



0 (1) 1984.06.04
P 05 0 1110 11 0 1001

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

D 06N 3/04, C 08C 1/14, D 06M 23/04, 15/693

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	852162
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	30.05.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	30.05.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	05.12.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
04.06.84 NL 8401784 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Stahl Holland B.V., Sluisweg 10, Waalwijk, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Spek, Dirk Pieter, G. Sterkenburgstraat 24, Meeuwen, Netherlands, (NL)
2. Van Der Heyden, Leonardus Antonius, Van Ruysdaelstraat 15, Sprang-Capelle,
Netherlands, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä koaguloitun materiaalin valmistamiseksi ja menetelmällä valmistettu koaguloitu
materiaali
Förfarande för framställning av koagulerat material och medelst förfarande framställt
koagulerat material

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE B 2164902 (D 04H 1/68), DE C 1619127 (D 06m 15/00), SE C 378021 (D 21H 3/38),
US A 4135011 (B 05D 5/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee menetelmää koaguloitun materiaalin valmistamiseksi
kyllästämällä tekstiilikangas kyllästyskylvyssä, joka sisältää ainakin koa-
guloitavissa olevaa polymeerilateksia, ja koaguloimalla sitten koagulointi-
kylvyssä.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että koagulointi tehdään
vesifaasista ja kyllästyskylpy sisältää (kemiallisesti tai fysikaalisesti
vaikuttavaa) vaahdotusainetta, jolloin vaahdottuminen tapahtuu samanaikai-
sesti koaguloitumisen kanssa tai heti sen jälkeen.

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för framställning av ett
koagulerat material genom impregnering av en textiltvävnad i ett impreg-
neringsbad som innehåller åtminstone en koagulerbar polymerlatex, och sedan
koagulering i ett koaguleringsbad.

Förfarandet enligt uppfinningen karakteriseras av att koaguleringen sker
från vattenfasen medan igen impregneringsbadet innehåller ett (kemiskt
eller fysikaliskt inverkan) skummedel, varvid skumningen sker samtidigt
med koaguleringen eller omedelbart efter denna.

Menetelmä koaguloitun materiaalin valmistamiseksi ja menetelmällä valmistettu koaguloitu materiaali

5 Keksintö koskee menetelmää koaguloitun materiaalin valmistamiseksi kyllästämällä tekstiilikangas kyllästyskylvyssä, joka sisältää ainakin koaguloituvaa polymeerilateksia, ja tekemällä sen jälkeen koagulointi koaguloitukylvyssä.

10 Nykyisen menettelytavan mukaisesti tekstiilikangas kyllästetään polyuretaanilla upottamalla se liuokseen, joka sisältää polyuretaania DMF:ssä. Sitten kankaalla oleva polyuretaani koaguloidaan sijoittamalla saatu kyllästetty kangas vesikylpyyn. Apolaarinen polyuretaanipolymeeri hiutaloituu tässä hyvin polaarisisä väliaiaineessa, kun
15 taas DMF siirtyy veteen.

 On huomattava, että tunnetun menetelmän mukaisesti tekstiilikangas kyllästetään orgaanisessa väliaiaineessa. Orgaanisena liuottimena käytetään ainoastaan DMF:ä. Koska liuotin koaguloinnin aikana siirtyy veteen, on sekä taloudellisista että ympäristöhygieenisistä syistä erotettava liuottimet vedestä. Tämä erotus tehdään yleensä tislamalla vesi-DMF-seos. On selvää, että tämä erotus on monimutkainen ja kallis, mistä syystä tarvitaan koaguloitimen-

20 telmää, jossa ei käytetä orgaanisia liuottimia.

25 Lienee selvää, että tällaisessa menetelmässä tulisi aloittaa polymeeristä, joka liukenee tai dispergoituu veteen, minkä jälkeen polymeeri tulisi jollakin tavalla koaguloida takaisin vesifaasista.

30 On tunnettua, että käyttämällä lämmöllä koaguloitavissa olevia polymeereja lateksi voidaan koaguloida lämpötiloissa, jotka ovat lämpökoaguloinnin samepisteen yläpuolella.

35 Lisäksi on tunnettua, että polymeerilateksit voidaan koaguloida lisäämällä elektrolyyttejä ja/tai säätämällä pH-arvoa.

Käyttämällä tähän asti tunnettuja menetelmiä ei ole
kyetty saavuttamaan haluttua koaguloitunutta rakennetta.
Uskotaan, että tällainen haluttu koaguloitunut rakenne
saadaan aikaan, kun polyuretaanipolymeeri saostuu kuiduil-
le epäjatkuvalle tavalla, mikä johtaa mikrosolurakentee-
seen.

Tällainen mikrosolurakenne antaa koaguloidulle kan-
kaalle pehmeiden ja sellaiset absorptio-ominaisuudet, jot-
ka ovat luonteenomaisia koaguloidulle materiaalille.

10 Tekemällä koagulointi vesifaasista voidaan haluttu
koaguloitunut rakenne saada aikaan käyttämällä lämpökoagu-
lantteja ja/tai lisäämällä elektrolyyttiliuosta ja/tai
säätämällä pH-arvoa, joka koaguloitunut rakenne kuitenkin
tuhoutuu kuivauksen aikana, jolloin jäljellä oleva vesi
15 poistuu ja muodostuu jatkuva kalvo.

Siten saatu kangas on hyvin kovaa ja sillä on eri-
laiset ominaisuudet kuin tavanomaisella koaguloidulla ma-
teriaalilla.

20 Tämä "kalvonmuodostus" johtuu veteen yhdessä hyvin
polaarisen koagulantin ja/tai elektrolyytin kanssa disper-
goidun polyuretaanipolymeerin hyvin polaarista luon-
teesta.

Jäljellä oleva vesi on voimakkaasti sitoutunut täs-
sä systeemissä ja toimii pehmittimenä ja alentaa siksi
25 oleellisesti kalvonmuodostuslämpötilaa.

Tämän keksinnön tarkoituksena on nyt tarjota käy-
tettäväksi menetelmä, jossa edellä mainitut haitat on te-
hokkaasti poistettu.

Niinpä tämä keksintö koskee menetelmää koaguloidun
30 materiaalin valmistamiseksi kyllästämällä tekstiilikangas
kyllästyskylvyssä, joka sisältää ainakin koaguloitavissa
olevaa lateksia, ja tekemällä sitten koagulointi koagu-
lointikylvyssä vesifaasissa, jolle menetelmälle on tunnus-
merkillistä se, että kyllästyskylpy sisältää fysikaalises-
35 ti vaikuttavaa vaahdotusainetta, joka on veteen liukenema-

tonta ja jossa samanaikaisesti koaguloinnin kanssa tai heti sen jälkeen tapahtuu vaahdottumisen yli 70 °C:n lämpötilassa.

5 Yllättävästi havaitaan, että tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan hyvälaatuista koaguloitua materiaalia, joka on vertailukelpoista tavanomaisilla menetelmillä valmistetun koaguloituneen materiaalin kanssa.

10 Tämän keksinnön mukaisesti toimittaessa ei ilmene epätoivottavaa kalvonmuodostusta, mikä on pääasiassa sen ansiosta, että käytetään veteen liukenematonta fysikaalisesti vaikuttavaa vaahdotusainetta vesisysteemissä, joka vaahdotusaine antaa koaguloituneelle polymeeripäälysteelle vaahdotetun rakenteen koaguloitumisprosessin aikana tai heti sen jälkeen, jolloin saadaan haluttu koaguloitunut rakenne.

15 Polymeerilateksin koagulointi ja/tai vaahdotus tapahtuu keksinnön mukaisesti kuumentamalla kyllästettyä tekstiilikangasta edullisesti lämpökoagulantin läsnä ollessa.

20 Koagulointi ja/tai vaahdotus tehdään tavallisesti vesipohjaisessa koaguloitokylvyssä lämpötilassa vähintään 15 °C, jolloin lämpötilaan noin 70 °C asti tapahtuu yleensä vain koaguloitumista, kun taas lämpötilaa noin 70 °C korkeammassa lämpötiloissa tapahtuu sekä koaguloitumista että vaahdottumista.

25 Koagulointi tehdään edullisesti vesipohjaisessa koaguloitokylvyssä, jonka lämpötila on 70 - 100 °C, jolloin tapahtuu sekä koaguloituminen että vaahdottuminen.

30 Polymeerilateksin koagulointi ja vaahdotus voidaan keksinnön mukaisesti tehdä myös höyrykammiossa lämpötilassa 100 - 130 °C, edullisesti 100 - 110 °C.

Koagulointi ja vaahdotus voidaan lisäksi tehdä uunissa, jossa lämmönsiirto on nopeaa, esimerkiksi niin kutsutussa mikroaaltouunissa tai IR-kuivurissa.

35 Keksinnön mukainen polymeerilateksin koagulointi

voidaan tehdä menestyksellisesti myös käyttämällä soveltuvaa elektrolyyttiä ja/tai pH-arvoa, joka säädetään käytettävän polymeerilateksin mukaan.

5 Tässä menetelmässä ovat erityisen käyttökelpoisia sellaiset polymeerilateksit, jotka voidaan dispergoida veteen oleellisilta osiltaan anionisen emulgaattorisysteemin avulla.

Anionisten polymeerilateksien ollessa kyseessä tapahtuu nopea koaguloituminen pH-arvossa alle 7, kun taas
10 kationisten polymeerilateksien ollessa kyseessä koagulointi tehdään edullisesti pH-arvossa yli 7.

Tällöin käytettävä lämpötila on 15 - 75 °C.

Täten saatu koaguloitunut polymeerilateksi vaahdotetaan sitten kuumentamalla lämpimässä vesihauteessa, höyryhauteessa tai uunissa, jossa on nopea lämmönsiirto,
15 edellä mainituissa lämpötiloissa.

Kuten edellä esitettiin, keksinnön mukaiset toivotut tulokset saavutetaan sen ansiosta, että koaguloituneen polymeeripäällysteen vaahdotus tapahtuu samanaikaisesti koaguloitumisen kanssa tai heti sen jälkeen.
20

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan käytännössä toteuttaa kahdella tavalla.

Ensimmäisessä toteutustavassa tekstiilikangas kylästetään impregnointikylvyssä, joka sisältää koaguloitavissa olevaa polymeerilateksia ja lämpökoagulanttia tai polymeerilateksia, johon lämpökoagulantti on sisällytetty polymeerirunkoon, ja fysikaalisesti vaikuttavaa vaahdotusainetta, minkä jälkeen tehdään koagulointi, jolloin koko kyllästys- ja koagulointiprosessi tehdään vesifaasis-
25 ta ja jolloin tekstiilikankaalle jo koaguloituneen polymeerilateksin vaahdotus tapahtuu koaguloinnin jälkeen tai sen aikana.
30

Toisessa toteutustavassa tekstiilikangas kyllästetään impregnointikylvyssä, joka sisältää vähintään yhtä
35 elektrolyyttiliuoksessa epästabiilia polymeerilateksia,

jolla on hyvin anioninen tai hyvin kationinen luonne, ja fysikaalisesti vaikuttavaa vaahdotusainetta. Sen jälkeen koaguloituminen tapahtuu pH:ssa alle 7, jos käytetään anionista polymeerilateksia, tai pH:ssa yli 7, jos käytetään kationista polymeerilateksia, jolloin voidaan haluttaessa lisätä yhtä tai useampaa elektrolyyttiä. Koagulointi voidaan tehdä myös pelkästään elektrolyyttien avulla pH:ta säätämättä.

Heti polymeerilateksin koaguloiduttua tekstiilikan-
kaalle tehdään vaahdotus kuumentamalla kangas asianmukai-
seen lämpötilaan.

Kummallakin tavalla saadaan tulokseksi korkealaa-
tuinen koaguloitu materiaali.

Epätoivottavaa kalvonmuodostusta ei tapahtu, mikä on pääasiassa sen ansiosta, että käytetään fysikaalista vaahdotusainetta, joka antaa koaguloituneelle polymeeripäälysteelle koaguloinnin aikana tai heti sen jälkeen, valitusta suorituksesta riippuen, vaahtomaisen luonteen, kun se upotetaan kuumaan vesikylpyyn, jolloin saadaan aikaan halutun kaltainen koaguloitunut rakenne.

Haluttu koaguloitunut rakenne voidaan saavuttaa myös koaguloimalla kyllästetty tekstiilikangas, jos keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan ensimmäisellä tavalla, suoraan uunissa, jossa lämmönsiirto tapahtuu nopeasti, kuten mikroaaltouunissa, IR-kuivurissa tai vastaavassa, jolloin saadaan samanaikaisesti aikaan vaahtomainen rakenne.

Keksinnön mukainen koagulointi toteutetaan ensimmäistä tapaa käytettäessä seuraavasti:

Vedessä koaguloitavissa oleva polymeerilateksikoostumus levitetään tekstiilikankaalle, joka on kudottu tai kuitukangas. Tämä levitys saadaan tehokkaammaksi upottamalla kangas kyllästyskylpyyn, jossa vallitsee asianmukainen pH, edullisesti alle 7, ja joka sisältää ainakin keksinnön mukaisesti tarvittavat komponentit.

Kyllästyksen aikana levitettävän polymeerin määrä riippuu käytettävästä kyllästysmenetelmästä, jotka ovat alan asiantuntijoille tuttuja, sekä käytettävän tekstiilikankaan imukyvyistä, ja sitä voidaan lisäksi säätää telalla olevan fulardin tai pyyhkäisyterän avulla. Levitettävän polymeerin määrä riippuu suuresti saatavan koaguloidun kankaan käyttötarkoituksesta.

Keksinnön mukainen vedessä koaguloituva polymeerilateksikoostumus voidaan levittää tunnetuin päällystysmenetelmin, kuten esimerkiksi reversiovalssimenetelmällä, viirapainomenetelmällä, pyyhkäisyterä-tela -menetelmällä, valelupäällystysmenetelmällä, ruiskulevitysmenetelmällä, jne. Käyttötarkoituksesta riippuen voidaan polymeerilateksikoostumus levittää kankaan molemmille puolille tai vain toiselle puolelle.

Koaguloidun materiaalin ominaisuuksia, kuten tuntoa, väriä, jne. voidaan muuttaa lisäämällä polymeerilateksiin tavanomaisia lisäaineita.

Keksinnön mukaisen menetelmän käytön lisäetuna on se, että koagulointialustana voidaan käyttää materiaaleja, jotka eivät kestä DMF:ä. Tunnetussa menetelmässä käytetään DMF:ä kyllästyskylvyssä liuottimena, mikä merkitsee sitä, että materiaaleja, jotka eivät kestä DMF:ä, eikä voida käyttää tunnetussa menetelmässä koagulointialustana.

Keksinnön mukaisessa koaguloinnissa voidaan käyttää alustana seuraavia materiaaleja: luonnon tai synteettisistä kuiduista, kuten polyesteristä, polyamidista ja akryylikuiduista samoin kuin niiden sekoitteista kudotut tuotteet. Keksintö soveltuu myös kuitukangasalustoille.

Kun keksinnön mukainen polymeerilateksikoostumus on levitetty tekstiilikankaalle jollakin edellä kuvatuista tavoista, tehdään koagulointi kuljettamalla tätä saatu tekstiilikangas kuumennetun vesikylvyn, jonka lämpötila on yli 70 °C ja edullisesti 85 - 100 °C, läpi tai höyrykammiin, jonka lämpötila on yleensä 100 - 130 °C ja edullises-

ti 100 - 110 °C, jolloin polymeerilateksipäällysteen koaguloituminen ja vaahdottuminen tapahtuu suurin piirtein samanaikaisesti.

5 Keksinnön mukaisesti on myös mahdollista tehdä koagulointi ja vaahdotus erikseen, peräkkäin.

Tehtäessä näin polymeerilateksikoostumus koaguloidaan ensin kuumennetussa vesikylvyssä, jonka lämpötila on edullisesti 50 - 70 °C, minkä jälkeen polymeerilateksikalvon vaahdotus tehdään kuljettamalla saatu koaguloitunut
10 kangas kuumennetun vesikylvyn läpi, jonka lämpötila on yleensä vähintään 85 °C ja edullisesti 90 -100 °C, tai höyrykammioon, jonka lämpötila on yleensä 100 - 130 °C ja edullisesti 100 - 110 °C.

Keksinnön mukaisen menetelmän erään suoritusmuodon
15 mukaisesti koagulointi ja vaahdotus tehdään uunilla, jossa on nopea lämmönsiirto. Tällöin tekstiilikangas, johon on levitetty keksinnön mukaista polymeerilateksikoostumusta, laitetaan suoraan mikroaaltouuniin tai vastaavaan.

Tällöin koaguloituminen, vaahdottuminen ja kuivuminen
20 pääsevät tapahtumaan samanaikaisesti.

Tämän suoritusmuodon etu on selvä: koagulointikylpy ja vaahdotuskylpy ovat turhia.

Keksinnön mukainen koagulointi tehdään toista tapaa
käytettäessä seuraavasti:

25 Edellä kuvatulla levitysmenetelmällä levitetään tekstiilikankaalle keksinnön mukaisesti soveltuvaa polymeerilateksikoostumusta, joka on epästabiili elektrolyytin vesiliuoksessa ja joka on hyvin anioninen polymeerilateksi tai hyvin kationinen polymeerilateksi.

30 Kun keksinnön mukainen polymeerilateksikoostumus on levitetty kankaalle edellä kuvatuin menetelmin, tehdään koagulointi.

Täten käsitelty tekstiilikangas viedään vesikylvyn
läpi, jonka lämpötila on 15 -75 , edullisesti 40 - 60 °C.
35 Kylvyn pH säädetään alle 7:ksi, josa käytetään hyvin anio-

nista polymeerilateksia, tai yli 7:ksi, jos käytetään hyvin kationista polymeerilateksia.

5 Koaguloitinkylypy sisältää tarvittaessa lisäksi yhtä tai useampaa elektrolyyttiä. pH-alue, elektrolyytin pitoisuus ja tyyppi riippuvat polymeerilateksin tyypistä.

10 Kun tekstiilikangas on varustettu koaguloituneella polymeerilateksikoostumuksella, koaguloitunut päällyste vaahdotetaan viemällä käsitelty tekstiilikangas kuuman vesikylvyn läpi, jonka pH on sama tai eri kuin koaguloitinkyylvyn ja lämpötila vähintään 70 °C ja edullisesti 85 - 100 °C, tai höyrykammioon, jonka lämpötila on tavallisesti 100 - 130 °C ja edullisesti 100 - 110 °C.

15 Vaahdotus voidaan tehdä myös käyttämällä uunia, jossa tapahtuu nopea lämmönsiirto, esimerkiksi mikroaaltouunia, IR-kuivausuunia, jne.

Tämän suoritusmuodon etuna ensimmäisenä kuvattuun suoritusmuotoon nähden on se, että koagulointi voidaan tehdä huoneen lämpötilassa ja käyttämättä lämpökoagulantteja.

20 Koaguloituminen ja vaahdottuminen eivät kuitenkaan tapahdu samanaikaisesti vaan peräkkäin, niin että vaahdotamiseen tarvitaan ylimääräistä kylpyä.

25 Keksinnön mukaisessa ensimmäisessä suoritusmuodossa käytetään polymeerilateksia, joka on koaguloitavissa lämpökoagulantin avulla, kuten esimerkiksi seuraavan tyyppisiä polymeerilatekseja: polybutadieenilateksi, polybutadieenistyreenikopolymeerilateksi, polybutadieeni-akryylnitriilikopolymeerilateksi, polystyreeni-butadieeni-akryylnitriiliterpolymeerilateksi, polykloropreenilateksi, 30 polyakrylaattilateksi, polyvinyyliasetaattilateksi, polyuretaanilateksi tai niiden seos.

Polyuretaanipolymeerin erityisten polymeeristen ominaisuuksien takia käytetään edullisesti polyuretaanilateksia.

35 Polyuretaanilateksi valmistetaan käyttämällä tek-

niikkaa, jota kuvataan mm. US-patenttijulkaisuissa 4 046 729 ja 4 066 591 (molemmat PPG-Industries Inc.:n nimissä) ja NL-patenttijulkaisuissa 140 881 ja 141 914 (kummatkin Bayer AG:n nimissä).

5 Polyuretaanipolymeri voi olla muodostettu alifaattisesta, sykloalifaattisesta tai aromaattisesta di-isosyanaatista, ja polyolista, joka on polyesteridioli, jonka molekyylipaino on 500 - 5 000, edullisesti 1 000 - 2 000, polyesteridioli, jonka molekyylipaino on 400 - 6 000,
10 edullisesti 1 000 - 2 000, tai polykarbonaattidioli, jonka molekyylipaino on 500 - 5 000, edullisesti 1 000 - 2 000, mahdollisesti yhdessä muun tyyppisten polydiolien ja niiden seosta tai pienmolekyylisten diolin kanssa, kuten neopentyyliidiolin, 1,2-etaanidiolin, 1,3-butaanidiolin, jne. sekä tällaisten yhdisteiden ja diamiinien seosten, kuten
15 1,2-etaanidiamiini, 1,3-propaanidiamiinin, isoforonidiamiinin, jne. kanssa.

Koagulointi tehdään edullisesti kyllästyskylvyssä, joka sisältää 5 - 30 paino-%, edullisesti 5 - 15 paino-%, polymeerilateksia.
20

Tehtäessä koagulointi lämpökoagulanttimenetelmällä saavutetaan keksinnön mukaisesti hyviä tuloksia, kun lämpökoagulanttina käytetään alkoksyloituja amiineja, joiden molekyylipaino on edullisesti 800 - 6 000, organopolysiloksaaneja tai niiden johdoksia, polyvinyylialkyylieteereitä tai niiden johdoksia, polyasetaaleja, polytioeteereitä, poly(etyleenioksidia) tai sen johdoksia tai poly(propyleeni/etyleenioksidia) tai sen johdoksia.
25

E erityisesti silloin, kun poly(etyleenioksidia) käytetään lämpökoagulanttina, voidaan lämmön vaikutuksesta koaguloituva polyuretaanilateksi saada aikaan käyttämällä polyuretaanilateksia, jossa polyuretaanipolymeerin polymeeriketjuun on tuotu poly(etyleenioksidi)komponenttia. Tällöin polyuretaanilateksi valmistetaan menetelmällä, jota kuvataan mm. edellä mainituissa US-patenttijulkaisuissa.
30
35

Poly(etyleenioksidi)komponentin tuominen polymeeriketjuun tehdään tunnetulla menetelmällä, jossa poly(etyleenioksidi)komponentin kummankin OH-ryhmän annetaan reagoida käytettävän di-isosyanaatin NCO-ryhmien kanssa.

5 Tämän keksinnön mukaisesti saavutetaan hyviä tuloksia, kun lähtöaineena käytetään poly(etyleenioksidi)komponenttia, jonka molekyylipaino on 600 - 4 000, edullisesti 1 000 - 2 000. Lisäksi voidaan käyttää seoksia, joissa on molekyylipainoltaan erilaisia poly(etyleenioksidi)komponentteja.

10 Keksinnön mukaisesti on saavutettavissa hyviä tuloksia lisäämällä polyuretaanipolymeeriin 0,5 - 10 mooli-% poly(etyleenioksidi)diolikomponenttia. Polyuretaanipolymeerirakenteeseen sisällytetään edullisesti 1,5 - 5,0 mooli-% poly(etyleenioksidi)komponenttia.

15 Tehtäessä koagulointi lisäämällä elektrolyyttejä ja/tai säätämällä elektrolyyttiliuoksessa epästabiilien hyvin anionisten tai vastaavasti hyvin kationisten polymeerilateksien happamuutta saavutetaan hyvin tuloksia käytettäessä vetykloridin, typpihapon tai rikkihapon ja alkali- tai maa-alkalimetallien muodostamia suoloja tai vesiliuukoisia alumiini-, rauta-, mangaani-, koboltti-, kadmium-, kromi-, tms. suoloja.

20 Koagulointi- ja/tai vaahdotuskylvyn happamuuden säätö voidaan tehdä lisäämällä tunnettuja soveltuvia happoja tai emäksiä. Elektrolyyttiliuoksen happamuus, tyyppi ja pitoisuus riippuvat suuresti lähtöaineena käytettävästä polymeerilateksista ja ne voidaan määrittää ainoastaan kokeellisesti kullekin polymeerilateksikoostumukselle.

30 Keksintöä kehitettäessä kävi ilmi, että molemmat edellä mainitut suoritusmuodot yhdistämällä saavutetaan hyvin tuloksia.

35 Suotuisa vaahtoaminen, jota vaaditaan halutun koaguloituneen rakenteen saavuttamiseksi, saatetaan tapahtumaan koaguloitukylvyssä, jos halutaan koaguloinnin ja

koagulointuneen polymeerilateksipäällysteen vaahdotuksen tapahtuvan yhdessä vaiheessa. Hyviä tuloksia saavutetaan tekemällä vaahdotus koaguloinnin jälkeen.

5 Tässä tapauksessa tekstiilikangas, joka on varus-
tettu koaguloidulla polymeerilateksilla, viedään toiseen
kuumennettuun vesikylpyyn. Tämän vaahdotuskylvyn lämpötila
riippuu suuresti käytettävästä vaahdotusaineesta ja on yli
70 °C. Vaahdotus voidaan tehdä myös viemällä koaguloitu
10 kangas höyrykammion läpi, jonka lämpötila on yleensä 100 -
130 °C, edullisesti 100 - 110 °C.

Vaahdotus voidaan tehdä myös viemällä koaguloitu kangas uunin, jossa tapahtuu nopea lämmönsiirto, esimerkiksi mikropaaltouunin, IR-kuivuriin, jne. läpi.

15 Keksinnön mukaisesti käytetään fysikaalisesti vaikuttavaa vaahdotusainetta, joka on veteen liukenematon. Tällaisena vaahdotusaineena voidaan käyttää veteen liukenematonta liuotinta, jonka kiehumispiste on -40 - +50 °C, edullisesti -20 - +30 °C.

20 Keksinnön mukaisesti saavutetaan hyviä tuloksia käyttämällä vaahdotusaineena esim. veteen liukenematonta halogenoitua tyydyttynyttä tai tyydyttymätöntä alifaattista tai aromaattista hiilivetyä, joka voi mahdollisesti olla kapseloituna polymeerikalvoon.

25 Keksintö koskee lisäksi keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettua koaguloitua materiaalia. Tällä koaguloidulla materiaalilla on hyvin suotuisat ominaisuudet, ja se on suurin piirtein samanlaista kuin tunnetuin menetelmin valmistettu koaguloitu materiaali.

Esimerkki 1

30 Kyllästyskylpyyn, jonka mitat olivat 200 x 200 x 250 mm, laitettiin polyetyyliakrylaattidispersiota, joka tunnetaan nimellä RA-2 ja on kaupallisesti saatavissa (Stahl Chemical Industries B.C., Waalwijk. Alankomaat). Tämä hartsi laimennettiin sitten vedellä siten, että kyl-
35 lästyskylvyn kiintoainepitoisuudeksi tuli 20 paino-%.

Sitten tähän hartsiin lisättiin alkoksyloitua amiinia Certafix U (Sandoz A.G., Basel. Sveitsi) määrä, joka vastaa 20 % kiintoaineesta laskettuna.

5 pH säädettiin 4,7:ksi, minkä jälkeen lisättiin sekoittaen 5 % 1,2-dibromi-1,1,2,2-tetrafluorietaanina.

Tekstiilikangas, joka oli karhennettu kummaltakin puolelta, jonka neliömetripaino oli 180 g/m² ja jonka mitat olivat 100 x 100 mm, kyllästettiin upottamalla se tähän kyllästyskylpyyn 10 s:n ajaksi.

10 Sen jälkeen kyllästetty kangas puristettiin pyyhkäisyterä-tela laitteella siten, että kankaalle jäi 1200 g/m² akrylaattidispersiokoostumusta.

15 Sen jälkeen kyllästetty kangas vietiin läpi koaguloitokylvyn, joka oli mitoiltaan 200 x 200 x 250 mm ja sisälsi vettä, jonka lämpötila oli 95 °C. Viipymäaika koaguloitokylvyssä oli 30 s.

Lopuksi saadusta koaguloidusta kankaasta poistettiin vesi fulardin ja kuivausuunin, jonka lämpötila oli 150 °C, avulla.

20 Saadulla kankaalla oli samanlainen ulkonäkö ja imukyky kuin tavanomaisella menettelytavalla saadulla koaguloidulla materiaalilla.

Esimerkki 2

25 Toimittiin muuten samalla tavalla kuin esimerkissä 1, mutta polyetyyliakrylaattilateksi korvattiin polykloropreenilateksilla, joka tunnetaan nimellä Neoprene Latex (Dupont, USA).

30 Saadun koaguloidun materiaalin ulkonäkö ja imukyky olivat vertailukelpoisia tavanomaisella menettelytavalla saadun koaguloidun materiaalin vastaavien ominaisuuksien kanssa.

Esimerkki 3

Menettelytapa oli sama kuin esimerkissä 2.

35 Polykloropreenilateksi korvattiin akryylinitriilibutadieenilateksilla, joka tunnetaan nimellä nro 840

(Synthomer Chemie, G.m.b.H., Saksan Liittotasavalta), ja 1,2-dibromi-1,1,2,2-tetrafluorietaanin sijasta käytettiin trikloorifluorimetaania. Täten saatiin koaguloitua materiaalia, jolla oli erinomainen taipuisuus.

5 Esimerkki 4

Menettelytapa oli samanlainen kuin esimerkissä 3.

10 Akryylinitriili-butadieenilateksi korvattiin anionisella polyuretaanilateksilla, joka tunnetaan nimellä UE-9002 (Stahl Chemical Industries B.V., Waalwijk, Alankomaat).

Saadulla koaguloidulla materiaalilla oli samantlaiset ulkonäkö, taipuisuus, imukyky ja muut fysikaaliset ominaisuudet kuin tavanomaisella menettelytavalla saadulla koaguloidulla materiaalilla.

15 Esimerkki 5

Toimintatapa oli samanlainen kuin esimerkissä 4.

10 Alkoksyloidun amiinin sijasta käytettiin polyvinyylimetyylietteriä, jolloin koagulantti/lateksi -suhdetta muutettiin siten, että koagulantin osuudeksi tuli 30 paino-% lateksin kiintoaineesta. Tämä oli välttämätöntä, koska polyvinyylimetyylietteri on koagulointiominaisuuksiltaan vähemmän tehokasta kuin edellä käytetty alkoksyloitu amiini.

25 Tuotteen imukyky ja fysikaaliset ominaisuudet olivat samantlaiset kuin tavanomaisella menetelmällä valmistetun koaguloidun materiaalin.

Esimerkki 6

30 Kyllästyskylpyyn, jonka mitat olivat 200 x 200 x 200 mm, laitettiin polyuretaanidispersio, jonka koostumus oli seuraava. Esipolymeeri valmistettiin US-patenttijulkaisujen 4 046 729 ja 4 066 591 mukaisesti, jolla tavalla esipolymeerirakenteeseen lisättiin 9 mooli-% poly(etyleenioksidi)diolia, jonka molekyylipaino on 1 000. Polyesteridiolina käytettiin heksaanidioliadipaattia, jonka molekyylipaino on 2 000, osuuteen 47 mooli-%. Di-isosyanaattia käytettiin heksametyleenidi-isosyanaattia.

Formulointi tehtiin siten, että NCO/OH-suhde oli 1,8. Jatkeena käytettiin isoforonidiamiinia. Dispersion kiintoainepitoisuus oli 30 paino-%.

5 Tämä hartsi laimennettiin vedellä siten, että kyl-
lästyskylvyn kiintoainepitoisuudeksi tuli 12 paino-%.

Sitten kyllästyskylvyn pH säädettiin 4:ksi etik-
kahapolla. Sen jälkeen siihen sekoitettiin 5 % tri-
kloorifluorimetaania.

10 Puuvillakangas, joka oli karhennettu molemmilta
puolilta, jonka neliömetripaino oli 180 g/m^2 ja joka oli
mitoiltaan $100 \times 100 \text{ mm}$, kyllästettiin upottamalla se kyl-
lästyskylpyyn 10 s:n ajaksi.

15 Sitten kyllästetty kangas puristettiin pyyhkäisyte-
rätela -laitteella siten, että kankaaseen jäi $1\,000 \text{ g/m}^2$
polyuretaanidispersiota.

Sitten kyllästetty kangas vietiin koagulointikyl-
pyyn, jonka mitat olivat $200 \times 200 \times 250 \text{ mm}$, joka sisälsi
vettä, jonka lämpötila oli 80°C . Viipymäaika koaguloin-
tikylvyssä oli 30 s.

20 Ylimääräinen vesi poistettiin fulardin avulla ja
kuivaamalla lämpötilassa 150°C .

25 Saatu tuote oli ulkonäöltään, imukyvyltään, taipui-
suudeltaan ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan samanlaista
kuin tavanomaisella menettelyllä saatu koaguloitu materi-
aali.

Esimerkki 7

30 Kyllästyskylpyyn, jonka mitat olivat $200 \times 200 \times$
 250 mm , laitettiin anionista polyuretaanidispersiota UE-
9002 (Stahl Chemical Industries B.V. Waalwijk, Alanko-
maat). Tämä hartsi laimennettiin vedellä siten, että kyl-
lästyskylvyn kiintoainepitoisuudeksi tuli 12 paino-%. Sit-
ten joukkoon sekoitettiin 5 % 1,2-dibromi-1,1,2,2-tetra-
fluorietaania.

35 Molemmilta puolilta karhennettu puuvillakangas, jon-
ka neliömetripaino oli 180 g/m^2 ja mitat $100 \times 100 \text{ mm}$, kyl-

lästettiin upottamalla se kyllästyskylpyyn 10 s:n ajaksi.

Sitten ylimääräinen polyuretaanidispersiokoostumus puristettiin pyyhkäisyterä-tela -laitteella (tulos 1 500 g/m²).

5 Sen jälkeen kyllästetty kangas vietiin koagulointikylpyyn, jonka mitat olivat 200 x 200 x 250 mm, joka sisälsi vesiliuosta, jonka lämpötila oli 80 °C ja pH säädetty 3:ksi etikkahapolla. Koagulointi ja vaahdotus tehtiin upottamalla kangas kylpyyn 60 sekunniksi.

10 Saadun tuotteen fysikaaliset ominaisuudet, taipuisuus ja ulkonäkö olivat erinomaiset ja samanlaiset kuin tavanomaisella menettelyllä saadulla koaguloidulla materiaalilla.

Esimerkki 8

15 Menettelytapa oli samanlainen kuin esimerkissä 7.

Koagulointikylvyssä käytetty etikkahappo korvattiin 5 paino-%:lla magnesiumkloridia, ja vaahdotuskylvyn lämpötila oli 90 °C 80 °C sijasta.

20 Saadun koaguloidun materiaalin fysikaaliset ominaisuudet ja imukyky olivat samanlaiset kuin tavanomaisella menettelyllä saadun koaguloidun materiaalin.

Esimerkki 9

Menettelytapa oli samanlainen kuin esimerkissä 8.

25 Polyuretaanilateksi korvattiin polyetyyliakrylaattidispersiolla RA-2 (Stahl Chemical Industries B.V., Waalwijk, Alankomaat).

Magnesiumkloridin osuus voitiin alentaa 1 %:ksi.

Saadulla tuotteella oli samanlaiset ominaisuudet kuin esimerkin 2 mukaisella tuotteella.

30 Esimerkki 10

Menettelytapa oli samanlainen kuin esimerkissä 4.

Kyllästettyä kangasta kuumennettiin 5 min mikroaaltouunissa kyllästysvaiheen ja veden poisto jälkeen.

35 Tällä tavalla saatiin koaguloitu kangas, jolla on vaahtomainen rakenne ja jonka ominaisuudet ja ulkonäkö olivat suurin piirtein samanlaiset kuin edeltävissä esimerkeissä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä koaguloitun materiaalin valmistamiseksi kyllästämällä tekstiilikangas kyllästyskylvyssä, joka sisältää ainakin koaguloitavissa olevaa polymeerilateksia, ja tekemällä sitten koagulointi koagulointikylvyssä vesifaasissa, t u n n e t t u siitä, että kyllästyskylpy sisältää fysikaalisesti vaikuttavaa vaahdotusainetta, joka on veteen liukenematonta ja jossa samanaikaisesti koaguloitumisen kanssa tai heti sen jälkeen tapahtuu vaahdottuminen yli 70 °C:n lämpötilassa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koagulointi ja/tai vaahdotus tehdään kuumentamalla kyllästettyä tekstiilikangasta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koagulointi tehdään lämpökoagulantin avulla.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koagulointi ja vaahdotus tehdään lämpötilassa 85 - 100 °C.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koagulointi ja vaahdotus tehdään höyrykammiossa lämpötilassa 100 - 130 °C.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koagulointi ja vaahdotus tehdään höyrykammiossa lämpötilassa 100 - 110 °C.

7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koagulointi ja vaahdotus tehdään uunissa, jossa tapahtuu nopea lämmönsiirto.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koagulointi tehdään soveltuvan elektrolyytin ja pH:n avulla, joka pH säädetään käytettävän polymeerilateksin mukaan.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koagulointi tehdään pH-

alueella alle 7 käytettäessä anionisia polymeerilatekseja.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koagulointi tehdään pH-alueella yli 7 käytettäessä kationisia polymeerilatekseja.

5 11. Jonkin patenttivaatimuksen 8 - 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koagulointi tehdään lämpötilassa 15 - 75 °C.

10 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koagulointi tehdään lämpötilassa 40 - 60 °C.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 9 - 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koaguloitu polymeerilateksi vaahdotetaan jossakin patenttivaatimuksista 5 - 7 esitetyllä tavalla lämpimässä vesikylvyssä, höyrykammiossa tai uunissa, jossa tapahtuu nopea lämmönsiirto.

15 14. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polymeerilateksina käytetään polybutadieenilateksia, polybutadieeni-styreeni-kopolymeri-lateksia, polybutadieeniakryylinitriilikopolymerilateksia, polystyreeni-butadieeni-akryylinitriiliterpolymerilateksia, polykloropreenilateksia, polyakrylaattilateksia, polyvinyylisetaattilateksia, polyuretaanilateksia tai niiden seosta.

20 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polymeerilateksina käytetään polyuretaanilateksia.

25 16. Patenttivaatimuksen 3 tai 15 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpökoagulantti sisällytetään polymeerirunkoon.

30 17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polyuretaanimolekyyliin sisällytetään 0,5 - 10 mooli-% poly(etyleenioksidi)diolia lämpökoagulantiksi.

35 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sisällytettävä osuus on 1,5 - 5,0 mooli-%.

19. Jonkin patenttivaatimuksen 14 - 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään kyllästyskylpyä, joka sisältää 5 - 30 paino-% polymeerilateksia.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä,
5 t u n n e t t u siitä, että kyllästyskylpy sisältää 5 - 15 paino-% polymeerilateksia.

21. Patenttivaatimuksen 3 tai 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpökoagulanttina käytetään polyvinyylialkyylietteriä tai sen johdosta, poly-
10 asetaalia, polytioetteriä, poly(etyleenioksidia) tai sen johdosta tai poly(propyleeni/etyylenioksidia) tai sen johdosta.

22. Patenttivaatimuksen 3 tai 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpökoagulanttia käytetään pitoisuutena 2 - 30 paino-% polymeerilateksin kiin-
15 toaineesta laskettuna.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpökoagulanttia käytetään pitoisuutena 2 - 10 paino-%.

20 24. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fysikaalisesti vaikuttavana vaahdotusaineena käytetään veteen liukenematonta liuotinta, jonka kiehumispiste on -40 °C:n ja +50 °C:n välillä.

25 25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään veteen liukenematonta liuotinta, jonka kiehumispiste on -20 °C:n ja +30 °C:n välillä.

30 26. Patenttivaatimuksen 24 tai 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veteen liukenemattomana liuottimena käytetään halogenoitua tyydyttynyttä tai tyydyttymätöntä hiilivetyä tai tyydyttynyttä tai tyydyttymätöntä aromaattista hiilivetyä, mahdollisesti kapseloituna polymeerikalvoon.

35 27. Koaguloitu materiaali, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu käyttämällä jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukaista menetelmää.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett koagulerat material genom impregnering av ett textiltyg i ett impregneringsbad innehållande åtminstone en koagulerbar polymer-latex och sedan koagulering i ett koaguleringsbad i vattenfas, k ä n n e t e c k n a t därav, att impregneringsbadet innehåller ett fysikaliskt verkande skummedel, som är olösligt i vatten och vari samtidigt med koaguleringen eller omedelbart efter denna sker skumning vid en temperatur på över 70 °C.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen och/eller skumningen utförs genom uppvärmning av det impregnerade textiltyget.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen utförs med hjälp av ett värmekoaguleringsmedel.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen och skumningen utförs vid en temperatur av 85 - 100 °C.

5. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen och skumningen utförs i en ångkammare vid en temperatur av 100 - 130 °C.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen och skumningen utförs i en ångkammare vid en temperatur av 100 - 110 °C.

7. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen och skumningen utförs i en ugn med snabb värmeöverföring.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen utförs med hjälp av en lämplig elektrolyt och ett pH, som regleras enligt polymerlatexen som används.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e -

t e c k n a t därav, att koaguleringen utförs vid ett pH på under 7 då man använder anjonaktiva polymerlatexer.

5 10. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e - t e c k n a t därav, att koaguleringen utförs vid ett pH på över 7 då man använder katjonaktiva polymerlatexer.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 8 - 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen utförs vid en temperatur av 15 - 75 °C.

10 12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e - t e c k n a t därav, att koaguleringen utförs vid en temperatur av 40 - 60 °C.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 9 - 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att den koagulerade polymerlatexen skummas på ett i något av patentkraven 5 - 7 angivet sätt i ett varmt vattenbad, i en ångkammare eller i en ugn med snabb värmeöverföring.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att polybutadienlatex, polybutadienstyrensampolymerlatex, polybutadienakrylnitrilsampolymerlatex, polystyrenbutadienakrylnitrilpolymerlatex, polykloroprenlatex, polyakrylatlatex, polyvinylacetatlatex, polyuretanlatex eller en blandning av dessa används som polymerlatexen.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e - t e c k n a t därav, att polyuretanlatex används som polymerlatexen.

16. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 15, k ä n n e t e c k n a t därav, att värmekoaguleringsmedlet innesluts i polymerstammen.

17. Förfarande enligt patentkravet 16, k ä n n e - t e c k n a t därav, att 0,5 - 10 mol-% poly(etylenoxid)diol innesluts som värmekoaguleringsmedel i polyuretanmolekylen.

18. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e - t e c k n a t därav, att den inneslutna andelen är 1,5 - 5,0 mol-%.

19. Förfarande enligt något av patentkraven 14 - 18, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett impregneringsbad, som innehåller 5 - 30 vikt-% polymer-latex.

5 20. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e - t e c k n a t därav, att impregneringsbadet innehåller 5 - 15 vikt-% polymerlatex.

10 21. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyvinylalkyleter eller ett derivat därav, polyacetal, polytioeter, poly-(etylenoxid) eller ett derivat därav eller poly(propylen/-etylendioxid) eller ett derivat därav används som värme-koaguleringsmedlet.

15 22. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 21, k ä n n e t e c k n a t därav, att värmekoaguleringsmedlet används i en koncentration av 2 - 30 vikt-% beräknat på polymerlatexens fasta substans.

20 23. Förfarande enligt patentkravet 22, k ä n n e - t e c k n a t därav, att värmekoaguleringsmedlet används i en koncentration av 2 - 10 vikt-%.

24. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att ett i vatten olösligt lösningsmedel med en kokpunkt mellan -40 °C och +50 °C används som det fysikaliskt verkande skumningsmedlet.

25 25. Förfarande enligt patentkravet 24, k ä n n e - t e c k n a t därav, att man använder ett i vatten olösligt lösningsmedel med en kokpunkt mellan -20 °C och +30 °C.

30 26. Förfarande enligt patentkravet 24 eller 25, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett halogenerat mättat eller omättat kolväte eller ett mättat eller omättat aromatiskt kolväte, eventuellt inkapslat i en polymerfilm, används som det i vatten olösliga lösningsmedlet.

35 27. Koagulerat material, k ä n n e t e c k n a t därav, att det har framställts medelst ett förfarande enligt något av de föregående patentkraven.