistelmien valinnalle ei aseteta erityisiä rajoituksia lukuunottamatta sitä, ettei liuotin (liuottimet) saisi reagoida käytetyssä järjestelmässä.

Pinta-aktiivista karbodi-imidiä ja/tai ristisidosten muodostajaa sisältävässä emulsiossa käyttökelpoisia liuottimia ovat esimerkiksi sellaiset nestemäiset yhdisteet, tai niiden yhdistelmät, jotka sisältävät ester-, eetteri-, ketoni- tai alkoholiryhmiä. Esimerkkeinä näistä liuottimista mainittakoon etyyliasetaatti, isopropyyliasetaatti, butyyliasetaatti, amyliasetaatti, butyyliiftalaatti, metyyli-Cellosolve-asetatti,

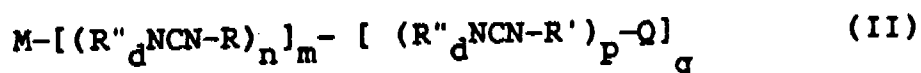
Cellosolve-asettaatti, butyyli-Cellosolve-asettaatti, Carbitol-asettaatti, butyyli-Carbitol-asettaatti, glyseryyli-triasetaatti, heksyleeni-glykoli-diasetaatti, metyyli-etyyli-ketoni, dietyyliketoni, metyyli-isobutyliketoni, etyyli-butyliketoni, asetofenoni, di-isobutyliketoni, isoforoni, sykloheksanoni, isopropanoli, isobutanoli, 1-pentanol, 2-metyyli-pentanol, metyyli-Cellosolve, butyyli-Cellosolve, heksyyli-Cellosolve, metyyli-Carbitol, Propasol B, Propasol BEP, Propasol M sekä fenyyli-glykoli-eetteri.

Liuottimen pääasiallisena tehtävänä on tehdä pinta-aktiivinen aine liukoiseksi ristosidoksia muodostavan karbodi-imidihartsin läsnäollessa. Mikäli liuotinta ei käytetä lainkaan, on tuloksena todennäköisesti kaksi faasia käsittävä järjestelmä, koska ristosidoksia muodostava karbodi-imidihartsi on hydrofobinen, ja pinta-aktiivinen karbodi-imidihartsi on luonnollisestikin hydrofiilinen. Luonnollisestikin tulee ymmärtää, että mitä lähempänä hydrofiilista karbodi-imidimolekyyli on sitä pienempi on liuottimen tarve. Näin ollen liuottimen määrää tai pitoisuutta voidaan pienentää tämän keksinnön puitteissa toteuttamalla pinta-aktiivinen karbodi-imidi siten, että se sisältää esteriryhmiä tai riippuvia hydroksyyli-ryhmiä, jotka voivat muodostaa vetysidoksen veden kanssa.

Keksinnön mukaisen järjestelmän kohtuullinen sekoittaminen tuottaa pisaroita, joiden koko on noin alueella 0,4...10 mikronia. Kuten edellä mainittiin, tätä pisarakokoa voidaan pienentää vaivattomasti käyttämällä sekoitusta, jossa leikkausvoimat ovat jonkin verran suurempia, ja/tai suurentamalla pinta-aktiivisen aineen pitoisuutta öljyfaasissa. Latekseissa käytettäessä on toivottavaa, että pisarakoko on noin 0,4...0,8 mikronia, jotta päästäisiin lähemmäksi latekseissa tyypillisesti esiintyvää hiukkaskokoa. Yleisesti pitempi hydrofiilinen ketju pinta-aktiivisen karbodi-imidin pinta-aktiivisessa osassa johtaa stabiilimpaan emulsioon kuin lyhyempi ketju pinta-aktiivisen aineen tietyssä pitoisuudessa.

Käytettävät ristisidoksia muodostavat karbodi-imidihartsit voivat olla teoreettisesti mitä tahansa alalla tunnettuja polykarbodi-imidihartseja, jotka eivät ole yhteensopimattomia tämän keksinnön mukaisen, karboksyyli-ryhmiä sisältävän, veteen valmistetun hartsiemulsion kanssa. Täten ristisidoksia muodostava hartsi voidaan esimerkiksi valita US-patenttijulkaisuissa 3 929 733 ja 3 972 933 kuvatuista lineaarisista aromaattisista polykarbodi-imideistä, US-patenttijulkaisussa 2 853 473 kuvatuista ei-aromaattisista lineaarisista polykarbodi-imideistä sekä US-patenttijulkaisussa 4 487 964 kuvatuista, aromaattisten ja alifaattisten lineaaristen polykarbodi-imidien seoksista.

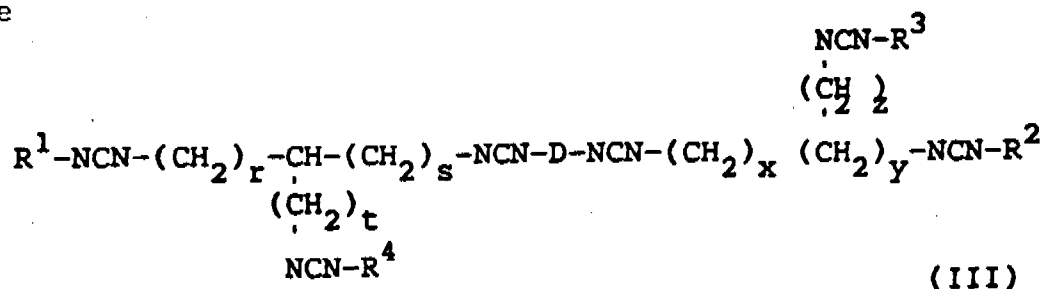
Erityisen edullisia ovat ne monodisperssit, haaroittuneet, monifunktionaaliset karbodi-imidit, jotka kuvataan samanaikaisesti vireillä olevassa ja samalle hakijalle siirrettyssä US-patenttihakemuksessa, jonka sarjanumero on 747 190, jätetty kesäkuun 21. päivänä 1985, ja jonka sisältö liitetään oheen tällä viittauksella. Näiden hartsi-erien yleinen rakenne on kaavan (II) mukainen:



missä M ja Q voivat olla sama tai eri ryhmä, ja kumpikin niistä tarkoittaa haaroittumiskohtana toimivan yhdisteen jäännettä; R ja R' voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat alkyyli- (sykloalkyyli- mukaanlukien) tai aryyli- (aradikaalia tai -diradikaalia, joka voi olla tai sisältää syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylisulfidi- tai dialkyyliaminoalkyyli-, substituoituneen silaani-, alkoksi- tai aryylioksiyksikön, tai mistä tahansa edellä esitetystä yksiköstä substituoimalla saadun yksikön; R'' tarkoittaa samaa tai erilaista alkyyli- (sykloalkyyli- mukaanlukien) tai aryyli- (aradikaalia, joka voi sisältää syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylisulfidi-, dialkyyliamino-, substituoituneen silaani-, alkoksi- tai aryylioksiyksikön sekä mistä tahansa edellä mainitusta substituoimalla

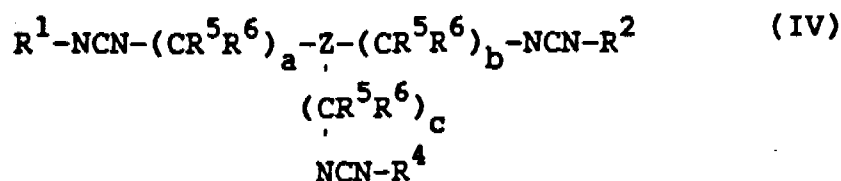
saadun yksikön.

Erityisemmin, nämä karbodi-imidit ovat monodisperssejä, haaroittuneita monifunktionaalisia karbodi-imidejä, joilla on rakenne



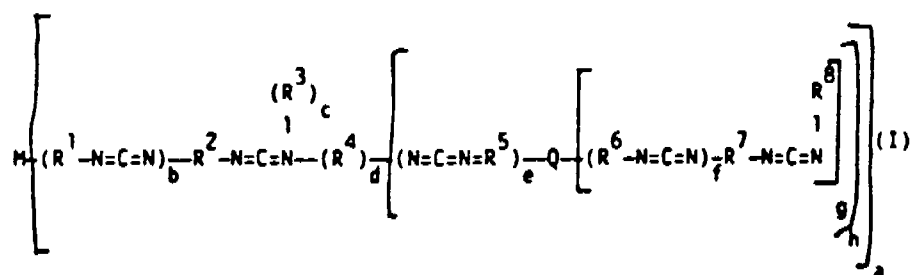
missä R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat orgaanisia jäännöksiä, jotka eivät häiritse olennaisesti aiottuun tarkoitukseen käytettyä monifunktionaalista karbodi-imidiä; ja D on orgaaninen jäännös.

Nämä karbodi-imidit ovat mieluiten monidisperssejä, haaroittuneita monifunktionaalisia karbodi-imidejä, joiden rakenne on kaavan (IV) mukainen



missä R^1 , R^2 ja R^4 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat noin 1...12 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä; R^5 ja R^6 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat vetä, alkyyli- (mukaanlukien sykloalkyyli-), aryyli-, aralkyyli-, alkaryyliryhmää, heterosyklistä ryhmää, syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylisulfidi-, dialkyyliaminoalkyyli-, silaani-, alkoksi- ja aryylioksiryhmiä, sekä mistä tahansa edellä mainitusta substituomalla saatuja yksikköjä; Z on haaroittumiskohdasta toimivan yhdisteen jäännös.

Tämäntyyppiset karbodi-imidit selitetään tarkemmin samanaikaisesti vireillä olevassa US-patenttihakemuksessa 001,883, joka on jätetty 9.1.1987. Nämä karbodi-imidit vastaavat kaavaa



missä M ja Q tarkoittavat toisistaan riippumatta haaroittumiskohtana toimivan yhdisteen jäännöstä; R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 ja R^7 tarkoittavat toisistaan riippumatta kaksiarvoisia orgaanisia radikaaleja; R^3 ja R^8 ovat toisistaan riippumatta yksiarvoisia orgaanisia radikaaleja;

a on kokonaisluku, jonka arvo on noin 3...6, ja joka vastaa ryhmän M valenssia;

b on kokonaisluku, jonka arvo on noin 0...4;

c on kokonaisluku, jonka arvo on 0 tai 1;

d on kokonaisluku, jonka arvo on 0 tai 1;

e on kokonaisluku, jonka arvo on noin 0...4;

f on kokonaisluku, jonka arvo on noin 0...4; ja

g on kokonaisluku, jonka arvo on noin 0...4;

h on kokonaisluku, jonka arvo on 0 tai 1;

jossa kaavassa luvun a kutakin arvoa voi vastata sama tai eri R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , b, c, d, e, f, g ja h, kuitenkin edellyttäen, että

(i) kunkin luvun a tapauksessa summa c+d on 1;

(ii) kunkin luvun a tapauksessa, jolloin d on 0, kaikkien lukujen e, f, g ja h arvo on 0; sekä

(iii) kunkin luvun a tapauksessa, jolloin d on 1, h on 1.

Kaavassa I esiintyvät R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 ja R^7 tarkoittavat toisistaan riippumatta substituotuneita tai substituotumattomia alkyyli- (mukaanlukien sykloalkyyli-) tai aryyli-radikaaleja, ja näitä substituotuneita alkyyli- ja aryyli-radikaaleja ovat esimerkiksi radikaalit, joissa olevat substituentit on valittu syano-, nitro-, halogeeni-, alkyyli- ja dialkyyliami-noalkyyli-, alkyyli-silyyli-, alkoksi- ja aryylioksiryhmien, ja muiden vastaavien joukosta. Kaavaan I kuuluvat R^3 ja R^8 ovat

toisistaan riippumatta substituotuneita tai substituotumattomia alkyleeni- tai aryleeniradikaaleja, joihin substituotuneisiin alkyleeni- ja aryleeniradikaaleihin luetaan mukaan sellaiset radikaalit, joiden substituentit on valittu syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylitio-, dialkyyliminoalkyyli-, alkyylisilyyli-, alkoksi- ja aryylioksiryhmien ja muiden vastaavien joukosta.

Edellä esitetyissä kaavoissa esiintyvien symbolien M, Q, D ja Z edustamien ryhmien määritelmät on tarkoitettu sangen laajoiksi ja yleisiksi. Näiden kaavojen perusteella voidaan todeta helposti, että valitsemalla huolellisesti keksinnön mukaiset lähtömateriaalit ja peräkkäin toteutettavat reaktiot rakenteeltaan monimutkaisten molekyylien valmistaminen on mahdollista. Näin ollen tulee ymmärtää, että symbolien M, Q, D ja Z on tarkoitus kattaa kaikki ne rakenteet, jotka eivät häiritse merkittävästi haaroittuneiden monifunktionaalisten karbodi-imidien käyttöä aiottuun tarkoitukseen.

Ristisidoksia muodostavan karbodi-imidin optimaalisen molekyyllipainon valinta tapahtuu tasapainottamalla kokeellisesti esimerkiksi sellaiset muuttujat, kuten haaroittuneisuusaste, karbodi-imidiryhmien välinen etäisyys, runkoketjun pituus sekä polykarbodi-imidin yhteensopivuus hartsin, johon ristisidoksia halutaan muodostaa, kanssa. Yleissääntönä esitettäköön, että kaavoissa I, II ja III alaindekseinä käytettyjen kirjainten arvot ovat alueilla:

n = 0...noin 6, edullisesti 1...noin 2
 m = 3...noin 5, edullisesti 3...noin 4
 p = 1...noin 6, edullisesti 1...noin 2
 q = 0...noin 4, edullisesti 0...noin 3
 r = 1...noin 6, edullisesti 1...noin 4
 s = 1...noin 6, edullisesti 1...noin 4
 t = 1...noin 6, edullisesti 1...noin 4
 x = 1...noin 6, edullisesti 1...noin 4
 y = 1...noin 6, edullisesti 1...noin 4
 z = 1...noin 6, edullisesti 1...noin 4

a = 0...noin 12, edullisesti 1...noin 2
 b = 0...noin 12, edullisesti 3...noin 4
 c = 0...noin 12, edullisesti 2...noin 3
 d = 0...noin 12, edullisesti 1...noin 4

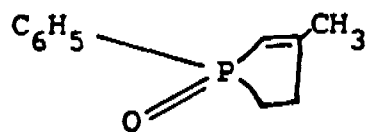
Edellä esitettyyn taulukkoon liittyvät ne havainnot, että luvun m on oltava vähintään 3, jotta haaroittumista voisi esiintyä, ja että d voi olla eri suuri eri haaroissa.

Polykarbodi-imidien toinen edullinen ryhmä julkaistaan samanaikaisesti vireillä olevassa ja samalle hakijalle siirretyssä US-patenttihakemuksessa, jonka sarjanumero on 691 378, jätetty 15. päivänä tammikuuta 1985, ja jonka sisältö liitetään oheen tällä viittauksella. Tähän ryhmään kuuluu polydisperssejä, lineaarisia, polyfunktionaalisia polykarbodi-imidejä, jotka on saatu mono-, di- ja trisykloalifaattisten tai tyydyttyneiden alifaattisten isosyanaattien reaktiosta. Tällöin mainitut sykloalifaattiset yksiköt sisältävät noin 5...7 hiiliatomia, ja voivat olla substituoituneet noin 1...6 hiiliatomia sisältävällä alkyylillä ja hapella, tyydyttyneet alifaattiset yksiköt sisältävät 1...18 hiiliatomia, mono- ja tri-isosyanaattien ollessa valinnaisia.

Tällaisia polykarbodi-imidejä voidaan valmistaa lukuisilla tavoilla. Edullisessa synteesissä polykarbodi-imidit valmistetaan mono-, di- ja valinnaisesti tri-isosyanaattien reaktiolla, havinnollistamista ajatellen helpoimpien rakenteiden perustuessa mono- ja di-isosyanaatteihin moolisuhteessa noin 2:1...2:10 karbodi-imidin saamiseksi seuraavalla yleisellä reaktiolla:



missä kehittyy hiilidioksidia. Tämä menetelmä edellyttää tavallisesti katalyytin käyttöä, edullisen katalyytin ollessa 3-metyyli-1-fenyyl-2-fosfoleeni-1-oksidi (joka voidaan lyhentää "MPPO"), jolla on kaava:



Tri-isosyanaatin käyttäminen ei ole välttämätöntä. Edullista on käyttää mono- ja di-isosyanaattien yhdistelmää moolisuh-
teessa noin 2:2...2:4.

Reaktio toteutetaan mielellään ei-reaktiivisissa liuottimissa, kuten esimerkiksi 6...12 hiiliatomia sisältävissä aromaattisissa hiilivedyissä, alifaattisissa estereissä tai glykolies-
tereissä, amyylasetaatissa, butyyliasetaatissa, propyylipro-
pionaatissa, etyylibutyraatissa, ksyleenissä, tolueenissa, dietyylibentseenissä, bentseenissä, dietyleeniglykoeetteri-
diasetaatissa, dipropyleeniglykolieetteri-dibutyraatissa ja heksyleeniglykoli-diasetaatissa. Reaktioseosta sekoitetaan
voimakkaasti, ja siihen johdetaan pieni määrä typpeä, mikä edesauttaa reaktion etenemistä loppuun poistamalla hiilidiok-
sidia. Yleensä käytetään isosyanaattien seoksia, joissa mono-,
di- ja tri-isosyanaattien suhteelliset mooliosuudet on sovi-
tettu siten, että saadaan toivottu tuote.

Tyypillisessä valmistuksessa kaksi moolia butyyli-isosyanaat-
tia saatetaan reagoimaan isoforoni-di-isosyanaatin kolmen
moolin kanssa, jolloin saadaan oligomeerinen polykarbodi-imidi,
jossa on suurin piirtein neljä moolia karbodi-imidifunk-
tionaalisuutta, mahdollisia sivureaktioita kuitenkin lukuun-
ottamatta. Kumpaakin reagenssia laitetaan suurin piirtein 50
paino-% amyylasetaattiin, johon lisätään myös 0,3 paino-%
katalyyttiä. Seokseen johdetaan jatkuvasti pieniä määriä typ-
peä, ja sitä sekoitetaan voimakkaasti sillä aikaa, kun se
kuumennetaan noin 140 °C lämpötilaan, jossa reaktioseosta
pidetään niin kauan, kunnes infrapunaspektroskooppisesti voi-
daan todeta, että isosyanaatti on muuntunut täydellisesti
karbodi-imidiksi.

Tämä rakenne voidaan tehdä keksinnön mukaisesti pinta-aktiivi-

seksi kuviossa 1 esitetyillä kemiallisilla reaktioilla. Nämä reaktiot ovat alla esitetyissä esimerkeissä 1, 3 ja 5 toteutettavat kemialliset reaktiot.

Tämän synteositavan käyttö johtaa tyypillisesti polykarbodiimidituotteeseen, jossa molekyylipaino vaihtelee laajalla alueella, noin 100...80000. Tyypillisen tuotteen tapauksessa keskimääräinen lukumäärämolekyylipaino (M_n) osmometrisesti höyryfaasista määritettynä on arviolta 795, ja keskimääräinen painomolekyylipaino (M_w), määritettynä Rayleighin mukaan valon siroamisen perusteella, on arviolta 2227. Näiden arvojen perusteella dispersioindeksiksi $D = M_w/M_n$ saadaan 2,8.

Tämän synteositavan monet muunnokset ovat ilmeisiä alan asiantuntijalle.

Aikaisemmin lueteltujen tyydyttyneiden alifaattisten isosyanaattien joukkoon kuuluvat parhaiten saatavilla olevat kaupalliset materiaalit, mutta kuitenkin myös monia muita voidaan käyttää, esimerkiksi:

1,4-tetrametyleenidi-isosyanaattia
 1,12-dodekaanidi-isosyanaattia
 syklobutaani-1,3-di-isosyanaattia
 sykloheksaani-1,3-di-isosyanaattia
 sykloheksaani-1,4-di-isosyanaattia
 heksahydrotolyleeni-2,4- sekä
 -2,6-di-isosyanaattia.

Vaikka synteessissä käytetäänkin mielellään edellä mainittuja liuottimia, ovat kuitenkin myös monet muut liuottimet sopivia. Sopiville liuottimille asetettuja vaatimuksia ovat esimerkiksi riittävän korkea kiehumispiste, joka tekee mahdolliseksi toivotun reaktion toteuttamisen sekä se, ettei liuotin sisällä sellaista aktiivista vetyfunktionaalisuutta, joka reagoisi lähtömateriaalina toimivan isosyanaatin tai karbodiimidituotteen kanssa. Esimerkkeinä liuottimista mainittakoon etyyli-
 butyyliketoni, asetofenoni, propiofenoni, di-isobutyyliketo-

ni, sykloheksanoni, dekaliini, metyyli-Cellosolve-asettaatti, Cellosolve-asettaatti, butyyli-Cellosolve-asettaatti, Carbitol-asettaatti, butyyli-Carbitol-asettaatti sekä glykolidiasettaatti.

Katalyytistä voidaan käyttää monia erilaisia muunnoksia. Esimerkkeinä voidaan mainita hapettamaton fosfoleeniyhdiste sekä fosfoleenisulfidi. Muita vaihtoehtoja ovat esimerkiksi substituit fosforiatomiin kiinnittyneessä fenyyli-ryhmässä tai tämän ryhmän korvautuminen esimerkiksi etyyli-ryhmällä. Fosforirengas voi myös käsittää muita substituentteja, esimerkiksi vedyn, alkenyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkoksi-, kloori- ja bromiryhmän.

Menetelmää ei tarvitse toteuttaa 140 °C lämpötilassa, vaan hyväksyttäviä tuotteita on saatu syntymään myös lämpötila-alueella 130...160 °C. Alle 120 °C:n lämpötilassa toimiminen saattaa johtaa epäasianmukaisen pitkiin jaksoihin, kun taas yli 160 °C lämpötilassa tai sen yläpuolella toimiminen saattaa tuottaa epätoivotun suuria määriä sivutuotetta.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön erilaisia suoritustapoja sitä millään tavalla rajoittamatta. Kaikki pitoisuudet perustuvat painoon. Näissä esimerkeissä käytetyt anioniset pinta-aktiiviset aineet ovat seuraavat:

Kauppanimi:	Kemiallinen nimi:
Aerosol OT-75	natriumsulfomeripihkahapon dioktyyliesteri
Aerosol TR-70	natriumsulfomeripihkahapon bis(tridekyli)esteri
Aerosol AY-65	natriumsulfomeripihkahapon diamyliesteri

Kaikki edellä mainitut tuotteet on valmistanut yhtiö American Cyanamid.

Aikaisemmin esitettyihin kemiallisiin reaktioihin viitaten mainittakoon, että luvun n keskimääräinen arvo käytetyn MPEG:n tapauksessa on seuraava MPEG 750: $n = 17$; MPEG 3000: $n = 68$; MPEG 5000: $n = 114$. Yleisesti voidaan todeta, että n voi vaih-

della alueella noin 10...150, mielellään noin 15...120.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön monia käyttökelpoisia suoritusmuotoja, niiden pyrkimättä kuitenkaan millään tavalla rajoittamaan tätä keksintöä.

Esimerkit

Esimerkki 1

Pinta-aktiivisen α/ω -dibutyli-poly(isoforoni-karbodi-imidi)n valmistus käyttäen hydrofiilinä tuotetta Carbowax[®] metoksi-polyetyleeniglykoli (MPEG) 5000

Lämmitysvaipalla, mekaanisella sekoittajalla, lämpömittarilla ja typen sisäänmenolla varustettuun 2000 ml suuruiseen hartsi-kattilaan laitettiin 486,50 g amyylasettaattia, 420,15 g iso-foroni-di-isosyanaattia ja 20,5 g tuotetta Carbowax MPEG 5000. Liuos lämmitettiin sekoittaen 70 °C lämpötilaan, minkä jälkeen siihen lisättiin 0,50 g vismutti(III) oktanoaattia (aktiivisuus 25 % mineraaliöljyssä). Reaktioseokseen lisättiin 30 minuutin kuluttua 124,81 g butyyli-isosyanaattia ja 33 g liuosta, joka sisälsi 10 paino-% 3-metyyli-1-fenyyli-2-fosfoleeni-1-oksidia ksyleenissä. Liuosta kuumennettiin sekoittaen 140 °C lämpötilassa 19 tuntia, minkä jälkeen kiintoainepitoisuus asetettiin arvoon 43 % lisäämällä 128,93 g amyylasettaattia. Tuote jäähdytettiin ja pakattiin (1055,2 g). Pinta-aktiivisen polykarbodi-imidin infrapunaspektrissä todettiin isosyanaattipiikin (2260 cm⁻¹) katoaminen ja karbodi-imidipiikin (2130 cm⁻¹) muodostuminen.

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 saadun tuotteen dispergointi veteen

57,61 g esimerkin 1 mukaista pinta-aktiivista polykarbodi-imidiä lisättiin 42,21 g:aan vesiliuosta (2,08 paino-% trietyyliamiinia) kolmilapaisella sekoittajalla sekoittaen. Polykarbodi-imidin lisäämisen jälkeen seosta sekoitettiin 3

minuuttia kolmilapaisella sekoittajalla, minkä jälkeen emulsiota homogenoitiin 3 minuuttia VirTus-homogenisaattorilla. Analyysin perusteella pisarakooksi todettiin noin 1,44 mikronia.

Esimerkki 3

Pinta-aktiivisen α/ω -dibutyyli-poly(isoforoni-karbodi-imidin) valmistus käyttäen hydrofiilinä tuotetta Carbowax[®] metoksi-polyetyleeniglykoli (MPEG) 3000

Menetelmä oli samankaltainen kuin esimerkissä 1 paitsi, että Carbowax MPEG 5000 korvattiin tuotteella Carbowax MPEG 3000.

Esimerkki 4

Esimerkissä 3 saadun tuotteen dispergointi veteen

Esimerkissä 3 kuvattu pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi emulgoitiin käyttäen esimerkissä 2 kuvattua menettelytapaa. Analyysi osoitti, että pisarakoko on noin 1,82 mikronia.

Esimerkki 5

Pinta-aktiivisen α/ω -dibutyyli-poly(isoforoni-karbodi-imidin) valmistus käyttäen hydrofiilinä tuotetta Carbowax[®] metoksi-polyetyleeniglykoli 750

Menettelytapa oli esimerkissä 1 kuvatun kaltainen paitsi, että Carbowax MPEG 5000 korvattiin tuotteella Carbowax MPEG 750.

Esimerkki 6

Esimerkissä 5 valmistetun tuotteen dispergointi veteen

Esimerkissä 5 kuvattu pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi emulgoitiin käyttäen esimerkissä 2 kuvattua menettelytapaa. Analyysin perusteella todettiin, että pisarakoko on noin 13,24 mikronia.

Esimerkki 7

Esimerkkien 1, 3 ja 5 mukaisten tuotteiden arviointi anionisten pinta-aktiivisten aineiden läsnäollessa

Esimerkkien 1, 3 ja 5 mukaiset ei-ioniset pinta-aktiiviset polykarbodi-imidit arvioitiin yhdessä erilaisten anionisten pinta-aktiivisten aineiden kanssa. Ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden toivottuihin pitoisuuksiin päästiin sekoittamalla esimerkkien 1, 3 ja 5 mukaisiin polykarbodi-imideihin α/ω -dibutyyli-poly(isofoaronikarbodi-imidiä), joka ei ole pinta-aktiivista. Menettelytapa on yleinen, ja se toteutetaan seuraavasti:

Ensin valmistetaan öljyfaasi ja vesifaasi, joiden koostumus on seuraava:

Öljyfaasi	Kiintoaines, %	Paino, g
Esimerkki 1	43,0	26,65
α,ω -dibutyyli-poly(isofoaroni-karbodi-imidi)	49,2	30,96
Foamaster VF	-	0,28
<u>Vesifaasi</u>		
vesi		41,33
trietyyliamiini		0,88

Öljyfaasi lisätään vesifaasiin kolmilapaisella sekoittajalla sekoittaen. Tämän jälkeen muodostuvaa emulsiota homogenisoidaan 3 minuuttia VirTus-homogenisaattorilla. Kiintoainepitoisuus emulsiossa on 26,7 %.

Edellä kuvattua menettelytapaa käyttäen valmistettiin joukko taulukon I mukaisia näytteitä. Tässä taulukossa kaikki pinta-aktiiviset aineet ovat yhtiöstä American Cyanamid saatavia sulfonoituja saippuoita. Hydrofobisuus kasvaa järjestyksessä AY < AOT < TR.

Taulukko I

Näyte	Esi- merkit	Molek. paino MPEG	Anioninen pinta-aktii- vinen aine	Anioninen/ ei-ioninen pinta-aktii- vinen aine	Prosenttinen osuus kaikista pinta-aktiivi- sista aineista
1	1	5000	AY-65	40/60	1,5
2	1	5000	AOT-75	50/50	3,0
3	1	5000	TR-70	60/40	2,25
4	2	3000	AY-65	50/50	2,25
5	2	3000	AOT-75	60/40	1,5
6	2	3000	TR-70	40/60	3,0
7	3	750	AY-65	60/40	3,0
8	3	750	AOT-75	40/60	2,25
9	3	750	TR-70	50/50	1,5

Näytteiden 1...19 arviointi esitetään taulukossa II.

Taulukko II

Kokei- lut	Pisara- koko, mikronia	Brookfield- viskositeet- ti nopeudella 60 rpm (cps)	Emulsion ulkonäkö, kun aikaa on kulunut		Jäädytys-sulatus- jaksojen lukumäärä ennen öljyfaasin ilmaantumista
			48 tuntia 47 °C:ssa	18 vrk. 25 °C:ssa	
1	1,05	2900	ei muutosta	ei muutosta	>4
2	0,49	5600	ei muutosta	ei muutosta	>4
3	0,64	3500	ei muutosta	ei muutosta	>4
4	0,63	787	ei muutosta	ei muutosta	>4
5	0,68	86	ei muutosta	ei muutosta	>4
6	0,58	125	ei muutosta	ei muutosta	>4
7	9,29	76	öljy erottuu	öljy erottuu	0
8	0,54	85	öljy erottuu	öljy erottuu	0
9	0,66	65	öljy erottuu	öljy erottuu	0

Esimerkki 8

Veteen dispergoituvan karbodi-imidin valmistus käyttäen hydrofiilinä Carbowax-metoksipolyetyleeniglykolia 750

Kolmikaulaiseen 500 ml suuruiseen pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu mekaanisella sekoittajalla ja lämpömittarilla, laitettiin 200 g amyyliaasettaattia, 20,0 g (0,0900 moolia) isoforoni-di-isosyanaattia, 40,0 g (0,0533 moolia) Carbowax-metoksipolyetyleeniglykolia 750, sekä 0,5 g vismutti-(III)oktanoaattia (aktiivisuus 25 % mineraaliöljyssä). Pullon sisältöä kuumennettiin 100 °C lämpötilassa 2 tuntia. Sitten pullo jäähdytettiin ja raakatuotteena muodostunut, isosyanaattipäätteinen Carbowax-metoksipolyetyleeniglykoli saostettiin kaatamalla pullon sisältö 500 ml:aan heksaania. Tuote pestiin kolmeen kertaan 50 ml suuruisilla annoksilla heksaania, ja kuivattiin sitten yön yli vakuumiuunissa. Materiaalin infrapunaspektrissä todettiin isosyanaattivyöhyke (2240 cm^{-1}). Saanto oli 87,5 %.

"Pinta-aktiivisen" karbodi-imidin valmistamiseksi 7 g 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaania (valmistettu bromitrifenyylifosfiini-bromidiin perustuvalla menetelmällä, ks. esimerkki 12, ja tehty sitten 47,8 % aktiiviseksi amyyliaasetattiin) ja 0,105 g edellä mainittua isosyanaattipäätteistä Carbowax-metoksipolyetyleeniglykolia kuumennettiin pienessä reaktioastiassa 50 °C lämpötilaan, jolloin saatiin homogeeninen liuos, joka jäähdytettiin sitten huoneenlämpötilaan. 24 tunnin kuluttua edellä saadun materiaalin infrapunaspektrissä ei voitu enää havaita isosyanaattivyöhykettä.

Edellä saadun karbodi-imidin dispergoituvuus ja reaktiivisuus arvioitiin seuraavalla seoksella:

Ucar 4620 (46,33 % kiintoainetta)	100,91 g
dimetyylietanoliamiini vedessä (50 %)	0,40 g
butyyli-Cellosolve	7,48 g
vettä	7,48 g.

Edellä esitettyä osittaista valmistetta nopeasti kolmilapaisella sekoittajalla sekoittaen siihen lisättiin 3,05 g (3 PHR) edellä kuvattua kemiallisesti muokattua karbodi-imidiä, ja sekoittamista jatkettiin 5 minuuttia. Edellä saatujen valmisteiden arviointi esitetään taulukossa III.

Taulukko III

Uunin lämpö-tila °F/°C	Aika (min.)	Metyylietyyliketoni kaksinkertainen hierominen	Polymeeriin jäävän karbodi-imidin pro- senttinen osuus
140/60	15	71	28,0
185/85	5	167	25,6
200/93	5	+ 300	20,5
220/104	5	+ 300	19,2
260/127	15	+ 300	0,1

Huomautuksia:

- Valmiste: Ucar 4620, butyyli-Cellosolve, 16 PHR; perusta, dimetylietanoliamiini; pH 8,4; ristisidoksia muodostava aine, 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)-heksaanin pinta-aktiivinen muoto, 3 PHR.
- 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)heksaani valmistettiin lohkaisemalla vettä vastaavasta ureasta käyttäen bromitrifenyylifosfiinibromidia; NCN:n prosenttinen osuus teoreettisesta oli 84 %.
- 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)heksaani muokattiin kemiallisesti käyttäen 1 % isosyanaattipäätteistä Carbowax-metoksi-polyetyleeniglykolia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 972 g/mooli.
- Pinnoitteessa reagoimatta jääneen karbodi-imidin prosenttinen osuus määritettiin FT-IR ATR-menetelmällä.
- Leneta-paperille vedettiin valmisteesta märkä kalvo käyttäen metallilangasta kierrettyä sauvaa nro 60, ja tämä

kalvo kovetettiin kiertoilmauunissa. Kuivatun pinnoitteen paksuus oli $1,2 \pm 0,2$ tuuman tuhannesosaa ($0,031 \pm 0,005$ mm).

Esimerkki 9

Veteen dispergoituvan, trifunktionaalisen karbodi-imidistä valmistetun karbodi-imidin valmistus

Mekaanisella sekoittajalla ja lämpömittarilla varustettuun kolmikaulaiseen 500 ml suuruiseen pyöreäpohjaiseen pulloon laitettiin 200 g amyyliaasettaattia, 20,0 g (0,0900 moolia) isofoironi-di-isosyanaattia, 10,0 g (0,00200 moolia) Carbowax-metoksipolyetyleeniglykolia 5000, sekä 0,5 g vismutti(III)oktanoaattia (aktiivisuus 25 % mineraaliöljyssä). Pullon sisältöä kuumennettiin 100 °C lämpötilassa 2 tuntia. Sitten pullo jäähdytettiin ja raakatuotteena muodostuva isosyanaatti-päättäinen Carbowax-metoksipolyetyleeniglykoli saostettiin kaatamalla pullon sisältö 500 ml:aan heksaania. Tuote pestiin 50 ml:lla heksaania, ja kuivattiin sitten vakuumiuunissa 25 °C lämpötilassa vakiopainoon. Tuotteen saanto oli 100 %.

"Pinta-aktiivisen" karbodi-imidin valmistamiseksi 7,0 g 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)heksaania (valmistettu fosfiinibromidiin perustuvalla menetelmällä, ja tehty sitten 47,8 % aktiiviseksi amyyliaasettaattiin) ja 0,105 g edellä saatua isosyanaatti-päätteistä Carbowax-metoksipolyetyleeniglykolia kuumennettiin pienessä reaktiopullossa 70 °C lämpötilaan, ja jäähdytettiin sitten huoneen lämpötilaan.

Edellä saadun karbodi-imidin dispergoituvuus ja reaktiivisuus arvioitiin alla kuvatulla valmisteella:

Ucar 4620 (46,33 % kiintoainetta)	100,91 g
dimetyylietanoliini vedessä (50 %)	0,40 g
butyyli-Cellosolve	7,48 g
vesi	7,48 g

Edellä esitettyä osittaista valmistetta nopeasti kolmilapaisella sekoittajalla sekoittaen siihen lisättiin 3,05 g (3 PHR) edellä kuvattua kemiallisesti muokattua karbodi-imidiä, ja sekoittamista jatkettiin 5 minuuttia. Edellä kuvatun valmisteen arviointi esitetään taulukossa IV.

Taulukko IV

Uunin lämpö-tila °F/°C	Aika (min.)	Metyylietyyliketoni kaksinkertainen hierominen	Polymeeriin jäävän karbodi-imidin pro- senttinen osuus
140/60	15	91	25,7
185/85	5	209	22,6
200/93	5	+300	19,3
220/104	5	+300	17,6
260/127	5	+300	1,1

Huomautuksia:

- a. Valmiste: Ucar 4620, butyyli-Cellosolve, 16 PHR; perusta, dimetyylietanoliamiini; pH 8,4; ristisidoksia muodostava aine, 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaanin pinta-aktiivinen muoto, 3 PHR.
- b. 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani valmistettiin käyttäen bromitrifenyylifosfiinibromidiin perustuvaa menetelmää; NCN:n prosenttinen osuus teoreettisesta on 84 %.
- c. 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani muokattiin kemiallisesti käyttäen 1 % isosyanaattipäätteistä Carbowax-metoksi-polyetyleeniglykolia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 5222 g/mooli.
- d. Pinnoitteessa reagoimatta jääneen karbodi-imidin prosenttinen osuus määritettiin FT-IR ATR-menetelmällä.
- e. Leneta-paperille vedettiin valmisteesta merkkiä kalvoja käyttäen metallilangasta kierrettyä sauvaa nro 60, ja nämä kalvot kovetettiin kiertoilmaunissa. Kuivatun pinnoitteen

paksuus oli $1,2 \pm 0,2$ tuuman tuhannesosaa
($0,031 \pm 0,005$ mm).

Esimerkki 10

Veteen dispergoituvan karbodi-imidin valmistus

"Pinta-aktiivisen" karbodi-imidin valmistamiseksi 14,0 g 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)heksaania (valmistettu hypokloriittiin perustuvalla menetelmällä, ks. esimerkki 13, ja tehty sitten 47,8 % aktiiviseksi amyyliaasettaattiin) ja 0,211 g isosyanaatti-päätteistä Carbowax-metoksi-polyetyleeniglykolia (keskimääräinen molekyylipaino 972 g/mooli) kuumennettiin pienessä reaktiopullossa 50 °C lämpötilaan, jolloin saatiin homogeeninen liuos (alle kahdessa tunnissa), minkä jälkeen liuoksen annettiin jäähtyä. Edellä saadun materiaalin infrapunaspektrissä ei voitu enää todeta isosyanaattivyöhykettä.

"Pinta-aktiivisen" 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)heksaanin dispergoituvuus ja reaktiivisuus arvioitiin alla kuvatulla valmisteella:

Ucar 4431 (42,3 % kiintoainetta)	55,36 g
dimetyylietanoliini vedessä (50 %)	0,30 g
butyyli-Cellosolve	3,74 g
vesi	3,74 g

Edellä kuvattua osittaista valmistetta nopeasti kolmilapaisella sekoittajalla sekoittaen siihen lisättiin 1,98 g (4 PHR) edellä kuvattua kemiallisesti muokattua karbodi-imidiä, ja sekoittamista jatkettiin 5 minuuttia. Kuvatun valmisteen arviointi esitetään taulukossa V.

Taulukko V

Uunin lämpö- tila °F/°C	Aika (min.)	Metyylietyyliketoni kaksinkertainen hierominen
140/60	2	73
140/60	15	126
185/85	5	185
200/93	5	182
260/127	15	+300

Huomautuksia:

- Valmiste: Ucar 4431; butyyli-Cellosolve, 15,9 PHR; perusta, dimetyylietanoliini, 0,63 PHR; pH 8,13; ristisidoksia muodostava aine, 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)heksaanin, 4 PHR, pinta-aktiivinen muoto.
- Ristisidosten muodostaja valmistettiin hypokloriittiin perustuvalla menetelmällä; NCN:n prosenttinen osuus teoreettisesta oli 73,7 %.
- 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)heksaani muokattiin kemiallisesti käyttäen 1 % isosyanaattipäätteistä Carbowax-metoksipolyetyleeniglykolia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 972 g/mooli.
- Leneta-paperille vedettiin valmisteesta märkä kalvo käyttäen metallilangasta kierrettyä sauvaa nro 60, ja tämä kalvo kovetettiin kiertoilmaunissa. Kuivatun pinnoitteen paksuus oli $1,2 \pm 0,2$ tuuman tuhannesosaa ($0,031 \pm 0,005$ mm).

Esimerkki 11

Veteen dispergoituvan karbodi-imidin valmistus

"Pinta-aktiivisen" karbodi-imidin, jonka pinta-aktiivisuus on suurempi, valmistamiseksi 14,0 g 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-

metyleeni-karbodi-imidi)heksaania (valmistettu hypokloriittiin perustuvalla menetelmällä, ja tehty sitten 47,8 % aktiiviseksi amyliasetaatteihin) ja 1,02 g isosyanaatti-päätteistä Carbowax-metoksipolyetyleeniglykolia (keskimääräinen molekyylipaino 972 g/mooli) kuumennettiin pienessä reaktioastiassa 50 °C lämpötilaan, jolloin saatiin homogeeninen liuos (alle 2 tunnissa), minkä jälkeen liuoksen annettiin jäähtyä.

"Pinta-aktiivisen" 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaanin dispergoituvuus ja reaktiivisuus arvioitiin seuraavlla valmisteella:

Ucar 4431 (42,3 % kiintoainetta)	55,36 g
dimetyylietanoliini vedessä (50 %)	0,30 g
butyyli-Cellosolve	3,74 g
vesi	3,74 g

Edellä kuvattua osittaista valmistetta nopeasti kolmilapaisella sekoittajalla sekoittaen siihen lisättiin 2,11 g (4 PHR) edellä kuvattua kemiallisesti muokattua karbodi-imidiä. Sekoittamista jatkettiin 5 minuuttia. Edellä kuvatun valmisteen arviointi esitetään taulukossa VI.

Taulukko III

Uunin lämpötila °F/°C	Aika (min.)	Metyylietyyliketoni kaksinkertainen hierominen
140/60	2	101
185/85	5	300
200/93	5	+300
260/127	15	+300

Huomautuksia:

- Valmiste: Ucar 4431; butyyli-Cellosolve, 15,9 PHR; perusta, dimetyylietanoliini, 0,63 PHR; pH 8,02; ristosidosten muodostaja, 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaanin, 4 PHR, pinta-aktiivinen muoto.
- Ristosidosten muodostaja valmistettiin hypokloriittiin perustuvalla menetelmällä; NCN:n prosenttinen osuus teo-

reettisesta oli 73,7 %.

- c. 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)heksaani muokattiin kemiallisesti käyttäen 7 % isosyanaattipäätteistä Carbowax-metoksipolyetyleeniglykolia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 972 g/mooli.
- d. Leneta-paperille vedettiin valmisteesta märkiä kalvoja käyttäen metallilangasta kierrettyä sauvaa nro 60, ja kalvot kovetettiin kiertoilmaunissa. Kuivatun pinnoitteen paksuus oli $1,2 \pm 0,2$ tuuman tuhannesosaa ($0,031 \pm 0,005$ mm).

Esimerkki 12

1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleeni-karbodi-imidi)-heksaanin valmistus

Lämpömittarilla, mekaanisella sekoittajalla ja painetta tasavalla tiputussuppilolla varustettuun 5000 ml:n suuruiseen pyöreäpohjaiseen kolmikaulapulloon laitettiin 484,59 g (1,847 moolia) trifenyylifosfiinia ja 2585 ml kuivattua metyleenikloridia. Pullon sisältö jäähdytettiin 1 °C lämpötilaan, minkä jälkeen sekoitettuun trifenyylifosfiiniliuokseen lisättiin pisaroittain 295,2 g (1,847 moolia) bromia liuotettuna 200 ml:aan metyleenikloridia 1,73 tunnin aikana pitäen pullon sisällön lämpötila alueella 1...6 °C. Bromiliuoksen lisäämisen jälkeen tähän bromitriphenyylifosfiinibromidin liuokseen lisättiin 1,3 tunnin aikana 377,7 g (3,733 moolia) trietyyliamiinia pitäen lämpötila alueella 0...1 °C.

Monifunktionaalisen karbodi-imidin valmistamiseksi 220,0 g (0,5132 moolia) 1,3,6-tri(N-isopropyyli-N'-metyleeniurea)heksaania lisättiin annoksittain bromitriphenyylifosfiinibromidin sekoitettuun liuokseen yhden tunnin aikana säilyttäen pullon sisällön lämpötila alueella 0...2 °C. Urean lisäämisen jälkeen pullon sisältöä sekoitettiin 1,75 tuntia.

Reaktiovaiheen jälkeen trifenyylifosfiinioksidi ja trietyyliyetybromidi suodatettiin karbodi-imidiä sisältävästä metylee-

nikloridiliuoksesta. Tämän jälkeen monifunktionaalista karbodi-imidiä sisältävä liuos pestiin 4175 g:lla kylmää vettä. Sitten polykarbodi-imidin liuosta kuivattiin yön yli 4 Ångströmin molekyyliseulalla.

Metyleenikloridi poistettiin pyöröhaihduttajalla 38 °C lämpötilassa (345 mm Hg). Vakuumi suurennettiin vähitellen viiteen elohopeamillimetriin. Sitten 1,3,6-tri-(N-isopropyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani uutettiin trifenyylifosfiinioksidijäännöksestä neljällä 1400 ml suuruisella annoksella heksaania. Uutokset suodatettiin ja yhdistettiin, jolloin saatiin monifunktionaalisen karbodi-imidin kirkas liuos heksaanissa. Heksaania poistettiin pyöröhaihduttajalla 38 °C lämpötilassa (115 mmHg) niin paljon, että jäljelle jäi 350 ml liuosta. Liuos suodatettiin uudestaan, ja suurin osa jäljellä olevasta heksaanista poistettiin pyöröhaihduttajalla 38 °C lämpötilassa (7 mm Hg).

Kirkkaan, meripihkan värisen öljyn infrapunaspektrissä nähtiin suuri karbodi-imidivyyhyke (2130 cm^{-1}). Karbodi-imidiliuoksen, jonka aktiivisuus heksaanissa oli 94,2 %, Brookfield-viskositeetti oli 14 cps (LVT-kara nro 1 nopeudella 60 rpm). Vastaava Gardner-kuplamenetelmällä saatu viskositeetti oli 0,144 Stokea. Karbodi-imidin saanto oli 80,3 %. Näyte titrattiin menetelmällä, joka kuvataan julkaisussa Zarembo ja Watts, Microchem. J. Symp. Ser., 2, 591 (1962), jolloin karbodi-imidin funktionaalisuudeksi saatiin 26,8 % (teoreettinen arvo 32,0 %). Materiaalin teoreettinen funktionaalisuus oli 3.

Esimerkki 13

1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaanin valmistaminen trifunktionaalisesta tioureasta hypokloriittiin perustuvalla menetelmällä

Lämpömittarilla, kuplittajalla ja mekaanisella sekoittajalla varustettuun 500 ml suuruisen pyöreäpohjaiseen kolmikaupulloon laitettiin 3665 ml vettä ja 426,99 g (10,676 moolia)

natriumhydroksidia. Tämä emäksinen vesiliuos jäähdytettiin -5°C lämpötilaan, ja sitten tähän emäksiseen vesiliuokseen kuplitettiin 257,91 g (3,628 moolia) klooria säilyttäen lämpötila alueella $-3\dots-5^{\circ}\text{C}$.

Karbodi-imidin valmistamiseksi 173,92 g (0,2913 moolia) 1,3,6-tri(N-sykloheksyyli-N'-metyleenitiourea)heksaania 376,55 g:ssa metyleenikloridia lisättiin sekoitettuun hypokloriittiliuokseen 3 minuutin aikana. Tioureaan lisäämisen jälkeen reaktion annettiin edetä 4 tunnin ajan pitäen lämpötila alueella $5\dots8^{\circ}\text{C}$. Tämän jälkeen reaktorin sisältö jäähdytettiin -5°C :n lämpötilaan, ja orgaaninen faasi erotettiin vesikerroksesta. Orgaaninen faasi suodatettiin jäännösrikin poistamiseksi, pestiin 100 ml:lla vettä, ja kuivattiin yön yli 4 Ångströmin molekyyliseulalla.

Kuivaamisen jälkeen orgaaninen faasi suodatettiin uudestaan ja metyleenikloridi poistettiin käyttäen pyöröhaihdutinta 38°C lämpötilassa (345 mm Hg). Metyleenikloridin poistamisen aikana lämpötila nostettiin vähitellen 2 tunnin aikana 50°C :een (7 mm Hg). Meripihkan värisen öljyn infrapunaspektrissä nähtiin leveä karbodi-imidivöhyke (2130 cm^{-1}). Karbodi-imidiliuoksen aktiivisuus karbodi-imidin suhteen oli 90,3 % metyleenikloridissa. Karbodi-imidin saanto oli 69,1 %. Näyte titrattiin Zarembon ja Wattin menetelmällä, jolloin karbodi-imidin prosentuaaliseksi funktionaalisuudeksi saatiin 18,8 % (teoreettinen arvo 25,5 %). Materiaalin teoreettinen funktionaalisuus oli 3.

Patenttivaatimukset

1. Pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että sillä on kaava



missä R on vähintään kaksi karbodi-imidiryhmää sisältävän hydrofobisen orgaanisen yhdisteen jäännös; R' on hydrofiilisen osan ja vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka kykenee reagoimaan karbodi-imidiryhmän kanssa, käsittävän orgaanisen yhdisteen jäännös; ja X on ryhmä, joka muodostuu mainitun karbodi-imidiryhmän ja mainitun funktionaalisen ryhmän välisessä reaktiossa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että X on valittu ryhmästä, joka koostuu uretidinonista, diatsetidiinitionista, N-asyyliureasta, guanidiinista, isoureasta, isotioureasta ja karbodiimidista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että R' on hydroksyyliipitoiseen poly(alkyleenioksidiin) perustuvan pinta-aktiivisen aineen jäännös.

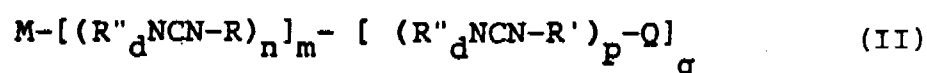
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että poly(alkyleenioksidiin) perustuva pinta-aktiivinen aine on alkoksipäätteinen.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että poly(alkyleenioksidiin) perustuva pinta-aktiivinen aine on metoxipolyetyleeniglykoli.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että toistuvien alkyleenioksidiyksiköiden lukumäärä (n) on noin 15...120.

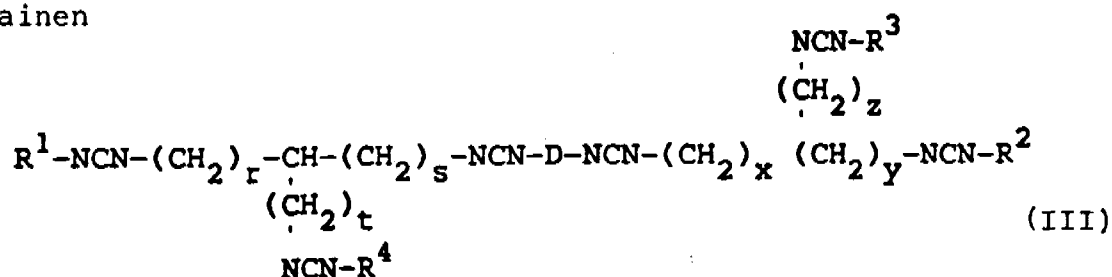
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että R on monodisperssin, haaroittuneen polykarbodi-imidin jäännös.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että monodisperssin, haaroittuneen polykarbodi-imidin yleinen rakenne on kaavan (II) mukainen:



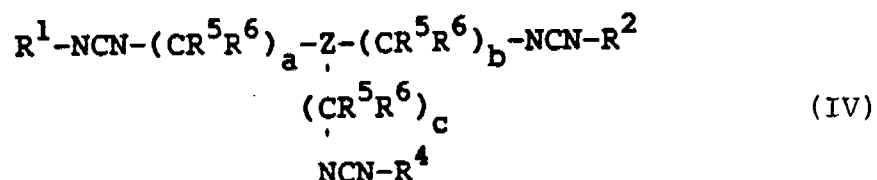
missä M ja Q voivat olla sama tai eri ryhmä, ja kumpikin niistä tarkoittaa haaroittumiskohtana toimivan yhdisteen jäännöstä; R ja R' voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat alkyyli- (sykloalkyyli- mukaanlukien) tai aryyli- (diradikaalia tai -diradikaalia, joka voi olla tai sisältää syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylisulfidi- tai dialkyyliaminoalkyyli-, substituotuneen silaani-, alkoksi- tai aryylioksiyksikön, tai mistä tahansa edellä esitetystä yksiköstä substituomalla saadun yksikön; R'' tarkoittaa samaa tai erilaista alkyyli- (sykloalkyyli- mukaanlukien) tai aryyli- (diradikaalia, joka voi sisältää syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylisulfidi-, dialkyyliamino-, substituotuneen silaani-, alkoksi- tai aryylioksiyksikön sekä mistä tahansa edellä mainitusta substituomalla saadun yksikön; jolloin d on 0...noin 12, n on 0...noin 6, m on 3...noin 5, p on 1...noin 6 ja q on 0...noin 4.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että monodisperssin, haaroittuneen polykarbodi-imidin yleinen rakenne on kaavan (III) mukainen



missä R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat orgaanisia jäännöksiä, jotka eivät häiritse olennaisesti aiottuun tarkoitukseen käytettyä monifunktionaalista karbodi-imidiä; ja D on orgaaninen jäännös; ja r, s, t, x ja y ovat 1...noin 6.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että monidisperssin, haaroittuneen polykarbodi-imidin rakenne on kaavan (IV) mukainen



missä R^1 , R^2 ja R^4 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat noin 1...12 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä; R^5 ja R^6 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat vetyä, alkyyli- (mukaanlukien sykloalkyyli-), aryyli-, aralkyyli-, alkaryyliryhmää, heterosyklistä ryhmää, syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylisulfidi-, dialkyyliaminoalkyyli-, silaani-, alkoksi- ja aryylioksiryhmiä, sekä mistä tahansa edellä mainitusta substituoimalla saatuja yksikköjä; Z on haaroittumiskohtana toimivan yhdisteen jäännös; ja missä a, b ja c ovat 0...noin 12.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroittunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-isopropyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroittunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-sykloheksyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

13. Patenttivaatimuksen 8 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroitunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-n-butylyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että R on polydispersin, lineaarisen polykarbodi-imidin jäännös.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, t u n n e t t u siitä, että R on polyfunktio-naalisen, lineaarisen polykarbodi-imidin jäännös, joka on johdettu mono-, di- ja trisykloalifaattisten tai tyydyttyneiden alifaattisten isosyanaattien reaktiosta, joissa sykloalifaattiset yksiköt sisältävät 5...noin 7 hiiliatomia, ja voivat olla substituotuneet 1...noin 6 hiiliatomia sisältävällä alkyyllillä ja hapella, ja tyydyttyneet alifaattiset yksiköt sisältävät 1...noin 18 hiiliatomia, mono- ja tri-isosyanaattien ollessa valinnaisia.

16. Emulsio, t u n n e t t u siitä, että se vesiväliaineessa sisältää seoksen, jossa on

a) hydrofobinen polykarbodi-imidi, ja

b) pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, jolla on kaava



missä R on vähintään kaksi karbodi-imidiryhmää sisältävän hydrofobisen orgaanisen yhdisteen jäännös; R' on hydrofiilisen osan ja vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka kykenee reagoimaan karbodi-imidiryhmän kanssa, käsittävän orgaanisen yhdisteen jäännös; ja X on ryhmä, joka muodostuu mainitun karbodi-imidiryhmän ja mainitun funktionaalisen ryhmän välisessä reaktiossa.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen emulsio, t u n n e t t u

siitä, että X on valittu ryhmästä, joka koostuu uretidinonista, diatsetidiinitionista, N-asyyliureasta, guanidiinista, isoureasta, isotioureasta ja karbodiimidista.

18. Patenttivaatimuksen 16 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että R' on hydroksyyliipitoiseen poly(alkyleenioksidiin) perustuvan pinta-aktiivisen aineen jäännös.

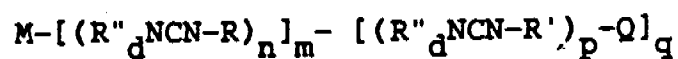
19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että poly(alkyleenioksidiin) perustuva pinta-aktiivinen aine on alkoksipäätteinen.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että poly(alkyleenioksidiin) perustuva pinta-aktiivinen aine on metoxipolyetyleeniglykoli.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että toistuvien alkyleenioksidiyksiköiden lukumäärä (n) on noin 15...120.

22. Patenttivaatimuksen 16 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että R on monodisperssin, haaroittuneen polykarbodiimidin jäännös.

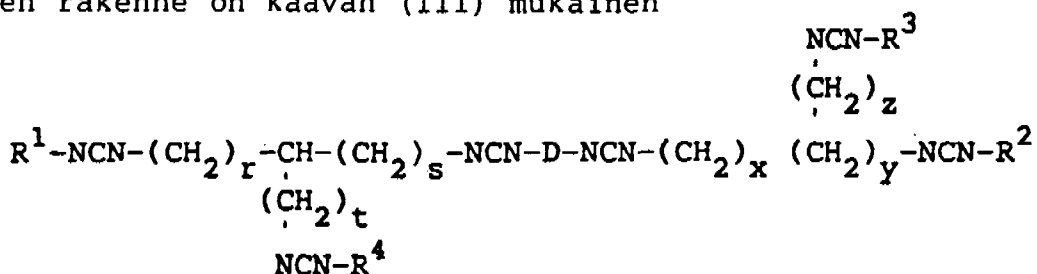
23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että monodisperssin, haaroittuneen polykarbodiimidin yleinen rakenne on kaavan (II) mukainen:



missä M ja Q voivat olla sama tai eri ryhmä, ja kumpikin niistä tarkoittaa haaroittumiskohtana toimivan yhdisteen jäännöstä; R ja R' voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat alkyyli- (sykloalkyyli- mukaanlukien) tai aryyli- radikaalia tai -diradikaalia, joka voi olla tai sisältää syano-, nitro-, halogeeni-, alkyyli- sulfidi- tai dialkyyliaminoalkyyli-, substituoituneen silaani-, alkoksi- tai aryylioksiyksikön, tai

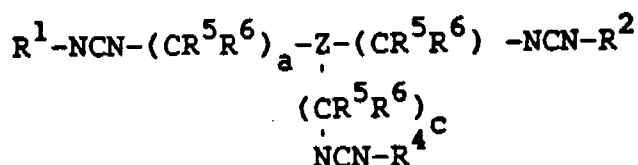
mistä tahansa edellä esitetystä yksiköstä substituomalla saadun yksikön; R" tarkoittaa samaa tai erilaista alkyyli- (sykloalkyyli- mukaanlukien) tai aryyli-diradikaalia, joka voi sisältää syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylisulfidi-, di-alkyyliamino-, substituotuneen silaani-, alkoksi- tai aryylioksiyksikön sekä mistä tahansa edellä mainitusta substituomalla saadun yksikön; jolloin d on 0...noin 12, n on 0...noin 6, m on 3...noin 5, p on 1...noin 6 ja q on 0...noin 4.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että monodisperssin, haaroittuneen polykarbodi-imidin yleinen rakenne on kaavan (III) mukainen



missä R¹, R², R³ ja R⁴ voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat orgaanisia jäännöksiä, jotka eivät häiritse olennaisesti aiottuun tarkoitukseen käytettyä monifunktionaalista karbodi-imidiä; ja D on orgaaninen jäännös; ja r, s, t, x ja y ovat 1...noin 6.

25. Patenttivaatimuksen 23 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että monidisperssin, haaroittuneen polykarbodi-imidin rakenne on kaavan (IV) mukainen



missä R¹, R² ja R⁴ voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat noin 1...12 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä; R⁵ ja R⁶ voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat vetyä, alkyyli- (mukaanlukien sykloalkyyli-), aryyli-, aralkyyli-, alkaryyliryhmää, heterosyklistä ryhmää, syano-, nitro-, halogeeni-, alkyylisulfidi-, dialkyyliaminoalkyyli-,

silaani-, alkoksi- ja aryylioksiryhmiä, sekä mistä tahansa edellä mainitusta substituoimalla saatuja yksikköjä; Z on haaroittumiskohtana toimivan yhdisteen jäännös; ja missä a, b ja c ovat 0...noin 12.

26. Patenttivaatimuksen 23 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroittunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-isopropyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

27. Patenttivaatimuksen 23 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroittunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-sykloheksyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

28. Patenttivaatimuksen 23 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroittunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-n-butyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

29. Patenttivaatimuksen 16 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että R on polydisperssin, lineaarisen polykarbodi-imidin jäännös.

30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että R on polyfunktionaalisen, lineaarisen polykarbodi-imidin jäännös, joka on johdettu mono-, di- ja trisykloalifaattisten tai tyydyttyneiden alifaattisten isosyanaattien reaktiosta, joissa sykloalifaattiset yksiköt sisältävät 5...noin 7 hiiliatomia, ja voivat olla substituoituneet 1...noin 6 hiiliatomia sisältävällä alkyylillä ja hapella, ja tyydyttyneet alifaattiset yksiköt sisältävät 1...noin 18 hiiliatomia, mono- ja tri-isosyanaattien ollessa valinnaisia.

31. Patenttivaatimuksen 16 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi muuta pinta-aktiivista ainetta.

32. Ristisitoutuva seos, t u n n e t t u siitä, että käsitteä seoksena

a) emulsion, joka on muodostunut karboksyyliiryhmiä sisältäväs-
tä hartsista tai neutraloidusta karboksiloidusta, vesiliukoi-
sesta orgaanisesta hartsista, ja

b) pinta-aktiivisen polykarbodi-imidin, jolla on kaava



missä R on vähintään kaksi karbodi-imidiryhmää sisältävän
hydrofobisen orgaanisen yhdisteen jäännös; R' on hydrofiilisen
osan ja vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka kykenee
reagoimaan karbodi-imidiryhmän kanssa, käsittävän orgaanisen
yhdisteen jäännös; ja X on ryhmä, joka muodostuu mainitun
karbodi-imidiryhmän ja mainitun funktionaalisen ryhmän väli-
sessä reaktiossa, ja/tai

c) emulsion, joka vesiväliaineessa olevana seoksena käsittää

1) hydrofobisen polykarbodi-imidin, ja

2) pinta-aktiivisen polykarbodi-imidin, jolla on kaava

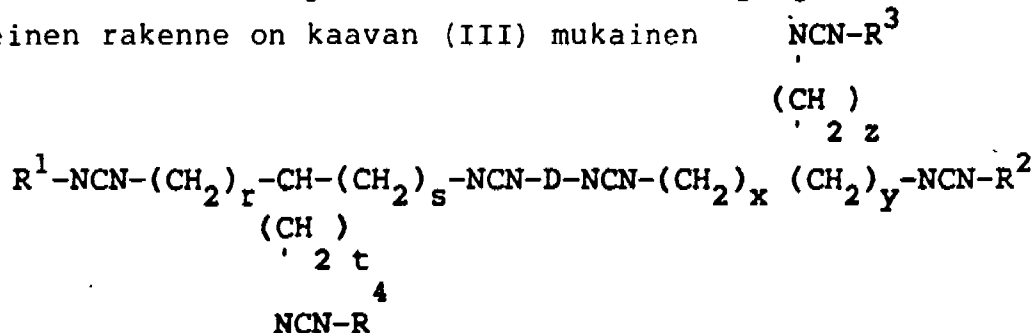


missä R on vähintään kaksi karbodi-imidiryhmää sisältävän
hydrofobisen orgaanisen yhdisteen jäännös; R' on hydrofiilisen
osan ja vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka kykenee
reagoimaan karbodi-imidiryhmän kanssa, käsittävän orgaanisen
yhdisteen jäännös; ja X on ryhmä, joka muodostuu mainitun
karbodi-imidiryhmän ja mainitun funktionaalisen ryhmän väli-
sessä reaktiossa.

33. Patenttivaatimuksen 32 mukainen seos, t u n n e t t u
siitä, että X on valittu ryhmästä, joka koostuu uretidinonis-
ta, diatsetidiinitionista, N-asyyliureasta, guanidiinista,
isoureasta, isotioureasta ja karbodi-imidista.

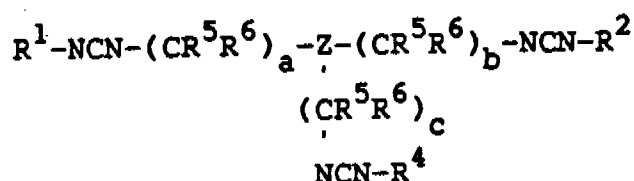
alkyyliamino-, substituoituneen silaani-, alkoksi- tai aryylioksiyksikön sekä mistä tahansa edellä mainitusta substituomalla saadun yksikön; jolloin d on 0...noin 12, n on 0...noin 6, m on 3...noin 5, p on 1...noin 6 ja q on 0...noin 4.

40. Patenttivaatimuksen 39 mukainen seos, tunnettu siitä, että monodisperssin, haaroittuneen polykarbodi-imidin yleinen rakenne on kaavan (III) mukainen



missä R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat orgaanisia jäännöksiä, jotka eivät häiritse ollenaisesti aiottuun tarkoitukseen käytettyä monifunktionaalista karbodi-imidiä; ja D on orgaaninen jäännös; ja r, s, t, x ja y ovat 1...noin 6.

41. Patenttivaatimuksen 39 mukainen seos, tunnettu siitä, että monodisperssin, haaroittuneen polykarbodi-imidin rakenne on kaavan (IV) mukainen



missä, R^1 , R^2 ja R^4 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat noin 1...12 hiiliatomia sisältäviä alkyyli-ryhmiä; R^5 ja R^6 voivat olla sama tai eri ryhmä, ja ne tarkoittavat vetyä, alkyyli- (mukaanlukien sykloalkyyli-), aryyli-, aralkyyli-, alkaryyli-ryhmää, heterosyklistä ryhmää, syano-, nitro-, halogeeni-, alkyyli-sulfidi-, dialkyyliaminoalkyyli-, silaani-, alkoksi- ja aryylioksi-ryhmiä, sekä mistä tahansa edellä mainitusta substituomalla saatuja yksikköjä; Z on haaroittumiskohtana toimivan yhdisteen jäännös; ja missä a, b ja c ovat 0...noin 12.

42. Patenttivaatimuksen 39 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroittunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-isopropyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

43. Patenttivaatimuksen 39 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroittunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-sykloheksyyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

44. Patenttivaatimuksen 39 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että monodisperssi, haaroittunut polykarbodi-imidi on 1,3,6-tri-(N-n-butyli-N'-metyleenikarbodi-imidi)heksaani.

45. Patenttivaatimuksen 32 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että R on polydisperssin, lineaarisen polykarbodi-imidin jäännös.

46. Patenttivaatimuksen 45 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että R on polyfunktionaalisen, lineaarisen polykarbodi-imidin jäännös, joka on johdettu mono-, di- ja trisykloalifaattisten tai tyydyttyneiden alifaattisten isosyanaattien reaktiosta, joissa sykloalifaattiset yksiköt sisältävät 5...noin 7 hiiliatomia, ja voivat olla substituoituneet 1...noin 6 hiiliatomia sisältävällä alkyylillä ja hapella, ja tyydyttyneet alifaattiset yksiköt sisältävät 1...noin 18 hiiliatomia, mono- ja tri-isosyanaattien ollessa valinnaisia.

47. Patenttivaatimuksen 32 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi muuta pinta-aktiivista ainetta.

48. Menetelmä pinta-aktiivisen polykarbodi-imidin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että hydrofobinen orgaaninen yhdiste, joka sisältää vähintään kaksi karbodi-imidiryhmää saatetaan reagoimaan katalyytin läsnäollessa orgaanisen yhdisteen kanssa, jossa on hydrofiilinen osa ja vähintään yksi, karbodi-imidiryhmän kanssa reagoimaan kykenevä funktionaalinen ryhmä.

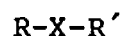
49. Menetelmä emulsion valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että vesiväliaineessa sekoitetaan keskenään:

- a) hydrofobinen karbodi-imidi, ja
- b) patenttivaatimuksen 1 mukainen pinta-aktiivinen karbodi-imidi.

50. Patenttivaatimuksen 49 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pinta-aktiivinen karbodi-imidi muodostetaan in situ hydrofobisen karbodi-imidin matriisissa.

51. Menetelmä ristisitoutuvan seoksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan keskenään:

- a) karboksyyliiryhmiä sisältävän hartsin emulsio,
- b) pinta-aktiivinen polykarbodi-imidi, jolla on kaava



(I)

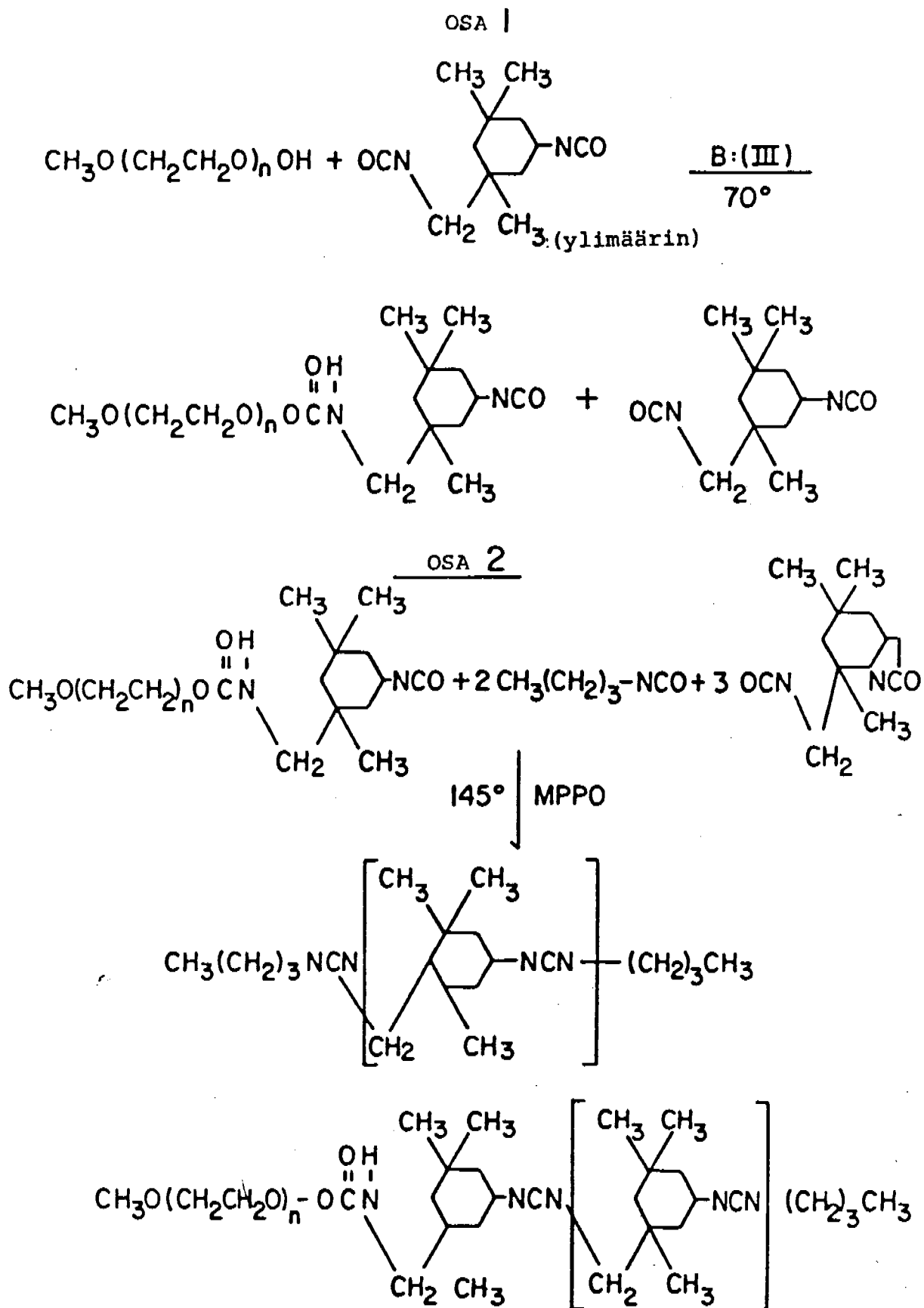
missä R on vähintään kaksi karbodi-imidiryhmää sisältävän hydrofobisen orgaanisen yhdisteen jäännös; R' on hydrofiilisen osan ja vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka kykenee reagoimaan karbodi-imidiryhmän kanssa, käsittävän orgaanisen yhdisteen jäännös; ja X on ryhmä, joka muodostuu mainitun karbodi-imidiryhmän ja mainitun funktionaalisen ryhmän välisessä reaktiossa, ja/tai

- c) patenttivaatimuksen 16 mukainen emulsio.

52. Menetelmä karboksyyliiryhmiä sisältävän hartsin tai neutraloidun, karboksiloidun, vesiliukoisen, orgaanisen hartsin ristisitomiseksi, t u n n e t t u siitä, että

- a) mainittu hartsi sekoitetaan patenttivaatimuksen 1 mukaisen pinta-aktiivisen karbodi-imidin kanssa, ja
- b) tiettyjen, seoksessa olevien aineiden annetaan haihtua siten, että muodostuu ristisitoutunut tuote.

53. Patenttivaatimuksen 52 mukaisella menetelmällä muodostunut ristisitoutunut tuote.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 2941966 (260-2.5)
P 3839413 (C07C 125/06)

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

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Ja Burk

Allekirjoitus