



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58143

C Patentti syönnetty 10.10.1980
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 G 18/46, 63/18

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2972/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.10.74
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	11.10.74
(41) Tulit julkiseksi — Blivit offentlig	13.04.75
(44) Nähtävöksiänon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utläskriften publicerad	29.08.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	12.10.73

Ranska-Frankrike(FR) 7337140

- (71) Rhône-Progil, 25 Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie (Hauts de Seine), Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Robert Violland, Lyon (Rhône), Jean Neel, Lyon, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa anionisia polyuretaani-latekseja lisäämättä pinta-aktiivista emulsoivaa ainetta - Förfarande för framställning av anjoniska polyuretanlatexer utan att tillföra ytaktivt emulgerande ämne

Kyseessä oleva keksintö koskee menetelmää, jonka avulla voidaan valmistaa anionisia polyuretaanilatekseja ilman että lisätään pinta-aktiivista emulsoivaa ainetta, samoin kuin näin saatuja latekseja ja niiden käyttöä.

Polyuretaani-elastomeerien kehittäminen kalvoja muodostaviksi aineiksi on ollut rajoitettua, koska on ollut pakko käyttää niitä liuotettuina sellaiseen liuottimeen, joka on samalla sekä kallis että myrkyllinen: dimetyyliformamidi. Tämän vuoksi on tutkittu mahdollisuuksia valmistaa polyuretaani-elastomeerejä lateksin muodossa.

Nämä lateksit eroavat vinyyli- ja akryylityyppisistä latekseista yleensä sen seikan perusteella, että emulsoivan osan, joka määrää niiden stabiilisuuden, on oltava molekyylin erottamaton osa, eikä se siis voi muodostua polymeerin ulkopuolisesta emulsoivasta aineesta.

Tavanmukainen, tällaisten lateksien valmistustapa käsittää sen, että valmistetaan, vedettömissä olosuhteissa, polyuretaanien pre-polymeeri, joka on normaalisti liukenematon veteen ja jossa on pääteryhminä

isosyanaatti-ryhmiä, tai on ilman näitä, ja molekyyli­massa on suhteellisen heikko, jotta se olisi riittävän nestemäinen emulgoituakseen. Jotta tällaisella tuotteella olisi ohuiden kalvojen muodostamiseen tarvittavia ominaisuuksia, on pakko lisätä sen molekyyli­massaa.

Kun kyseessä ovat kationiset lateksit, niin ionisoituneen ryhmän tuominen makromolekyyli­ketjuun ei tuota mitään vaikeuksia. Valmistettaessa pre-poly­meeriä liuokseen tuodaan määrätty määrä aminodialkohol­ia, joka liukenee polyeetteriin tai polyesteriin, polyuretaanin perusaineosaan; tämä aminoalkoholi voi siis reagoida helposti di-isosyanaatin kanssa.

Probleemi tulee monimutkaisemmaksi, kun halutaan valmistaa anioninen lateksi. Jotta voitaisiin tuoda molekyyliin ionisoitunut ryhmä pre-poly­meerin valmistusvaiheessa, täytyisi olla käytettävissä difunktionaalinen yhdiste, jolla on natriumsulfonaatin funktionaalinen vaikutus ja joka liukenee perusaineosaan, polyesteriin tai polyeetteriin, mikä on käytännöllisesti katsoen mahdottomuus.

On ehdotettu erilaisia menetelmiä. Siten esimerkiksi ranskalainen patentti n:o 1 499 121 suosittelee pre-poly­meriemulsion valmistamista ilman vierasta pinta-aktiivista ionisoitunutta ainetta, joka lisätään veteen sekoittamisen aikana ja kiinnittyy pre-poly­meeriin ketjun pidentymisreaktion aikana.

Ranskalainen patentti n:o 1 580 014 käyttää anionisina aineosina lyysiiniä sen alkalisuolojen muodossa, joka myös osallistuu ketjujen pidentämiseen reagoimalla pre-poly­meerin kanssa, jolloin päästään polyuretaaneihin, joiden molekyyli­paino on suuri, ja lyysiinin suoloja käytetään sellaisessa suhteessa, että poly­meerin kanssa tapahtuneen reaktion jälkeen lopullinen polyuretaani sisältää kuivauutteessaan 0,05-1 paino-% ryhmiä COO^- .

Lopuksi vielä ranskalainen patenttihakemus n:o 2 014 990 käyttää menetelmää, jossa sulfonoidaan ennakolta rikkihapon tai sulfonihapon avulla joko di-isosyanaattia tai pre-poly­meeriä ja sulfonoidun pre-poly­meerin annetaan sitten reagoida jonkin emäksen kanssa, ja sekoitetaan sen jälkeen vesipitoiseen väliaineeseen, jossa tapahtuu ketjun piteneminen ja muodostuu polyuretaani lateksin muodossa. Sen lisäksi, että on vaikeata toistaa sulfonointi uudelleen hyvin, tällä menetelmällä ei näytä saatavan homogeenisia latekseja, joiden hiukka-

set ovat riittävän pieniä, mikä varmistaa niiden pitkäikäisyyden ja kalvojen muodostamiselle sopivat ominaisuudet.

Täten siis kaikissa näissä menetelmissä, vaikka ne ovatkin mielenkiintoisia, on yhtä paljon vaikeuksia esipolymeerin sulfonoimisen hallitsemisessa, tai riskejä emulsoivan ryhmän tuomisessa vesiväliaineessa, jossa molekyylipainon suurennusreaktio on vaarassa tapahtua ennen mainitun ryhmän tuomista esipolymeeriin.

Amerikkalaisessa patentissa 3 479 310 on esitetty menetelmä olen- naisesti lineraaristen polyuretaanilateksien valmistamiseksi, jonka mukaan polyhydroksyloitu yhdiste, jonka molekyylipaino on 300-10000, saatetaan reagoimaan orgaanisen polyisosyanaatin kans- sa sellaisen yhdisteen läsnäollessa, joka sisältää vähintään yh- den NCO-ryhmän kanssa reagoivan vetyatomin ja ainakin yhden suola- ryhmän tai suolaa muodostavan ryhmän, minkä jälkeen saatu tuote dispergoidaan veteen polyuretaanilateksin muodostamiseksi.

Tämän menetelmän mukaan ei siis valmisteta esipolymeeriä eikä po- lymeeriä myöskään muodosteta vedessä, vaan joko sulassa faasissa tai NCO:n vaikutukseen nähden inertissä liuottimessa.

Päämääränä on yksinkertaistaa menetelmä, jolla tuodaan ionisoitu- nut ryhmä esipolymeerin ketjuun, ja välttää edellä selostettuja haittoja. On tutkittu keinoa tuoda anioninen osa ennen emulsoi- mista ja helppoissa työolosuhteissa ja täten on saatu aikaan kek- sinnön mukainen menetelmä.

Tämä keksintö koskee siis sellaista menetelmää vesipitoisen, anionisen polyuretaanilateksin valmistamiseksi lisäämättä vie- rasta emulgoimisainetta, jossa saatetaan anioninen, sulfonoitu polyesteri, jonka molekyylipaino on 1000-4000 ja joka sisältää 0,5-3 painoprosenttia rikkiä, reagoimaan vähintään yhden di- isosyanaatin ja ketjua pidentävien aineiden kanssa, minkä jäl- keen saatu tuote dispergoidaan veteen, ja keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu oheisessa patenttivaatimuksessa esitetyis- tä toimenpiteistä.

Teoreettisesti näyttää keksinnön mukainen menetelmä houkuttele- valta sen vuoksi, että rikkiatomin tuominen saadaan aikaan anionis-

ten reaktioiden avulla ilman loisisilmiöitä. Käytännössä tämä ilmenee siten, että saadaan hyvin hienojakoisia ja stabiileja latexeja, joiden valmistuksessa ei tarvita voimakasta mekaanista energiaa, vaan esipolymeerin ja veden yksinkertainen sekoittaminen riittää.

Perusaineosana käytetyn polyesterin tai polyeetterin on oltava sellainen, että se soveltuu helposti niiden aineiden kanssa yhteen, jotka liitetään siihen viimeisessä vaiheessa. Molekyyli-painonsa ansiosta, joka on 1000-4000, se muodostaa painoltaan suurimman osan esipolymeerissä ja lopullisessa polyuretaanissa.

Tämän perusaineosan saanti onnistuu kaikkien tunnettujen reaktioiden

avulla, joissa polykondensoidaan tai polyadditoidaan kevyttä difunktionaalista molekyyliä, jossa on anioninen ryhmä.

Esimerkiksi voidaan valmistaa polyesteriä lähtemällä dikarboksyylihaposta tai sen diesteristä, glykolista ja sulfonoidusta dikarbonihaposta, sen sulfonoidusta diesteristä tai sen alkalisuolasta.

Dikarboksyylihappoina voidaan käyttää tyydytettyjä ja tyydyttämättömiä dikarboksyylihappoja, joista mainittakoon esimerkiksi maleiini-, fumaari-, ftaali-, isoftaali-, tereftaali-, meripihka-, sebasiini-, suberiini-happo, jne sekä näiden happojen metyyli-, etyyli-, propyyli- ja butyyli-diesterit. Sopivista glykoleista mainittakoon etyleeniglykoli, di-
etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli, butaanidioli, heksaanidioli, neopentyyliglykoli, sykloheksaanidioli, disykloheksaanidioli-propaani jne.

Kevyinä difunktionaalisina molekyyleinä, joissa on anioninen ryhmä, voidaan käyttää sulfonoituja dikarbonihappoja kuten isosulfoftaali-happoa, sulfomeripihkahappoa ja näiden happojen metyyli-, etyyli-, propyyli- ja butyyli-diesteriä tai niiden alkalisuoloja.

Polyeetteri voidaan valmistaa myös kondensoimalla alkyleenioksidi jonkin edellä määritellyn kevyen, difunktionaalisen molekyylin kanssa, jossa on anioninen ryhmä. Samoin voidaan saada anioninen polyeetteri siten, että transesteröidään edellä määritelty sulfonoitu diesteri polyeetterin kanssa, jossa on hydroksyylejä pääteryhminä, ja molekyy-
limassa 1000-2000, ja alkyyli-radikaali valitaan siten, että transesteröitävä molekyyli on polyeetteriin liukeneva; butyyli-radikaali soveltuu tähän tarkoitukseen.

On myöskin mahdollista käyttää näiden kahden perusaineosan yhdistelmää: polyesteriä ja polyeetteriä.

Kevyen difunktionaalisen, anionisia ryhmiä sisältävän molekyylin, jota käytetään polykondensoimis- tai polyadditioreaktiossa, määräsuhte määräytyy siitä, minkä asteinen anionisuus halutaan lopulliseen molekyyliin. Yleisesti ottaen perusaineosan, polyesterin tai polyeetterin, on sisällettävä 0,5-3 paino-% rikkiä, mikä edellyttää kahden dikarboksyylihapon läsnäoloa, sulfonoitua dikarboksyylihappoa ja toista rikkiä sisältämätöntä dikarboksyylihappoa; mikäli tätä jälkimmäistä ei olisi, muodostuisi rikin prosentuaalinen osuus polyesterissä tai polyeetterissä liian korkeaksi.

Näin saatua, anionisia ryhmiä sisältävää perusaineosaa käytetään sitten toisessa vaiheessa vedettömässä väliaineessa polyuretaanin pre-polymerin valmistukseen, jolla on seuraavat karakteristiset ominaisuudet:

- sen molekyylimassan on oltava sellainen, että se pysyy lämpötila-alueella 0-100°C riittävän nestemäisenä, jotta sitä voitaisiin sekoittaa ja sen jälkeen emulgoida veteen käyttämättä apuna liuotinta, tai korkeintaan minimaalisen vähän liuotinta;
- siinä olevien uretaaniryhmien määrän on oltava sellainen, että saadulla polymerillä emulgoimisen jälkeen on vaaditut ominaisuudet. Yleensä tuodaan 1-5 % typpeä, mikä tulee uretaaniryhmästä;
- siinä olevien anionisten ryhmien määrän on tehtävä se autoemulgoituvaksi vedessä, mieluummin kylmässä, ja hiukkasten koon on oltava sellainen, että veden diffundoituminen niiden sisään tapahtuu sopivalla nopeudella, kuten jäljessä tullaan selittämään.

Tämän pre-polymerin painon suhteen tärkein aineosa on perusaineosa, polyesteri, polyeetteri, jotka on määriteltävä edellä. Muut aineosat ovat tuotteita, joita klassillisesti käytetään polyuretaaneja muodostettaessa:

- Di-isosyanaatit kuten: 2,4-tolueeni-di-isosyanaatti, 2,6-tolueeni-di-isosyanaatti, 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti, heksametyleen-di-isosyanaatti, isoforoni-di-isosyanaatti, difenyyli-di-isosyanaatti, naftaleeni-di-isosyanaatti, metafenyleeni-di-isosyanaatti tai para-fenyleeni-di-isosyanaatti.
- Diolit tai amiinit, joiden avulla voidaan säädellä pre-polymerin kokoomukseen sisältyvän uretaani- tai urearyhmän määrä halutulla tasolla. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää dialkoholeja kuten etyleeniglykolia, dietyleeniglykolia, neopentyyliglykolia, heksaanidolia, butaanidolia jne, ja amiineja kuten etanoliamiinia, aminoetyylietanoliamiinia jne, diamiineja kuten etyleenidiamiinia, propyleenidiamiinia, heksametyleenidiamiinia jne.
- Mahdollisesti tri- tai polyfunktionaaliset aineet, joiden avulla saadaan määrätyn asteista verkkomaisuutta pre-polymeriin, kuten trifunktionaaliset isosyanaatit, triolit, tetrolit jne.

Kolmannessa vaiheessa näin muodostettu pre-polymeeri emulgoidaan sitten veteen. Tämän operaation sujuminen hyvin on tärkeätä, koska siitä määräytyy ensiksikin lateksin stabiilisuus ja ennen kaikkea lopullisen polyuretaanin molekyylimassa.

Ketjun pitenemisreaktio ja molekyylimassan suureneminen, jotka ovat tuloksena veden vaikutuksesta NCO-ryhmiin pre-polymeerissä, tapahtuu kahdessa vaiheessa, jolloin ensiksi muodostuu amiineja ja vapautuu hiilidioksidia, ja sen jälkeen muodostunut amiini reagoi vielä jäljellä olevien NCO-ryhmien kanssa.

Molekyylimassan kasvaminen on sitä suurempi, mitä suurempi osa amiinien vaikutuksesta, jotka syntyvät ensimmäisessä vaiheessa, käytetään toisessa vaiheessa. Koska työskennellään käyttäen suuret määrät vettä, on välttämätöntä pystyä kontrolloimaan veden diffunsoitumisen nopeus lateksihiukkasten sisään, jotta ensimmäisen faasin nopeus olisi selvästi heikempi kuin toisen faasin reaktion nopeus. Tämän kontrollin vuoksi lateksihiukkasten on siis oltava määrätyn dimension omaavia heti emulsion muodostuttua ja niiden suhteen on olemassa kaksi ristiriitaista vaatimusta: niiden on oltava riittävän suuria, jotta ensimmäisen vaiheen reaktion nopeus olisi heikko, ja riittävän pieniä, jotta lateksi olisi varastoitaessa stabiilia.

Tässä valossa tarkastellen kyseessä oleva keksintö on erityisen edullisen tuntuinen, koska sen avulla voidaan saada pre-polymeeri, joka on autcemulgoituva veteen ja jonka hydrofiilisten ryhmien määrää voidaan säädellä siten, että saadaan hiukkasille haluttu dimensio.

Näitä erittäin mielenkiintoisia tuloksia, jotka on saatu kyseessä olevan keksinnön ansiosta, ei olisi voitu saada aikaisemmin käytettyjen menetelmien avulla.

Mikäli halutaan, on mahdollista lisätä veteen erilaisia lisäaineita pH:n arvon, pintajännityksen ja muiden fysikaalisten ominaisuuksien säätelämiseksi.

Seuraavassa on keksintöä valaisevia esimerkkejä.

Esimerkki 1a) Polyesterin valmistaminen

Tislauskolonnilla varustettuun reaktoriin panostetaan 1900 osaa dietyleeniglykolia ja 296 osaa natriumdimetyylisulfoisoftalaattia. Reaktoria kuumennetaan hauteessa, jonka lämpötila on 220°C . Kun lämpötila sisäpuolella on noussut 140°C :een, on väliaine homogeeninen. Silloin lisätään 2,4 osaa tetraisopropyli-ortotitanaattia, joka on liuotettuna 18,6 osaan dietyleeniglykolia. Reaktiossa syntyvä metanoli tislataan pois, jonka vaiheen aikana sisäinen lämpötila nousee itsestään 150°C :sta 200°C :een. Ylläpidetään tätä jälkimmäistä lämpötilaa siihen asti, kunnes on otettu talteen vähintään 55 osaa metanolia.

Reaktorin lämpötila lasketaan noin 140°C :een siten, että voidaan lisätä 2190 osaa adipiinihappoa ja reaktiossa syntyvä vesi tislataan pois. Sitä mukaa kun tämä vedenpoisto edistyy, sisäinen lämpötila nousee 140°C :sta 200°C :een.

Kun virtaus tislauskolonnissa loppuu täysin, virtaus saadaan alkamaan uudelleen panemalla laite osittaiseen vakuumiin (760-30 mm Hg). Kun on tislattu näin vähintään 98 % veden teoreettisesta määrästä, voimistetaan vakuumia, ja näin säädetään molekyylimassa halutun suuruiseksi tislamalla dietyleeniglykoli. Saadun polyesterin happoineksi on 0,14 mg KOH/g ja molekyylimassa 1980.

Tarkalleen identtistä polyesteriä saadaan korvaamalla 296 osaa natriumdimetyylisulfoisoftalaattia 268 osalla isoftaalihapon 5-natriumsulfonaattia valmistuksen ensimmäisessä vaiheessa.

b) Polyuretaanilateksi valmistaminen

Reaktoriin pannaan 740 osaa edellä selostettua polyesteriä, 264 osaa dietyleeniglykolin polyadipaattia, jonka molekyylimassa on 2000, 47 osaa dietyleeniglykolia ja 278,4 osaa tolueeni-di-isosyanaattia. Kuumennetaan lämpötilassa 80°C 4 tunnin ajan, minkä jälkeen isosyanaatti-vaikutuksen prosenttiluku on 2,1 %. Lämpötila lasketaan tällöin 50°C :een, lisätään 440 osaa asetonia ja jäähdytetään ympäristön lämpötilaan. Muodostetaan emulsio 2000 osaan vettä ja sekoitetaan 4 tuntia ympäristön lämpötilassa.

Saadusta lateksista poistetaan asetonit tislamalla vakuuimissa. Se on täysin stabiilia varastoitaessa. Tästä lateksista tehdyillä kalvilla on seuraavia ominaisuuksia:

- Murtolujuus	290 kg/cm ²
- murtovenymä	1280 %
- moduli, 100 %	14,3 kg/cm ²
- paisunnan aiheuttama painonlisäys (195-asteinen vesi	11,2 %
(trikloori- etyleeni	118 %
(metyylietyyli- ketoni	66,4 %

Esimerkki 2

a) Polyeetterin valmistaminen

Valmistetaan etukäteen polyoksi-propyleeniglykolia, jonka molekyyli-massa on 2000. 4000 osaan tätä jälkimmäistä lisätään liuosta, joka sisältää 380 osaa natriumdibutyyli-sulfo-isoftalaattia ja 1000 osaa N butanolia ja 2,6 osaa tetraisopropyyli-ortotitanaattia. 4 tunnin aikana annetaan lämpötilan nousta reaktorissa noin 200°C:een, jolloin butanoli poistuu tislamalla. Lämmitetään vielä 5 tuntia lämpötilassa 200°C, ja laite on tällöin vakuuissa, 0,5-1 mm Hg. Saatu polyeetteri on väritöntä. Sen hydroksyyli-indeksi on 26,3. Se muodostaa vedessä samean liuoksen.

b) Polyuretaanilateksin valmistaminen

Reaktoriin pannaan 400 osaa esimerkin 2 a) polyeetteriä, 0,2 osaa paratolueenisulfonihappoa ja 161 osaa tolueeni-isosyanaattia. Kuumennetaan 2 tuntia 70°C:ssa ja lisätään 29,1 osaa etyleeniglykolia. Kuumennetaan 4 tuntia 70°C:ssa, jonka jälkeen NCO-aste on 3,5 %.

Lämpötila lasketaan 50°C:een ja lisätään 850 g ionisoitumatonta vet-tä sekoittaen samalla kohtuullisesti. Lateksin annetaan olla vähin-tään 24 tuntia ympäristön lämpötilassa. Se on nestemäistä ja stabiilia.

Esimerkki 3

a) Polyesterin valmistaminen

Laitteeseen, joka on esimerkissä 1 käytetyn kanssa analoginen, pan-naan 1930 osaa dietyleeniglykolia, 248 osaa natriumdimetyyli-sulfo-sukkinaattia ja 2190 osaa adipiinihappoa. Reaktori lämmitetään 140°C:een ja lisätään 2,4 osaa tetraisopropyyli-ortotitanaattia liuotet-tuna 20 osaan dietyleeniglykolia.

Reaktiossa muodostuva vesi - metanoliseos tislataan pois, kunnes reaktorin lämpötila nousee 180°C:een. Kun virtaus tislaukolonnissa

pysähtyy täysin, se saadaan uudelleen alkamaan panemalla laite osittaiseen vakuumiin. Kun reaktorin sisällön happoindeksi nousee 9 mg:aan KOH/g, säädetään vakuumi 1 mm:ksi siten, että tarvittava määrä dietyleeniglykolia tislautuu ja polyesterin molekyylimassa saadaan arvoon 1200.

b) Polyuretaanilateksin valmistaminen

Käyttäen esimerkin 3a polyesteriä noudatetaan samaa työtapaa kuin esimerkissä 2 ja käytettyjen tuotteiden massat ovat samat, paitsi glykolin, jonka määrää alennetaan 32 osaan.

Esimerkki 4

a) Polyesterin valmistaminen

Esimerkissä 1 käytetyn laitteen kanssa analogiseen laitteeseen pannaan 1600 osaa butaanidioli-1,4:ää, 248 osaa natrium-dimetyylisulfosukkinaattia ja 1629 osaa maleiinihappoanhydridiä. Reaktori kuumennetaan 150°C:een, ja tässä lämpötilassa lisätään 2,4 osaa tetra-isopropyyli-ortotitanaattia, joka on liuotettuna 30 osaan butaanidiolia. Reaktio suoritetaan kuten esimerkissä 3 on selostettu. Saadun polyesterin happoindeksi on 1,8 mg KOH/g ja molekyylimassa 1620.

b) Polyuretaanilateksin valmistaminen

Reaktoriin pannaan 800 osaa polyesteriä, joka on valmistettu edellisessä esimerkissä selostetulla tavalla, 300 osaa butaanidioli-polyadipaattia, jonka molekyylimassa on 1800, 14 osaa neopentyyliglykolia. Kuumennetaan 50°C:een ja lisätään pienin erin 1 tunnin kuluessa 300 osaa difenyylimetaani-di-isosyanaattia. Lämpötila pidetään 80°C:ssa 3 tunnin ajan, jonka jälkeen mittaus antaa tulokseksi isosyanaatin osuuden 2,1 %.

Jäähdytetään 50°C:een, lisätään 420 g asetonia ja, kun on jäähdytetty ympäristön lämpötilaan, tehdään emulsio lisäämällä 2000 osaa vettä. Annetaan olla 3 tuntia ympäristön lämpötilassa ja poistetaan sen jälkeen lateksista asetoni tislaamalla vakuumissa.

Keksinnön kohteena olevilla anionisilla polyuretaanilatekseilla on edullisia ominaisuuksia, joita voidaan käyttää hyväksi useilla eri aloilla. Mainittakoon esimerkiksi niiden käyttömahdollisuus kankaiden päällystyksessä ja kyllästyksessä, ei-kudottujen kankaiden kiinnitysaineena, nahkojen viimeistelyssä, sekä yleensä niissä tapauksissa,

joissa on välttämätöntä impregnoida taipuisa tukialusta niin, että sen joustavuus säilyy ja siitä tulee hankauksen kestävä ja miellyttävän tuntuinen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vesipitoisen, anionisen polyuretaanilateksin valmistamiseksi lisäämättä vierasta emulgointiainetta, jossa menetelmässä saatetaan anioninen, sulfonoitu polyesteri, jonka molekyylipaino on 1000-4000 ja joka sisältää 0,5-3 paino-prosenttia rikkiä, reagoimaan vähintään yhden di-isosyanaatin ja ketjua pidentävien aineiden kanssa, minkä jälkeen saatu tuote dispergoidaan veteen, t u n n e t t u siitä, että

A) vedettömissä olosuhteissa valmistetaan esipolymeeri, jonka molekyylipaino on 2000-10000 molekyylipainon ollessa homogeenisesti jakautunut, joka sisältää 1-5 painoprosenttia tyyppiä ja pääte-NCO-ryhmiä, jolloin tämä polymeeri valmistetaan saattamalla reagoimaan:

a) anioninen, sulfonoitu polyesteri, joka on saatu kondensoimalla

- sulfonoimaton kaksiarvoinen happo, jona on meripihkahappo, adipiinihappo, korkkihappo, sebasiinihappo, maleiinihappo, fumaarihappo, ortohtaalihappo, isohtaalihappo, terehtaalihappo tai näiden happojen metyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyli-diesteri,

- dioli, jona on etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, butaanidioli, heksaanidioli, neopentyyliglykoli, dietyleeniglykoli, di-propyleeniglykoli, sykloheksaanidioli, disykloheksaanidioli,

- sulfonoitu dikarboksyyliahappo, kuten isosulfohtaalihappo tai sulfomeripihkahappo tai näiden happojen metyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyliidiesteri tai niiden alkalimetallisuola,

b) di-isosyanaatti sellaisin määrin, että saatu esipolymeeri sisältää funktionaalisina pääteryhminä vain NCO-ryhmiä, jolloin di-isosyanaattina on 2,4-tolueeni-di-isosyanaatti, 2,6-tolueeni-di-isosyanaatti, 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti, heksametyleni-di-isosyanaatti, isoforoni-di-isosyanaatti, difenyylidi-isosyanaatti, naftaleeni-di-isosyanaatti, m-fenyleeni-di-isosyanaatti tai p-fenyleeni-di-isosyanaatti, ja

c) ketjua pidentävää ainetta, jona on etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, neopentyyliglykoli, heksaanidioli tai butaanidioli, minkä jälkeen

B) saatu esipolymeeri, jossa on NCO-pääteryhmiä, mahdollisesti liuotettuna pieneen määrään orgaanista liuotinta, dispergoidaan veteen ketjun pidentämiseksi vedellä ja lateksin muodostamiseksi polyuretaanista, jolla on suurennettu molekyyllipaino.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään esipolymeeria, joka on valmistettu saattamalla reagoimaan:

a) anioninen, sulfonoitu polyesteri, joka on saatu kondensoimalla

- meripihkahappo, adipiinihappo, korkkihappo, sebasiinihappo, maleiinihappo tai fumaarihappo, tai niiden metyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyliidiesteri,

- etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, butaanidioli, heksaanidioli, neopentyyliglykoli, dietyleeniglykoli tai dipropyleeniglykoli,

- isosulfoftaalihappo tai sulfomeripihkahappo tai niiden metyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyliidiesteri, tai niiden alkalimetallisuola,

b) 2,4-tolueeni-di-isosyanaatti, 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti tai heksametyleenidi-isosyanaatti, ja

c) etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli tai neopentyyliglykoli.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett vattenhaltigt, anioniskt polyuretanlatex utan tillsats av främmande emulgeringsmedel, varvid man omsätter en anjonisk, sulfonerad polyester med en molekylvikt av 1000-4000 och innehållande 0,5-3 viktprocent svavel med minst ett di-isocyanat och med kedjeförlängningsmedel, varefter den erhållna produkten dispergeras i vatten, k ä n n e t e c k n a t av att

A) man i vattenfri miljö framställer en förpolymer med en molekylvikt av 2000-10000 med homogen fördelning av denna molekylvikt, ett innehåll av kväve av 1-5 viktprocent och änd-NCO-grupper, varvid denna förpolymer framställs genom omsättning av:

a) en anjonisk, sulfonerad polyester erhållen genom kondensering av

- en icke-sulfonerad tvåvärd syra, som utgöres av bärnstenssyra, adipinsyra, korksyra, sebacinsyra, maleinsyra, fumarsyra,

ortoftalsyra, isoftalsyra, tereftalsyra eller en metyl-, etyl-, propyl- eller butyldiester av dessa syror,

- en diol, som utgöres av etylenglykol, propylenglykol, butandiol, hexandiol, neopentylglykol, dietylenglykol, dipropylenglykol, cyklohexandiol, dicyklohexandiol,

- en sulfonerad dikarboxylsyra, såsom isosulfoftalsyra eller sulfobärnstenssyra, eller en metyl-, etyl-, propyl- eller butyldiester av dessa syror, eller ett alkalimetallsalt därav,

b) ett di-isocyanat i sådan mängd, att den erhållna förpolymeren som funktionella ändgrupper enbart innehåller NCO-grupper, varvid di-isocyanatet utgöres av 2,4-toluen-diisocyanat, 2,6-toluen-diisocyanat, 4,4'-difenylmetan-diisocyanat, hexametylen-diisocyanat, isoforon-diisocyanat, difenyl-diisocyanat, naftalen-diisocyanat, m-fenylen-diisocyanat eller p-fenylen-diisocyanat, samt

c) ett kedjeförlängningsmedel i form av etylenglykol, dietylenglykol, neopentylglykol, hexandiol eller butandiol, varefter

B) den erhållna förpolymeren med NCO-ändgrupper, eventuellt löst i en liten mängd organiskt lösningsmedel, dispergeras i vatten för kedjeförlängning med vatten och bildande av ett latex av polyuretan med förhöjd molekyelvikt.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att man använder en förpolymer, som bildats genom omsättning mellan:

a) en anjonisk, sulfonerad polyester, som erhållits genom kondensering av

- bärnstenssyra, adipinsyra, korksyra, sebacinsyra, maleinsyra eller fumarsyra, eller en metyl-, etyl-, propyl- eller butyldiester därav,

- etylenglykol, propylenglykol, butandiol, hexandiol, neopentylglykol, dietylenglykol eller dipropylenglykol,

- isosulfoftalsyra eller sulfobärnstenssyra, eller en metyl-, etyl-, propyl- eller butyldiester därav, eller ett alkalimetallsalt därav,

b) 2,4-toluen-diisocyanat, 4,4'-difenylmetan-diisocyanat eller hexametylen-diisocyanat, och

c) etylenglykol, dietylenglykol eller neopentylglykol.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 479 310 (C 08 g 41/00).