



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85591

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 11 03 1992

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

C 08G 18/48, 18/10, C 09D 7/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	844942
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	13.12.84
(24) Alkupäivä - Löpdag	13.12.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	15.06.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
14.12.83 US 561472 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Union Carbide Corporation, New York, US; Old Ridgebury Road, Danbury, Conn., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Dehm, David Charles, 31 Lake Road, Thornton, Pa., USA, (US)
2. Hoy, Kenneth Look, 839 McQueen Boulevard, St.Albans, Kanawha, W.Va., USA, (US)
3. Hoy, Richard Charles, 1501 Susan Road, South Charleston, Kanawha, W.Va., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Borenius & Co Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Vesiliukoiset polyuretaanikampapolymeerit ja niiden valmistus
Vattenlösliga polyuretankampolymerer samt deras framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 74027 (C 08G 18/10), (PL 2 § 2. mom. 3. virke), US A 4079028 (C 08L 33/08)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena ovat vesiliukoiset polyuretaanit, joilla on hydrofiilinen polyeetteriselkäranka ja riittävästi riittävän-kokoisia riippuvia monovalenssisia hydrofobisia ryhmiä ja jotka tuottaen sopivaa hydrofiili/lipofiili-tasapainoa, saavat aikaan vesisysteemien parannetun paksuntamisen.

Uppfinningen avser vattenlösliga polyuretaner med en hydrofil polyeetterryggrad och vidhängande monovalenta hydrofoba grupper av tillräcklig storlek och tillräckligt antal för att genom en lämplig hydrofil/lipofil-balans åstadskomma förbättrad för-tjockning av vattensystem.

Vesiliukoiset polyuretaanikampapolymeerit ja niiden valmistus
Vattenlösliga polyuretankampolymerer samt deras framställning

Keksintö kohdistuu vesiliukoisiin polyuretaanikampapolymeereihin, jotka ovat tehokkaita vesisysteemien paksuntamisessa.

On olemassa useita perusteorioita, joiden mukaan vesiliukoisten polymeerien uskotaan paksuntavan vesisysteemejä kuten vettä sisältäviä pinnoitteita ja lateksimaaleja. "Ketjunktietoutumis"- (engl. "Chain entanglement")-teoria vaatii polymeeriltä erittäin korkean molekyylipainon, joka liuoksessa kääntetään erittäin suureksi hydrodynaamiseksi tilavuudeksi. Paksuntaminen tapahtuu, koska pitkät, solvatoituneet polymeeriketjut sekoittuvat toisiinsa ja aiheuttavat "ketjunktietoutumisia". Tämän mallin lähtökohtina ovat (a) vesiliukoisen paksunnuspolymerin ketjujen ja lateksihiukkasten välillä ei ole vuorovaikutusta; (b) leikkausjännitysolosuhteissa vesiliukoiset paksunnuspolymeriketjut orientoituvat tai deformatuivat viskoelastisesti johtaen alentuneeseen viskositeettiin (leikkausohennuminen); ja (c) leikkausjännityksen poistamisen jälkeen viskoelastiset polymeeriketjut palaavat välittömästi perustilaan johtaen erittäin huonoihin virtaus- ja tasoitusominaisuuksiin vesisysteemille. Uskotaan, että vakiintuneemmat paksunnusaineet, se on, perinteiset selluloosat, luonnonkumit ja erittäin korkean molekyylipainon synteettiset vesiliukoiset polymeerit, saavuttavat paksuntamisvaikutuksensa tällä "ketjunktietoutumis"-mekanismilla.

Toista teoriaa vesisysteemien paksuntamisessa voidaan kutsua "hiukkasten silloittumiseksi" (engl. "Particle Bridging") tai "yhdistymispaksuntamiseksi" (engl. "Association Thickening"). Tämän teorian ovat esittäneet Dow Chemical Companyn pinnoitusteknologit paksunnustapahtuman selittämiseksi, joka tapahtuu latekseissa ja vettä sisältävissä pinnoitteissa tietyillä synteettisillä paksunnusaineilla. Hiukkasten silloittumis-

teoria kuvataan vihkosessa, jonka nimeksi on annettu "ELT' Experimental Liquid Thickeners XD-30255.02L and XD-30457.02L", jota jaetaan Dow Chemical Companylta.

Hiukkasten silloittumis-teoria esitetään suhteellisen alhaisen molekyyllipainon synteettisten paksunnusaineiden paksuntamisoimaisuuksien selittämiseksi, jota kuvataan sarjassa patenttijulkaisuja mukaanlukien US patenttijulkaisu 3 779 970 (Evani I), joka kuvailee polymeerit, jotka koostuvat kahdesta erilaisesta segmentistä: (1) polymeerin selkärangasta, joka on vesiliukoinen, ja (2) pitkistä polyalkyleenioksidihaarosta, joista jokainen päättyy hydrofobiseen osaan. Pitkät haarat liittyvät polymeerin selkärankaan suunnilleen samalla tavalla kuin kamman piikit kamman selkärankaan siten, että nämä polymeerit luonnehditaan "kampapolymeereiksi". Hydrofobisiin osiin päättyvien polyalkyleenioksidiharojen yhdistelmä varustaa polymeerin tietyillä pinta-aktiivisen aineen ominaisuuksilla. Siis näiden kampapolymeerien paksunnustapahtuman ehdotetaan olevan hiukkasesta-hiukkaseen silloittuminen, missä sekapolymeerin yksittäiseen hampaaseen päättyvän hydrofobisen osan oletetaan adsorboituvan lateksihiukkasen pintaan suunnilleen pinta-aktiivisen aineen luonteisesti. Koska jokaisessa polymeeriselkärangassa on suuri määrä hampaita, samanaikainen vuorovaikutus yksittäisen polymeerimolekyylin ja kahden tai useamman hiukkasen kanssa voi luoda näennäisen kolmidimensionaalisen verkon. Tämän pseudoverkon katsotaan olevan vastuussa viskositeetin kasvusta. Hiukkasten silloittumis-teorian tärkeitä näkökohtia ovat (a) erityistä vuorovaikutusta, se on, adsorptiota vaaditaan pinta-aktiivisen hampaan osalta hiukkasen pinnassa; mikä tarkoittaa, että oletetaan hydrofobisen hammasosan korvaavan stabiloivan pinta-aktiivisen aineen tai kolloidin, joka jo on läsnä hiukkasen pinnassa; (b) leikkauskentän tai leikkausvaikutuksen alaisena lateksin silloittuneet hiukkaset erottuvat mekaanisesti aiheuttaen adsorboituneiden hammaasmaisten osasten vääntymisen pinnasta, se on, desorboitumisen siten, että tapahtuu viskositeetin aleneminen (leikkausoheneminen); ja (c) leikkausvoiman poistamisen jälkeen palau-

tuminen on diffuusiokontrolloitu ja uudelleenadsorptionopeuden ohjaama johtaen viskositeetin kasvuun suhteellisen kontrolloidulla nopeudella siten saavuttaen hyvät virtaus- ja tasoitusominaisuudet. Näiden rakenteiden omaavien polymeerien osoitetaan esittävän parempaa reologiaa kuin niiden, jotka toimivat "ketjunktietoutumis"-mekanismilla. Sellaisten polymeerien väitettään antavan paljon paremmat virtaus- ja tasoitusominaisuudet vettä sisältäville pinnoitteille ja lateksisysteemeille kuin perinteiset selluloosapaksunnusaineet antavat.

Luotettaessa hiukkasten silloittumis-teoriaan, täytyy painottaa koko polymeerisen molekyyliarakenteen kriittisyyttä, koska hydrofobisen osan adsorboimiseksi lateksihiukkasen pintaan, hydrofobisen osan täytyy olla kemiallisesti sitoutunut sen tyyppiseen hydrofiiliseen osaan, joka sallii hiukkasadsorption ja hiukkasen pinnassa jo läsnäolevan pinta-aktiivisen aineen tai kolloidin korvautumisen. Erityisesti US patenttijulkaisu 3 779 970 (Evani I) tuo esiin palstalla 1 riveillä 51...59, että "Keksinnölle on tärkeää, että esteröityvä osa on monohydroksyyli, joka sisältää ionitonta pinta-aktiivista ainetta ja että pinta-aktiivisen aineen hydrofobinen ryhmä sijaitsee erillään polymeerin selkärangasta hydrofiilisen polyetyleenioksidi-(polyoksyetylenei-) ketjun avulla, jossa on vähintään 10 oksyetyleeniyksikköä ketjussa. Lisäksi ionittoman pinta-aktiivisen aineen HLB pitäisi olla vähintään n. 12, mieluummin 14." Palstalta 4 riveiltä 23...28 käy myös ilmi, että "uskotaan, että pinta-aktiivisen aineen hydrofobisen ryhmän luonne ja välimatka, jolla se on erotettu polymeerin selkärangasta, ovat tärkeitä aikaansaattaessa parannettuja virtaus- ja tasoitusominaisuuksia sekä parannettua paksunnustehoa lateksimaalille." Lisäksi US patenttijulkaisu 3 794 608 (Evani II) tuo esiin polymeeriselkärankoja, jotka sisältävät ionittomia tai anionisia hydrofiilisiä sekamonomereja, joiden täytyy olla tasapainotettuja tietyllä tavalla paksunnuspolymeerin optimoinnin aikaansaamiseksi, kuten on käsitelty Evani II:ssa palstalla 3 riveillä 17...25.

Lisäpatenttijulkaisuja, jotka tuovat esiin satunnaisen tyyppiä polymeerejä, jotka sisältävät sidottuja pinta-aktiivisia aineita, tai muita sekapolymeerejä, joilla on satunnainen hydrofobisten ryhmien asema, ovat esim. US patenttijulkaisu 4 167 502 (Lewis et al.); US patenttijulkaisu 4 169 818 (DeMartino); US patenttijulkaisu 4 230 844 (Chang I); US patenttijulkaisu 4 268 641 (Koenig et al.); US patenttijulkaisu 4 138 381 (Chang II); EP-patenttihakemus 13 836 (Chang III), joka tuo esiin hydrofobiköyhät ympäröivät olosuhteet kuvaamalla sivulla 10 riveillä 17...19, että polymeerin paksuntamisominaisuus saavuttaa maksimin, kun pinta-aktiivista ainetta lisätään; ja EP-patenttihakemus 11 806 (Sonnebend), joka ilmaisee sivulla 11 riveillä 7...11, että "näiden tuotteiden toiminnalle on kriittistä, että ne sisältävät vaikuttavan määrän in situ sidottua pinta-aktiivista ainetta liuenneella emulsiopolymeerillä paksunnettujen vesisysteemien reologian säätämiseksi" ja on sen vuoksi samanlainen Evanin patenttijulkaisujen kanssa tukeutuessaan polymeerisiin kokonaisrakenteisiin.

Toinen menetelmä hydrofobisten ryhmien järjestämiseksi esitetään US patenttijulkaisussa 4 079 028 (Emmons et al.). Kuvaetaan polyuretaanipolymeerejä, joilla on hydrofobisia ryhmiä, jotka päättävät hydrofiilisen polyeetteripolymeerin selkärangan. Vaikka palstalla 7 riveillä 33...41 esitetään, että polymeerit "paksuntavat assosiatiivisella mekanismilla kuten mi-sellaarisella tai assosiaation muulla muodolla". Emmons et al. esittävät palstalla 14 riveillä 14...28, että tarvitaan yksivalenssisia hydrofobisia pääteryhmiä. Palstalla 14 riveillä 66...68 ilmaistaan, että nämä polymeerirakenteet ovat käyttökelpoisia vain veden paksuntamiseen. Toinen patenttijulkaisu, jolla on yleistä mielenkiintoa tällä alueella on US patenttijulkaisu 4 209 333 (Ong et al.), joka kuvaa tähdenmuotoisia polymeerejä, jotka käyttävät esterisidosta hydrofobin kiinnitykseen Emmons et al. uretaanisidoksen asemesta.

Muita kiintoisia patenttijulkaisuja tällä yleisellä alueella ovat: (1) US patenttijulkaisu 3 970 606 (Field et al.), joka tuo esiin N-vinyylilaktaamin tai akryyliamidin, hydrofobisen ryhmän sisältävien vinyylisekamonomeerien ja kationisen osan satunnaisia sekapolymeerejä. Patenttijulkaisu esittää taulukossa V sarakkeissa 7 ja 8, että kun hydrofobin sisältävän monomeerin pitoisuus vaihtelee 0,8 mol-%:sta 9,1 mol-%:iin, polymeerin paksunnustehokkuus muuttuu ainoastaan hiukan. (2) US patenttijulkaisu 4 228 277 (Landoll I) tuo esiin vesiliukoisia, substituoituja selluloosaeettereitä, jotka on muunnettu $C_{10} \dots C_{24}$ alkyyliryhmillä ja on kiintoisa selittäessään palstalla 7 riveillä 57...62, että "modifioitujen polymeerien käyttäytyminen osoittaessa pinta-aktiivisuutta, sekä niiden reologinen luonne ehdottaa, että pitkillä ketjuilla modifioidut molekyylit ovat aggregoituneet misellinkaltaisiksi kimpuiksi vesiliuoksessa paljolti samoin kuin tiedetään tapahtuvan tavanomaisempien pinta-aktiivisten aineiden tapauksessa." Näin ollen Landoll I esittää, että koko polymeeriselkäranka on osallisena misellinmuodostuksessa. Samoin kuin hiukkasten silloittumis-teoria, Landoll I esittää palstalla 8 riveillä 2...5, että "pinta-aktiivisuutta on havaittavissa merkittävässä määrin lateksimaaleilla, joissa pitkäketjuisilla alkyyleillä substituoidut tuotteet osoittavat taipumusta adsorboitua polaarittomiin lateksihiukkasiin." Landoll I sisältää myös palstalla 2 riveillä 62...65 toteamuksen, että tarvitaan hydrofobisten ryhmien tasainen läsnäolo paksuntamisen aikaansaamiseksi. Lisäksi tuodaan esiin palstalla 8 riveillä 6...16, että viskositeetti kasvaa vapaan pinta-aktiivisen aineen lisäyksen myötä, mikä on esimerkkinä hydrofobiköyhistä rakenteista. (3) Kolmas yleistä mielenkiintoa omaava patenttijulkaisu on US patenttijulkaisu 4 304 902 (Landoll II), joka tuo esiin etyleenioksidin ja pitkäketjuisten epoksidien satunnaisia sekapolymeerejä.

Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö liittyy vesiliukoiseen kampapolymeeriin, joka sisältää toistuvia yksiköitä, jotka ovat orgaanisen polyisotsyanaatin, polyetyleeniglykolihomopolymeerin tai -sekapolymerin ja hydrofobilähtöaineen tähteitä. Hydrofobilähtöaine sisältää monovalenssisen hydrofobisen ryhmän, joka antaa lisämoolitilavuuden vähintään n. $130 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Riittäviä tähteitä edellytetään molekyylipainon vähintään n. 10000 aikaansaamiseksi. Polymeerillä luonnehditaan olevan vähintään yksi vähintään yhdellä polyetyleeniglykolin tähteellä polymeerin kustakin päästä erotettu hydrofobisen lähtöaineen tähde. Polymeerillä kuvataan lisäksi olevan hydrofiili/lipofiili-tasapaino välillä n. 14... n. 19,5.

Keksinnön mukaan aikaansaadaan myös menetelmä uretaanikampapolymerin valmistamiseksi, joka käsittää orgaanisen polyisotsyanaatin, polyetyleeniglykolin ja hydrofobilähtöaineen saatamisen reagoimaan joko samanaikaisesti tai peräkkäisesti tavalla, joka on riittävä valmistamaan ylläsoitetun kampapolymerin.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

On havaittu, että hyvät paksuntamis- ja tasoittamisominaisuudet vesipitoisissa pinnoitteissa voidaan saavuttaa käyttämällä polyuretaanikampapolymeerejä. Kampapolymeereillä on riittävä hydrofiilinen polyeetteriselkäranka tasapainossa riippuvien monovalenssisten hydrofobisten ryhmien kanssa, joista seuraavassa käytetään termiä hydrofobit, luomaan sopiva hydrofiili/lipofiili-tasapaino. Kampapolymeerit on edelleen varustettu riittävällä määrällä riittävän kokoisia hydrofobeja vesisysteemien parannetun paksuntamisen aikaansaamiseksi.

Näiden kampapolymerien uskotaan toimivan järjestämällä misellien liittymisiä, jotka perustuvat misellien silloittumisiin (engl. Micellar Bridging) -teoriaan, joka on kuvattu rinnak-

kaudessa US patenttihakemuksessa 3 88 202, joka on jätetty huhtikuun 14., 1982, nyt US patenttijulkaisu 4 426 482 (Hoy et al.), joka on sisällytetty selitykseen tällä viitteellä. Päävastoin kuin tuossa hakemuksessa, tämä keksintö perustuu havaintoon, että sellaiset misellien liittymiset voidaan saavuttaa käyttämällä yksittäisiä hydrofobeja, jotka on varustettu riittävällä lisämoolitilavuudella misellikimppujen muodostumisen mahdollistamiseksi.

Misellien silloittumis-teoria perustuu molekyylienvälisten, misellimäisten liittymien olemassaoloon vesifaasin sisällä vesiliukoiseen polymeeriin sitoutuneiden hydrofobien välillä. Laajimmassa kuvauksessa termin "misellimäinen liittymä" tarkoitetaan merkitsevän vähintään kahden tällä alueella veden poissulkemiseksi toimivan hydrofobin likimääräistä aggregoitumista. Misellimäisen liittymän voidaan katsoa olevan yhteenkerääntymänä hydrofobeista, jotka poissulkevat veden paikallisesti. Nämä misellimäiset liittymät ovat dynaamisia, molekyyllisiä, hydrofobisia liittymiä, joita tapahtuu vesiliuoksissa. Näitä liittymisiä tapahtuu runsaasti ainoastaan kriittisen konsentraation, se on, kriittisen misellikonsentraation, CMC yläpuolella. CMC voidaan määritellä hydrofobia sisältävän yhdisteen määränä, joka tarvitaan kyllästämään liuos standardiolosuhteissa siten, että enemmän hydrofobia sisältävän yhdisteen lisäys tuottaa faasierotuksen molekyylitasolla, josta misellimäisten liittymien muodostumiseen. Sinänsä yli CMC:n olevalla konsentraatiolla vapaata hydrofobia sisältävän yhdisteen määrä, se on, yhdistettä jolla on liittymättömiä hydrofobeja, liuoksessa ei kasva. Misellimäisten liittymien ajan mukaan keskimääräinen, se on, tasapainossa oleva, määrä ja koko ovat vakioita vakio-olosuhteissa, kuten -lämpötilassa, -konsentraatiossa, -ionivahvuudessa ja vastaavanlaatuisissa. Kestoaika, jonka yksittäinen misellimäinen liittymä on olemassa, on yhteydessä 1) hydrofobisen osan kemialliseen potentiaaliin verrattuna sen (vesipitoiseen) ympäristöön ja 2) stearisiin tekijöihin, kuten yhden hydrofobisen ryhmän läheisyydestä toiseen, joka auttaa ja avustaa kahden tai useamman

hydrofobisen osan lähestymistä toisiinsa. Hydrofobisen osan kemiallista potentiaalia $\Delta\mu$, voidaan karkeasti arvioida yhtälöllä:

$$\Delta\mu = 2RT - \frac{V_s + V_p}{2} (\delta_s - \delta_p)^2 x^2 \quad (I)$$

jossa R on yleinen kaasuvakio; T on lämpötila Kelvin-asteissa; V_s ja V_p ovat vastaavasti liuottimen (vesi) ja hydrofobisen osan moolitilavuudet; δ_s ja δ_p ovat vastaavasti liuottimen (vesi) ja hydrofobisen osan liukoisuusparametrit; ja x on läsnäolevan hydrofobisen osan tilavuusosuuskonsentraatio. Tämä kemiallisen potentiaalin yhtälö voidaan johtaa nesteiden liukenemisen nesteisiin teoriasta kuten on esitetty J. H. Hillebrandin ja R. L. Scottin teoksessa The Solubility of Non-Electrolytes sivulla 253, julkaisija Dover Publication, Inc., New York, New York (1964). Mitä negatiivisempi $\Delta\mu$:n arvo, sitä voimakkaampi taipumus muodostaa ja ylläpitää misellimäisiä liittymiä. Siten vahvat hydrofobiset liittymiset ovat mahdollisia siellä, missä on suuri ero liuottimen (vesi) ja hydrofobin moolitilavuuksien välillä, sekä suuri ero liukoisuusparametrien välillä. Heikkoja liittymisiä tapahtuu, kun esiintyy ainoastaan vähäisiä eroja näiden kahden tekijän välillä. Kun kemiallinen potentiaali on nolla tai positiivinen, aggregoitumista hydrofobisella liittymisellä, se on, misellimäisellä liittymisellä, ei ole odotettavissa ja systeemi on kriittisen misellikonsentraation, CMC, alapuolella. Sellaisten olosuhteiden vallitessa aineiden pitäisi jopa olla keskenään liukoisia.

Tämän keksinnön mukaiset uudet polymeerit aikaansaavat ainutlaatuisen paksuntamiskyvyn vesisysteemeissä, minkä uskotaan johtuvan vesiliukoiseen selkärankaan sitoutuneiden hydrofobien ainutlaatuisesta järjestyksestä. Näillä hydrofobeilla on kyky helposti muodostaa misellimäisiä liittymiä vedessä polymeerin muista molekyyleistä peräisin olevien hydrofobien kanssa. Koska misellimäiset liittymät yhdistävät suuren joukon poly-

meerejä, tapahtuu tämän misellimäisen yhdistymisen avulla yhteenkytkettyjen vesiliukoisten polymeeriselkärankojen muodostumista. Tällainen hydrofobien kytkentä misellimäisiin liittyisiin "misellien silloituksella" (engl. "micellar bridging") aiheuttaa jyrkän kasvun polymeerin näennäisessä molekyylipainossa johtaen vesipitoisen väliaineen suurentuneeseen viskositeettiin.

Misellien silloittumis-teorian seuraus on, että vesiliukoisuuden synnyttävän polymeeriselkärangan rakenne sinänsä ei ole kriittinen polymeerin suorituskäytölle paksuntamistapauksissa muuten kuin järjestämällä molekyylisiin hydrofiilisen ominaisuuden. Se, mikä on kriittistä, on hydrofobien sijainti polymeerissä siten, että polymeeriketjun silloittuminen toiseen polymeeriketjuun lisääntyy saaden siten aikaan lisääntyneen paksunnuksen vesisysteemeissä.

Polymeerin pitää mieluummin sisältää n. 2...25 hydrofobia ja mieluiten n. 4...n. 11 hydrofobia molekyylia kohti. Hydrofobien lukumäärä ei ole kriittinen kunhan riittävä koko ja lukumäärä järjestetään mahdollistamaan molekyylivälisten misellimäisten liittymien syntyminen, kun polymeeri on vesiliukossa, mutta samalla ylläpitäen sopiva hydrofobi/lipofiilitasapaino.

On ymmärrettävä, että tämän keksinnön edut voidaan saavuttaa monissa tapauksissa tämän keksinnön mukaisia hydrofobeja riittävästi sisältävien polymeerimolekyylien suhteellisen alhaisella konsentraatiolla seoksissa sellaisten polymeerimolekyylien kanssa, jotka eivät sisällä tällaisia hydrofobeja.

Hydrofobisten lähtöaineiden koostumus, joista hydrofobit johdetaan, ei ole kriittinen kunhan hydrofobit antavat suuremman lisämoolitilavuuden (engl. molar volume contribution) kuin n. $130 \text{ cm}^3/\text{mooli}$, ja mieluummin suuremman kuin n. $190 \text{ cm}^3/\text{mooli}$, ja joilla on ominaislisäys (engl. nominal contribution) laskettuun liukoisuusparametriin pienempi kuin n. 9,5

$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, ja mieluummin n. 6,5...n. 8,5 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. Erilaisten hydrofobien moolitilavuus- ja liukoisuuslisäykset ovat helposti arvioitavissa niiden rakenteesta käyttäen kirjallisuudessa hyvin kuvattuja menetelmiä, kuten artikkeleissa "New Values of the Solubility Parameter from Vapor Pressure Data", K. L. Hoy, Journal of Paint Technology, Volyymi 482, 116 (1970); "Solubility Parameters for Film Formers", H. Budell, Official Digest, 726 (1955); "Molar Volume Additivity of Polymers", R. Kawai, Chemistry of High Polymers, (Japan), Volyymi 13, sivu 139 ja 147 (1956); ja teoksessa Properties of Polymers, D. W. Van Krevelan, Elsevier/North-Holland, Inc., New York, New York, Kappale 7, 129 (1976).

Joitakin parempina pidettyjä hydrofobeja ovat: alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli-, alkaryyli-, aralkyylihiilivedyt, joilla on 8 tai useampia hiiliatomeja; fluorisubstituoidut alkyyylit, sykloalkyyylit, aryyylit, alkaryylit ja aralkyyylit, joilla on 5 tai useampia hiiliatomeja ja vähintään yksi fluori; ja organosiloksaanit, jotka sisältävät orgaanisia radikaaleja.

Taulukko I esittää lasketut moolitilavuudet ja liukoisuusparametrit erilaisille valikoiduille hydrofobeille.

Taulukko I

Lasketut moolitilavuudet ja liukoisuusparametrit valikoiduille hydrofobeille

Parametrit <u>Hydrofobi</u>	Moolitilavuus <u>cm^3/mol</u>	Liukoisuus <u>$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$</u>
n-oktyyli	130,3	8,20
perfluori-		
butyyylimetyyli	130,6	6,69
n-butyylifenyylit	136,7	8,84
n-nonyyli	145,8	8,23
n-pentyylifenyylit	152,3	8,80

perfluori-		
penttyylimettyyli	156,6	6,65
n-dekyyli	161,3	8,25
isoheksyylifenyylit	161,8	8,63
n-heksyylifenyylit	167,8	8,77
n-undekyyli	176,9	8,27
n-heptyylifenyyli	183,4	8,74
lauryyli	192,4	8,29
n-oktyylifenyyli	198,9	8,72
isononyylifenyyli	208,5	8,26
n-nonyylifenyyli	214,5	8,70
n-tetradekyyli	223,5	8,31
n-dekyylifenyylit	230,0	8,68
n-undekyylifenyylit	245,6	8,67
n-heksadekyyli	254,5	8,33
isododekyylifenyylit	255,1	8,34
n-dodekyylifenyylit	261,1	8,66
stearyyli	285,6	8,35
n-tetradekyylifenyylit	292,2	8,63
n-heksadekyylifenyylit	338,9	8,62
iso-oktadekyyli-		
fenyyli	348,5	8,21

Tämän keksinnön mukaiset sekapolymeerit sisältävät toistuvat yksiköt:



missä:

X on orgaanisen polyisosyanaatin tähde;

Y on polyetyleeniglykolihomopolymeerin tai -sekapolymerin tähde, jossa on enintään 50 mol-%, mieluummin 0... n. 25 mol-%, C₃...C₅ polyoksyalkyleeniä, mieluummin polyoksypropyleeniä, tai polyetyleeniglykolin monomeerinen ekvivalentti;

Z on hydrofobilähtöaineen tähde, joka sisältää monovalenssisen hydrofobiryhmän, joka antaa lisämoolitilavuuden vähintään n. 130 cm³/mol, mieluummin vähintään n. 190 cm³/mol;

b on vähintään n. 2, mieluummin n. 2... n. 100

$\underline{c}$ on vähintään n. 2, mieluummin n. 2... n. 25, ja mieluiten n. 4... n. 11.

$\underline{m}$ on 0 tai 1;

$\underline{a'}$ on sellainen, että $\underline{a' + mc}$ on välillä n.

$b + c$

0,50...1,25, mieluummin n. 0,85... n. 1,05, riittävä antamaan polymeerimolekyyllipainon vähintään n. 10000; ja

missä:

(1) polymeerillä on vähintään yksi Z-yksikkö erotettuna polymeerin kustakin päästä vähintään yhdellä Y-yksiköllä; ja (2) polymeerin hydrofiili/lipofiili-tasapaino, jota kutsutaan jäljempänä HLB:ksi, on välillä 14...19,5, mieluummin välillä n. 16...19, jolloin (3) Z-yksiköt ovat läsnä polymeerissa yksittäisinä hydrofobeina.

Kun $\underline{m}$ on 0, $\underline{a'}$ tulee yhtä suureksi kuin $\underline{a}$, annettujen polyisosyanaattimoolien lukumäärä. Kun $\underline{m}$ on 1, $\underline{a' + mc}$ on yhtä suuri kuin $\underline{a}$.

HLB on arvo, joka kuvaa molekyylien kuten tämän keksinnön mukaisten polyuretaanikampapolymeerien hydrofiilisten ja lipofiilisten osien suhteellisia osuuksia. Se voidaan laskea sellaisille ionittomille molekyyille, joissa polyetyleenioksidi on ainoa hydrofiilinen osa, yhtälöllä:

$$HLB = 20 \frac{m_h}{(m_h + m_l)} \quad (A)$$

missä:

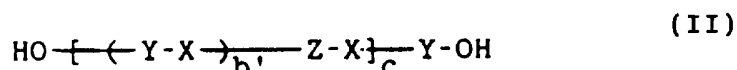
$\underline{m_h}$ on molekyylin hydrofiilisen osan kaavapaino; ja

$\underline{m_l}$ on molekyylin lipofiilisen osan kaavapaino.

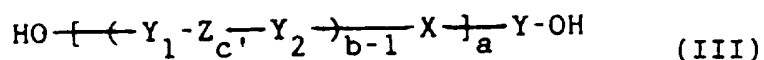
HLB-arvot voidaan määrittää käyttäen tekniikassa hyvin tunnettuja menetelmiä, sellaisia kuin on kuvattu teoksessa Surfactants and Interfacial Phenomena, Milton J. Rosen, John Wiley and Son, New York, NY, 1978, sivulla 244.

Tämän keksinnön parempina pidettyjä kampapolymeerejä, kun $\underline{m}$ on

1, voidaan esittää keskimääräiskaavalla:



missä b' on hydrofobitähdettä kohti olevien polyetyleeniglykolitähteiden keskimääräinen lukumäärä siten, että $\text{b}'\text{xc} = \text{b}-1$, missä b on annettujen polyetyleeniglykolimooien lukumäärä; ja c , X , Y ja Z ovat kuten aiemmin määritetty. Parempina pidettyjä kampapolymeerejä, kun m on 0 voidaan esittää keskimääräiskaavalla:



missä:

a , b , X , Y ja Z ovat kuten aiemmin määritetty;

c' on toistuvaa polyetyleeniyksikköä kohti olevien hydrofobien keskimääräinen lukumäärä; ja

Y_1 ja Y_2 ovat hydrofobilähtöaineen kanssa reagoineen polyetyleeniglykolin tai sen monomeerisen ekvivalentin tähteet. Molemmat kaavat (II) ja (III) yksinkertaisesti edustavat kuvattujen lähtöaineiden polymeroinnista seuraavan molekyyli-rakenteen tilastollista keskiarvoa.

Polymerin valmistus

Tämän keksinnön mukaiset polymeerit on johdettu reaktioista, jotka käsittävät vesiliukoisia monomeeri- ja polymeerilähtöaineita, hydrofobisia lähtöaineita, se on, hydrofobeja sisältäviä yhdisteitä, ja orgaanisia polyisosyanaatteja.

Tämän keksinnön mukaiset polymeerit voidaan valmistaa saattamalla reagoimaan:

(a) a moolia orgaanista polyisosyanaattia;

(b) b moolia polyetyleeniglykolihomopolymeeriä tai -sekapolymeeriä, jossa on enintään 50 mol-% $\text{C}_3\ldots\text{C}_5$ polyoksi-alkyleeniä; ja

(c) c moolia hydrofobilähtöainetta, joka sisältää lisämoolitilavuuden vähintään $n. 130 \text{ cm}^3/\text{mol}$ antavan hydrofobisen ryhmän, missä:

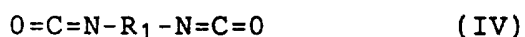
b on vähintään n. 2;

c on vähintään n. 2; ja

a on sellainen, että a on välillä
b + c

n. 0,50... n. 1,25 ja riittävä antamaan polymeerimolekyyli-painon n. 10000, ja tavalla joka on riittävä tuottamaan mainitun polymeerin, jossa on (1) vähintään yksi hydrofobinen ryhmä, erotettuna kustakin polymeerin päästä vähintään yhdellä polyetyleeniglykolitähteellä, ja (2) hydrofiili/lipofiilitasapaino välillä n. 14...19,5, jolloin hydrofobiset ryhmät ovat yksittäisiä hydrofobeja.

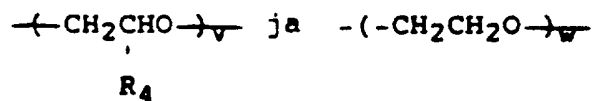
Orgaaninen isosyanaatti on mieluummin di-isosyanaattiyhdiste, jonka rakenne on:



missä R_1 on alkyleeni, sykloalkyleeni tai aryleeni, joko substituoimaton tai substituoitu ryhmällä, kuten halogeeni, alkyyli ja/tai aryyli. Muutamaan edustavaan esimerkkiin sellaisista yhdisteistä sisältyvät: 2,6- ja 2,4-tolyleenidi-isosyanaatti (se on, tolueenidi-isosyanaatti); bis(4-isosyanaattofenyyli)metaani (se on metyleenidianiliinidi-isosyanaatti); 1-isosyanaatto-3-isosyanaattometyyli-3,5,5-trimetyylisykloheksaani (se on isoforonidi-isosyanaatti); 1,4-tetrametyleenidi-isosyanaatti; 1,6-heksametyleenidi-isosyanaatti; 2,2,4-trimetyyli-1,6-di-isosyanaattoheksaani; 1,10-dekametyleenidi-isosyanaatti; 1,4-sykloheksyleenidi-isosyanaatti; bis(4-isosyanaattosykloheksyyli)metaani; m- ja p-fenyleenidi-isosyanaatti; 4-kloori-1,3-fenyleeni-di-isosyanaatti; 1,5-naftaleenidi-isosyanaatti; 1,5-tetrahydronaftaleenidi-isosyanaatti; ja niiden seokset. Parempina pidettyihin di-isosyanaatteihin kuuluvat tolueenidi-isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti ja metyleenidianiliinidi-isosyanaatti.

Polyetyleeniglykolihomopolymeeri tai -sekapolymeeri sisältää

mieluummin toistuvat yksiköt:

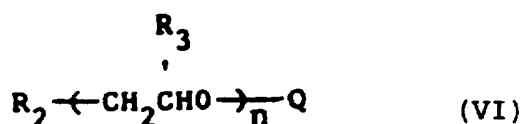


missä R_4 on vety tai $\text{C}_1\ldots\text{C}_3$ alkyyli, v on $0\ldots n$, $0,5w$, mieluummin $0\ldots n$, $0,25w$, ja mieluummin 0 ; w , on riittävä antamaan molekyylipainon vähintään n . 1000 , mieluummin n . $1000\ldots 14000$. Kun v on 0 , polyetyleeniglykoli on homopolymeeri. Kun v on suurempi kuin 0 , polyetyleeniglykoli on sekapolymeeri, joka voi olla joko satunnais- tai segmenttimuodossa. Polyetyleeniglykolin monomeerinen ekvivalentti sisältää riittävästi mooleja vähintään yhdestä kaavan (V) mukaisesta oksyalkyleeniglykolista:



missä R_4 on vety tai $\text{C}_1\ldots\text{C}_3$ alkyyli, joka antaa polyetyleeniglykolin, jolla on yllä määriteltä rakenne.

Hydrofobilähtöaine on aiemmin kuvaillun hydrofobin sisältävä yhdiste. Hydrofobilähtöaineella on mieluummin kaava:



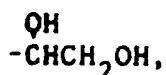
missä;

n on $0\ldots n$. 40 , mieluummin 0 ;

R_2 on mainittu monovalenssinen hydrofobinen ryhmä;

jokainen R_3 on toisista riippumatta vety tai $\text{C}_1\ldots\text{C}_3$ alkyyli; ja

Q on funktionaalinen ryhmä, mieluummin alkyleeniglykoliradikaali, kuten



tai alkenyyiliradikaali, kuten $-\text{CH}=\text{CH}_2$, joka on reaktiivinen mainitun polyisosyanaatin tai polyetyleeniglykolin kanssa.

Joitakin ominaisia esimerkkejä parempina pidetyistä hydrofobi-lähtöaineista, joita voidaan käyttää muodostamaan hydrofobeja, jotka voidaan yhdistää polymeeriin joko riippuvasti tai rakenteeseen kiinteästi liittyvästi sopivissa reaktio-olosuhteissa tai sarjalla reaktioita, ovat 1) 1,2-epoksidit, kuten 1,2-oktaanioksidi, 1,2-dodekeenioksidi, 1,2-heksadekeenioksidi ja 1,2-oktadekeenioksidi; 2) alkyylitai isoalkyyli-1,2- ja -1,3-diolit, kuten: 1,2-oktaanidioli; 1,2-dekaanidioli; 1,2-dodekaanidioli; 1,2-tetradekaanidioli; 1,2-heksadekaanidioli; 1,2-oktadekaanidioli, 1,2-eikosaanidioli; 1,3-nonaanidioli; 1H, 1H, 2H, 3H, 3H-perfluorinonaani-1,2-dioli; dietyleeniglykolin ja alkyleenioksidin reaktiotuote kuten 1,2-okteenioksidi, 1,2-dodekeenioksidi, 1,2-heksadekeenioksidi, ja 1,2-oktadekeenioksidi, 1H, 1H, 2H, 3H, 3H-perfluorinonyleenioksidi; lauryyli- tai setyylialkoholien ja 1,2-dodekeenioksidin tai 1,2-heksadekeenioksidin reaktiotuote; ja edellämainittujen yhdisteiden polyoksyalkyloidut reaktiotuotteet, se on, joissa n on suurempi kuin 0; ja 3) alkeenit, kuten: 1-dodekeeni; 1-tetradekeeni; ja 1-heksadekeeni.

Parhaimpina pidettyihin hydrofobilähtöaineisiin kuuluvat ne, jotka sisältävät hydrofobeja, se on, kaavassa VI määriteltyjä R_2 -ryhmiä, jotka ovat substituomattomia tai halogeenisubstituoituja hiilivetyradikaaleja, joilla on vähintään 8, mieluummin vähintään 12, ja mieluummin n. 14...16 hiiliatomia. Eri-tyisen suositeltuja hydrofobilähtöaineita ovat nonyfenyyli-diolit (tai niiden vastaavat etoksyloidut johdannaiset), 1,2-heksadekaanidioli, 1,2-oktadekaanidioli ja 1,2-heksadekeeni. Sellaiset lähtöaineet antavat vastaavasti hydrofobit nonyly-fenyyli, n-tetradekyyli tai n-heksadekyyli.

Hydrofobisen yhdisteen määrä, joka voidaan lisätä tuottamaan hydrofobeja vesiliukoisiin polymeereihin, voi vaihdella n. 0,01:stä n. 10 paino-%:iin, mieluummin n. 0,1:stä n. 5 paino-%:iin, ja mieluummin n. 0,5:stä n. 2,5 paino-%:iin kokonaispolymeerituotteesta.

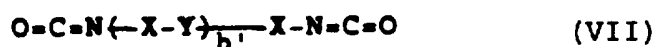
Polyisosyanaatin määrä, joka voidaan saattaa reagoimaan polyetyleeniglykoliin tai hydrofobilähtöaineeseen, voi vaihdella n. 0,1:stä n. 10 paino-%:iin, mieluummin n. 0,5:stä n. 7 paino-%:iin, mieluummin 1,5:stä n. 4 paino-%:iin kokonaispolymeerituotteesta.

Polyisosyanaatin suhteellinen osuus polyetyleeniglykoliin ja hydrofobilähtöaineisiin on välillä n. 0,50...1,25, mieluummin n. 0,85... n. 1,05, moolia isosyanaattiekvivalenttia hydroksyyli-ekvivalenttiin. Esimerkiksi välillä n. 0,50...1,25 moolia di-isosyanaattia edellytetään moolia yhtynyttä polyetyleeniglykolia ja hydrofobidiolia kohti.

Riittäviä lähtöaineita edellytetään tuottamaan polymeerimolekyyli-paino vähintään 10000, mieluummin n. 10000... n. 1000 000, ja mieluummin välillä n. 20000...500 000.

Tämän keksinnön mukaiset polymeerit voidaan valmistaa antamalla polyisosyanaatin, polyetyleeniglykolin ja hydrofobilähtöaineiden reagoida samanaikaisesti tai peräkkäin käyttäen seuraavia menetelmiä. Polymeerit, jotka ovat edellä esitetyn kaavan (II) tyyppiä, voidaan valmistaa jommalla kummalla seuraavista kahdesta menetelmästä. Toinen menetelmä käsittää:

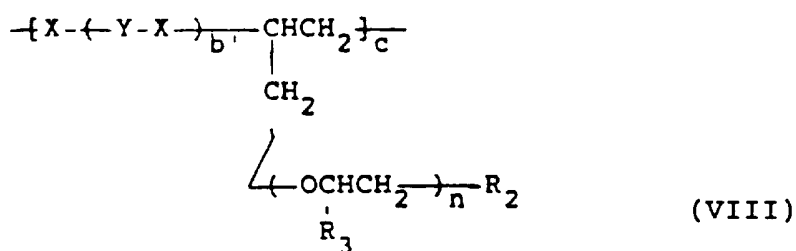
(1) polyisosyanaatin molaarisen ylimäärän saattamisen reagoimaan polyetyleeniglykolin kanssa polyetyleeniglykolidi-isosyanaattivälituotteen valmistamiseksi, jonka kaava on:



missä b' on molekyyliä kohti olevien polyetyleeniglykolitäh-

teiden keskimääräinen lukumäärä, X on polyisosyanaattitähde ja Y on polyetyleeniglykolitähde; mitä seuraa

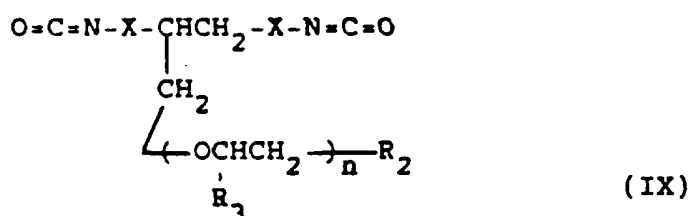
(2) polyetyleeniglykolivälituotteen saattaminen reagoimaan hydrofobilähtöaineen kanssa polyuretaanin valmistamiseksi, jolla on toistuva rakenne:



missä b', c, n, R_2 , R_3 , X ja Y ovat kuten aiemmin määriteltä.

Toinen menetelmä käsittää:

(1) polyisosyanaatin molaarisen ylimäärän saattamisen reagoimaan hydrofobilähtöaineen kanssa hydrofobisen di-isosyanaattivälituotteen valmistamiseksi, jonka kaava on:



missä:

n, R_2 ja R_3 ovat kuten aiemmin määriteltä;

ja

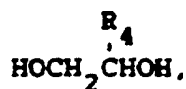
X on polyisosyanaattitähde;

mitä seuraa

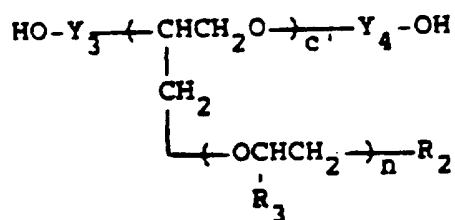
(2) hydrofobisen di-isosyanaattivälituotteen saattaminen reagoimaan mainitun polyetyleeniglykolin kanssa polyuretaanin valmistamiseksi, jolla on sama toistuva rakenne kuin kaavassa VIII.

Edellä olevan kaavan (III) täyttävät homopolymeerit voidaan valmistaa jommalla kummalla seuraavista kahdesta menetelmästä. Toinen menetelmä käsittää:

(1) mainitun hydrofobisen lähtöaineen saattamisen reagoimaan (a) mainitun polyetyleeniglykolin tai (b) sen monomeerisen ekvivalentin kanssa, joka muodostuu riittävistä mooleista vähintään yhtä seuraavan kaavan mukaista oksialkyleeniglykolia



missä R_4 on vety $\text{C}_1 \dots \text{C}_3$ alkyyli, b moolin diolivälituotteen valmistamiseksi, jonka kaava on:



missä:

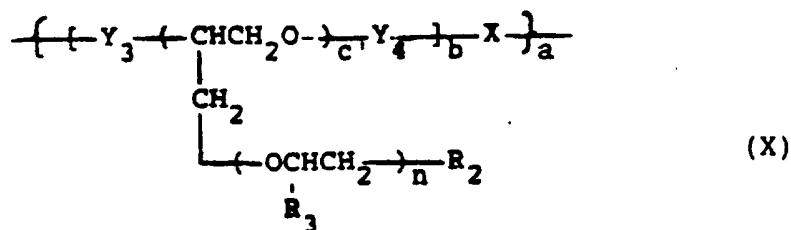
c' on diolivälituotetta kohti olevien monovalenssisten hydrofobisten ryhmien keskimääräinen lukumäärä;

n , R_2 ja R_3 ovat kuten aiemmin määriteltä; ja

Y_3 ja Y_4 ovat polyetyleeniglykoli- tai oksialkyleeni-reaktiotähteet:

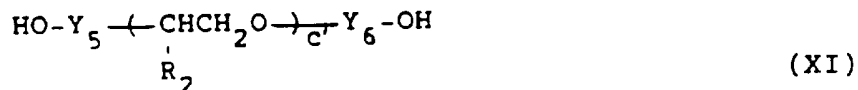
mitä seuraa

(2) diolivälituotteen saattaminen reagoimaan polyisotsyanaatin kanssa polyuretaanin valmistamiseksi, jolla on toistuva rakenne:



missä a , b , c' , n , R_2 , R_3 , X , Y_3 ja Y_4 ovat kuten aiemmin määriteltä. Toinen menetelmä käsittää:

(1) hydrofobilähtöaineen oksastuksen polyetyleeniglykoliin diolivilälituotteen valmistamiseksi, jonka kaava on:

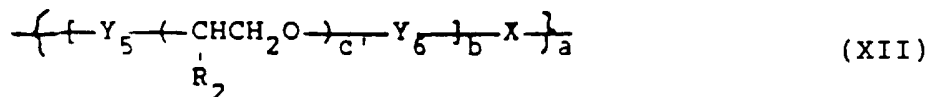


missä:

R_2 on kuten aiemmin määritelty;

c' on mainitun monovalenssisen hydrofobisen ryhmän sisältävien oksien keskimääräinen lukumäärä, ja

Y_5 ja Y_6 ovat polyetyleeniglykolin tähde; mitä seuraa
(2) diolivilälituotteen saattaminen reagoimaan polyisosyanaatin kanssa polyuretaanin valmistamiseksi, jolla on toistuva rakenne



missä $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}'$, R_2 , X , Y_5 ja Y_6 ovat kuten määritelty aiemmin.

Lämpötila polymerointireaktion aikana voi vaihdella. Sopiva alue on n. 40 °C... n. 120 °C, mieluummin n. 60 °C... n. 110 °C. Reaktiolämpötila pitäisi valita kohtuullisen nopean reaktionopeuden saavuttamiseksi samalla välttämällä ei-toivottuja sivureaktioita, kuten allofonaatin muodostumista. Kampapolymerituote voidaan erottaa reaktioväliaineesta tekniikassa vakiintuneilla menetelmillä, käsittäen haihdutuksen, tislauksen, saostuksen, suodatuksen ja muut erotusmenetelmät.

Tyypillisessä suoritussuodossa mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla, jäähdyttimellä ja typpipuhdistuksella varustettu pyöreäpohjainen reaktiokolvi ladataan polyetyleeniglykolilla, hydrofobilähtöaineella ja tolueeniliuottimella. Seoksen annetaan kiehua palautusjäähdyttämällä jäljelläolevan veden poistamiseksi atseotrooppisesti ja jäähdytetään 60 °C:een. Katalyyttiä ja polyisosyanaattia lisätään sitten kunnes reaktioseos tulee viskoosiseksi muutaman tunnin kuluttua. Tuote voidaan sitten erottaa liuottimen haihdutuksella ilmakehän olosuhteissa.

Apukeinot

Tämän keksinnön kampapolymeerien muodostumisen aikana voidaan käyttää sopivia apuaineita, käsittäen liuottimet ja katalyytit, jotka ovat hyvin tunnettuja alan ammattimiehille.

Polymerointireaktio voidaan suorittaa laimentamattomasti tai aproottisessa liuottimessa, kuten tolueenissa tai muissa hyvin tunnetuissa uretaanipolymerointiliuottimissa. Tyypilliset katalyytit käsittävät liukoiset raskasmetallikarboksylaatit, kuten fenyylimerkuriasetaatti, vismuttioktanoaatti, dibutyylitinadilauraatti, ja stanno-oktanoaatti; tertiääriset amiinit, kuten bis 2-(N,N-dimetyyliamino)etyylieetteri, trietyyliamiini ja trietyleenidiamiini; tai minkä tahansa muun happaman tai emäksisen uretaaniteknologiassa hyvin tunnetun katalyytin. Erikoisen suositeltu katalyytti on dibutyylitinadilauraatti.

Vesiliuoksessa käytettynä tämän keksinnön mukaista vesiliukoista termoplastista orgaanista polymeeriä käytetään tehollinen määrä aiheuttamaan vesiliuoksen paksuntamisen. "Tehollinen paksunnusmäärä" määritellään polymeerin määränä, joko yksinään tai yhdistettynä tunnetun tekniikan tason mukaisiin polymeeripaksunnusaineisiin, jota tarvitaan aikaansaamaan lisätyn paksuntamisen. Sellainen määrä vaihtelee tavallisesti välillä n. 0,05... n. 15 paino-%, mieluummin välillä n. 0,1... n. 5 paino-%, ja mieluummin välillä n. 0,2... n. 2 paino-% kokonaiskoostumuksesta. Sellaiset paksunnetut koostumukset ovat käyttökelpoisia sovellutusten laajalla vaihtelualueella, kuten lateksikoostumuksissa.

Esimerkit

Seuraavia esimerkkejä pidetään ainoastaan valaisevina ja niitä ei pitäisi tarkastella keksintöä rajoittavina.

Esimerkeissä käytetyt kemialliset merkinnät määritellään seuraavasti:

MerkintäSelitys C_x dioli1,2-alkaanidioli, joka sisältää x :n hiiliatomin ketjua

DBTD

dibutyyliitinadilauraattikatalyytti

HLB

hydrofiili/lipofiili-tasapaino

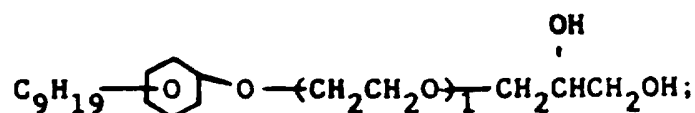
IPDI

isoforonidi-isosyanaatti

MDI

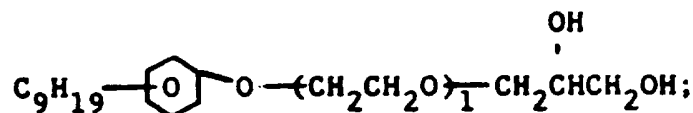
metyleenidianiliinidi-isosyanaatti

NP dioli



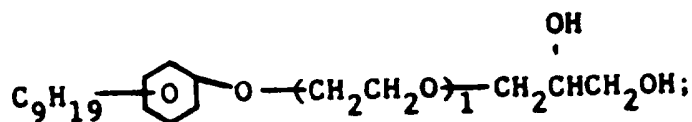
missä 1 on 0

NP-10 dioli



missä 1 on keskimäärin 10

NP-40 dioli



missä 1 on keskimäärin 40

PEG

polyetyleeniglykoli

TDI

tolueenidi-isosyanaatti

Esimerkit 1-10

Nämä esimerkit selittävät tämän keksinnön polyuretaanikampa-polymeerien valmistuksen MDI:stä orgaanisena polyisosyanaattina, PEG 8000:sta (polyetyleeniglykoli, jonka painokeskimääräinen moolimassa on 7967) ja etoksyloidusta NP-10 diolista tai NP-40 diolista hydrofobilähtöaineena tolueeniliuottimessa.

Esimerkki 1

40,0 g (0,005 moolia) PEG 8000 ja 240,0 g tolueenia kuumennetaan palautusjäähdyttämällä mahdollisesti läsnäolevan veden poistamiseksi atseotrooppisesti. Liuos jäähdytetään ja sijoitetaan asteikolla varustettuun lisäyssuppiloon. 2,5 g (0,01 moolia) MDI:tä 50 g:ssa tolueenia syötetään reaktioastiaan. Aine kuumennetaan 50 °C:een. PEG/tolueeni-liuos lisätään 2 1/2 tunnin aikana 50 °C:ssa, mitä seuraa huuhtelu 30 g:lla tolueenia ja reaktioseosta kuumennetaan suunnilleen 15 minuutin ajan. 13,0 g (0,005 moolia) NP-40 diolia lisätään reaktioseokseen 1 tunnin ajanjakson aikana. Reaktiota sekoitetaan yön yli 50 °C:sta 60 °C:een. Tolueeniliuotin stripataan pois 57,3 g tuotetta talteenottamiseksi.

Esimerkki 2

Seuraten esimerkissä 1 kuvatun kaltaista menetelmää, 80,0 g (0,01 moolia) PEG 8000 200,0 g:ssa tolueenia syötetään reaktioastiaan, joka sisältää 5,0 g (0,02 moolia) MDI:tä 60,0 g:ssa tolueenia 1 tunnin aikana. Reaktioseos pidetään yön yli 55 °C:ssa. Lisätään 40 g tolueenia ja 26,0 g (0,012 moolia) NP-10 diolia etoksyloituna painokeskimääräiseen molekyylipainoon 2151 40,0 g:ssa tolueenia, syötetään 1 tunnin aikana. Reaktio jatkuu 1 tunnin ajan, mitä seuraa yhden DBTD-katalyyttitipan lisäys, ja reaktio jatkuu loppuun.

Esimerkki 3

111,5 g (0,014 moolia) PEG 8000 ja 12,2 g (0,014 moolia) NP-10 diolia, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on 862, 210 g:ssa tolueenia kuumennetaan palautustislautuvaksi ylimääräisen veden poistamiseksi atseotrooppisesti. Seos jäähdytetään 50 °C:een ja lisätään tipoittain 5,0 g (0,02 moolia) MDI:tä 30,0 g:ssa tolueenia yhden tunnin aikana. Lisätään yksi tippa DBTD-katalyyttiä ja reaktio jatkuu yön yli 50 °C:ssa. Tolueeniliuotin haihdutetaan pois, jolloin saadaan 132,3 g tuotetta, jonka samepiste on 84,2 °C. Tuotteen 1%:n liuos liukenee veteen vähäisellä samenessella.

Esimerkki 4

115,5 g (0,014 moolia) PEG 8000 ja 230,0 g tolueenia tislataan veden poistamiseksi atseotrooppisesti, mitä seuraa jäähdytys 50 °C:een. 5,0 g (0,02 moolia) MDI:tä 33,0 g:ssa tolueenia lisätään tipoittain 45 minuutin aikana. Yhden tunnin reaktioajan kuluttua lisätään yksi tippa DBTD-katalyyttiä, ja tämän jälkeen 12,2 g (0,014 moolia) NP-10 diolia, jota on käytetty esimerkissä 3. Useiden päivien reaktion jälkeen 52 °C:ssa tolueeni haihdutetaan pois, jolloin saadaan 130,0 g tuotetta, joka antaa 1%:n vesiliuokselle lievän samenessen huoneenlämpötilassa ja jolla on samepiste 90 °C.

Esimerkki 5

Esimerkissä 4 esitetty menetelmä toistetaan käyttäen taulukossa 2 esitettyjä lähtöaineita ja määriä paitsi että kaksi tippaa DBTD-katalyyttiä käytetään 124,9 g tuotetta valmistamiseksi.

Esimerkki 6

Esimerkin 5 kokeelliset menetelmät toistetaan niille lähtöaineille ja määrille, jotka on esitetty taulukossa 2, paitsi

että esimerkin 1 NP-40 diolia käytetään NP-10 diolin sijasta 129,9 g tuotetta valmistamiseksi. Tuote on vesiliukoinen antaen lievän samenenemisen huoneenlämpötilassa 1% liuokselle, ja sen samepiste on 68 °C.

Esimerkki 7

80,0 g (0,01 moolia) PEG 8000 ja 185,0 g tolueenia kuumennetaan kaiken veden poistamiseksi atseotrooppisesti, mitä seuraa siirto asteikolla varustettuun lisäyssuppiloon. 5,0 g (0,02 moolia) MDI:tä 40,0 g:ssa tolueenia lisätään reaktioastiaan, joka on kuumennettu 50 °C:een. PEG-liuos lisätään yhden tunnin aikana 55 °C:ssa ja reaktio jatkuu 1 1/2 tunnin ajan. Tämä liuos lisätään tipoitain 1 1/2 tunnin aikana 44,0 g:aan (0,02 mooliin) NP-40 diolia, jota on käytetty esimerkissä 6, lämpötilassa 60 °...65 °C. Useiden päivien reaktion jälkeen 58 °C:ssa, tolueeni haihdutetaan pois, jolloin saadaan 138,5 g tuotetta, joka on vesiliukoinen antaen 1%:n liuokselle lievän samenenemisen huoneenlämpötilassa, ja jonka samepiste on 74 °C.

Esimerkki 8

80,0 g (0,01 moolia) PEG 8000 150,0 g:ssa tolueenia tislataan kaiken veden poistamiseksi atseotrooppisesti, mitä seuraa jäähtytys ja lisääminen asteikolla varustettuun syöttösuppiloon, sekä huuhtelu 40 g:lla tolueenia. 5,0 g (0,02 moolia) MDI 65,0 g:ssa tolueenia lisätään reaktioastiaan yhden tipan DBTD-katalyyttiä mukana. Reaktioseos kuumennetaan suunnilleen 60 °C:een ja PEG-liuos lisätään tipoitain. Yhden tunnin reaktion jälkeen seos siirretään toiseen asteikolla varustettuun syöttösuppiloon sekä huuhdellaan 40 g:lla tolueenia. 17,3 g (0,02 moolia) esimerkissä 3 käytettyä NP-10 diolia 85,0 g:ssa tolueenia tislataan kaiken veden poistamiseksi atseotrooppisesti. Dioliliuos jäädytetään 60 °C:een ja lisätään kaksi tippaa DTBD-katalyyttiä yhdessä PEG/MDI-reaktioseoksen tipoitaisen lisäämisen kanssa. Reaktio jatkuu yön yli 60 °C:ssa antaen 103,6 g tuotetta, joka on vesiliukoinen aiheuttaen 1%:n

vesiliuoksen lievän samenemisen huoneenlämpötilassa ja jonka samepiste on 60 °C.

Esimerkki 9

Seuraten esimerkissä 8 esitettyjä menetelmiä, mutta käyttäen taulukossa 2 esitettyjä lähtöaineiden määriä, tuotetaan 303,5 g tuotetta.

Esimerkki 10

5,0 g (0,02 moolia) MDI 35,0 g:ssa tolueenia lisätään reaktoriastiaan, ja tämän jälkeen 17,3 g (0,02 moolia) esimerkissä 8 käytettyä NP-10 diolia 25,0 g:ssa tolueenia lisätään tipoit-
tain 60 °C:ssa. Yhden tunnin jälkeen reaktioseos siirretään asteikolla varustettuun lisäyssuppiloon. 80,0 g (0,01 moolia) PEG 8000 217,0 g:ssa tolueenia keitetään palautusjäähdyttämällä veden poistamiseksi atseotrooppisesti, mitä seuraa jäähdytys 60 °C:een. Dioli/MDI-reaktioseos lisätään tipoit-
tain ja reaktio jatkuu yön yli 56 °C:ssa. Seos kuumennetaan 100 °C:een ja lisätään yksi tippa DTBD-katalyyttiä. Liuottimen haihdutuksen jälkeen saadaan 102,3 g tuotetta.

Taulukko 2
Esimerkit 1-10

Esimerkki	Lähtöaineet (g)			Liuotin ² (g)	Tuote	
	PEG 8000	DIOLI	MDI		(g)	Same- piste (°C)
1	40	13,0	2,5	390	57,3	ND
2	80	26	5,0	300	ND	ND
3	111,5	12,2	5,0	240	132,3	84,2°
4	111,5	12,2	5,0	297	133,0	90°
5	99,6	10,8	5,0	235	124,9	ND
6	99,6	27,5	5,0	265	129,9	68°
7	80	44	5,0	385	138,5	74°
8	80	17,3	5,0	300	103,6	60°
9	240	51,9	15,0	505	303,5	ND
10	80	17,3	5,0	277	102,3	ND

ND - ei määritetty

1 - Esimerkeissä 1, 6 ja 7 käytetään hydrofobilähtöaineena NP-40 diolia, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on 2548. Kaikkiin muihin esimerkkeihin kuuluu hydrofobilähtöaineena NP-10 dioli, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on 862, lukuunottamatta esimerkkiä 2, joka perustuu NP-10 dioliin, joka on etoksiloitu painokeskimääräiseen molekyylipainoon 2151.

2 - Käyttään 1 tippa DBTD-katalyyttia
3 - Käyttään 2 tippaa DBTD-katalyyttia

Esimerkit 11-30

Nämä esimerkit havainnollistavat reaktioita, jotka käsittävät polyisosyanaatin, polyetyleeniglykolin ja hydrofobilähtöaineiden vaihtelevien osuuksien muunnoksia erilaisen molekyylipainon, HLB:n ja molekyylirakenteen omaavien polyuretaanikampapolymeerien aikaansaamiseksi. Käyttäen niitä lähtöaineita, jotka on esitetty taulukossa 3, seuraavat menetelmät tuottavat vaihtelevan molekyylipainon, HLB:n ja molekyylirakenteen polyuretaanikampapolymeerejä, jotka perustuvat aiemmin kuvattuihin parametreihin a, b', ja c, kuten identifioitu taulukossa 3.

Kokeellinen menetelmä käsittää reaktioastian lataamisen polyetyleeniglykolilla ja hydrofobilähtöaineella tolueeniliuotissa. Seosta kuumennetaan palautusjäähdyttämällä kaiken läsnäolevan veden poistamiseksi atseotrooppisesti. Seos jäähdytetään 60 °C:een ja lisätään DTBD-katalyytti ja sen jälkeen polyisosyanaatti. Reaktioseos tulee muutaman tunnin kuluttua hyvin viskoosiseksi. Suunnilleen neljän päivän sekoittamisen jälkeen 60 °C:ssa, tolueeniliuotin haihdutetaan pois ilmakehän olosuhteissa polyuretaanikampapolymerin aikaansaamiseksi.

Taulukko 3
Esimerkit 11-30

Esimerkki	Lähtöaineet (paino-%)			b'	c'	a		Molekyyli- paino
	PEG	DIOLI	DI-ISOSYANAATTI			b+c	HLB	
11	3350(81.41)	NP-10(11.89)	TDI(6.70)	2.4	8	0.95	18.00	49.378
12	3350(66.83)	NP-10(27.68)	TDI(5.50)	2.4	8	0.95	18.29	60.154
131	8000(91.96)	NP-10(4.84)	TDI(3.19)	2.8	23	0.98	19.09	352.883
141	8000(86.23)	NP-10(9.58)	TDI(4.18)	1.8	37	0.99	18.63	284.631
15	14000(92.89)	NP-10(4.89)	TDI(2.22)	1.9	11	0.95	19.29	165.448
16	3350(89.54)	C10(3.10)	TDI(7.36)	2.4	8	0.95	18.12	44.898
17	3350(89.49)	C16(3.71)	TDI(6.79)	2.7	7	0.95	18.07	48.662
18	8000(93.77)	C18(2.74)	TDI(3.49)	2.1	8	0.94	18.87	78.204
19	3350(89.89)	NP(1.97)	MDI(8.13)	4.9	7	0.97	18.10	99.377
20	3350(89.13)	NP(3.35)	IPDI(7.52)	2.2	8	0.96	18.03	65.774
21	3350(89.03)	NP(4.21)	TDI(6.76)	2.7	7	0.95	18.07	48.914
22	1000(65.16)	NP(15.67)	TDI(19.17)	2.1	6	0.93	14.00	12.059
23	1000(78.65)	NP(5.78)	TDI(15.57)	4.6	2	0.91	16.09	11.302
24	3350(93.73)	NP(0.91)	TDI(5.36)	9.9	10	0.99	18.80	321.666
25	3350(88.60)	NP(5.18)	TDI(6.21)	2.0	2	0.81	18.04	11.940
26	8000(96.07)	NP(1.18)	TDI(2.76)	4.0	25	0.99	19.29	624.576
27	14000(96.22)	NP(1.65)	TDI(2.13)	2.2	23	0.98	19.35	400.141
28	14000(97.16)	NP(1.10)	TDI(1.75)	2.7	6	0.94	19.50	156.108
29	8000(80.00)	NP-40(17.03)	TDI(2.97)	2.1	8	0.94	15.03	91.667
30	20253(54.95)	NP(37.65)	TDI(7.40)	2.4	7	0.94	16.59	36.849

1 - perustuu PEG:hen, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on 7662.

2 - PEG sekapolymeeroitu 25%:lla polypropyleeniglykolia

3 - PEG sekapolymeeroitu 10%:lla polypropyleeniglykolia

Esimerkit 31-38

Nämä esimerkit havainnollistavat menetelmiä polyuretaanikampa-polymeerien valmistamiseksi, jotka on johdettu polyetyleeniglykoliin oksastetuista hydrofobilähtöaineista, mitä seuraa reaktio polyisosyanaatin kanssa. Esimerkit 31-33 kuvaavat oksastusmenetelmiä, kun taas esimerkit 34-38 kuvaavat polyuretaanin valmistusta.

Esimerkit 31-33

Käyttäen taulukossa 4 esitettyjä lähtöaine- ja katalyyttimääriä, PEG 14000 oksastetaan heksadekeenillä, jotta saadaan 3, 5 ja 7 paino-% heksadekyyliä olevia oksia PEG-tuotteeseen. Menetelmä käsittää PEG:n lataamisen reaktoriastiaan, mitä seuraa heksadekeenin ja di-t-butyyliperoksidikatalyytin lisäys. Reaktio jatkuu sekoittaen 5 tunnin ajan 140 °C:sta 150 °C:een.

Taulukko 4
Esimerkit 31-33

Esimerkki	Lähtöaineet (g)		Katalyytti
	PEG 14 000	Heksadekeenin (paino-%)	(g)
31	291,0	9,0 (3%)	0,6
32	285	15,0 (5%)	1,0
33	279	21 (7%)	1,4

Esimerkit 34-38

Polyuretaanit valmistetaan lataamalla 150 g PEG 14000 ja 400 g tolueenia reaktioastiaan. Astiaa kuumennetaan palautusjäähdyttämällä kaiken veden poistamiseksi atseotrooppisesti. Jäähdytyksen 60 °C:een jälkeen lisätään 0,12 g DTBD-katalyyttiä ja 1,8 g TDI:tä. Reaktioseosta sekoitetaan suunnilleen 60 °C:ssa useita päiviä. Tolueeniliuottimen haihdutus antaa tuotteen, jolla on taulukossa 5 osoitettu 2,5%-sen vesiliuoksen viskosi-

teetti. Esimerkki 38 esittää kontrolliesimerkkiä, joka on muuten identtinen esimerkkien 34-37 kanssa, mutta käyttäen oksastamatonta PEG 14000.

Taulukko 5
Esimerkit 34-38

Esimerkki	Lähtöaineet		
	PEG 14000	Hydro- fobi paino-%	2,5%:sen vesiliuoksen Brookfield-viskositeet- ti (cP)
34	31	3%	740
35	32	5%	320
36	33	7%	ND
37 ¹	33	7%	54,320
38	--	0%	17,5

ND - ei määritetty

1 - perustuu 65 g:aan 7% oksastettua PEG 14000 ja 85 g oksastamatonta PEG 14000 1,9 g:n TDI kanssa.

Esimerkit 39-41

Nämä esimerkit antavat vertailun tämän keksinnön mukaisten polyuretaanikampapolymeerien ja samanlaisten polyuretaanien välillä, jotka eivät sisällä hydrofobiaineosaa. Esimerkit 39 ja 40 koskevat vastaavasti esimerkkien 13 ja 14 mukaisia polyuretaanikampapolymeerejä. Esimerkki 41 koskee polyuretaania, joka on reaktiotuote, kun 196,09 g (0,0222 moolia) PEG 8000, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on 8844, annetaan reagoida 3,91 g:n (0,0225 moolin) TDI:tä kanssa, käyttäen 0,30 g fenyylimerkuriasetaattikatalyyttiä, yhden tunnin ajan 85 °C:ssa ja jatkua yön yli suunnilleen 70 °C:ssa.

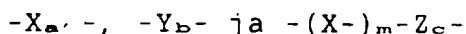
Taulukko 6
Esimerkit 39-41

<u>Esimerkki</u>	<u>Polyuretaani</u>	<u>2% Brookfield- viskositeetti</u>
39	Esimerkki 13	44
40	Esimerkki 14	184
41	Kontrolli ¹	14

1 - PEG 8000/TDI-polyuretaani, jonka laskettu painokeskimääräinen molekyylipaino on suunnilleen 670000.

Patenttivaatimukset

1. Kampapolymeeri, joka käsittää vesiliukoisen polyuretaanin, joka sisältää toistuvat yksiköt:



missä:

X on orgaanisen polyisosyanaatin tähde;

Y on polyetyleeniglykolihomopolymeerin tai -sekapolymerin tähde, jossa on enintään 50 mooliprosenttia $C_3 \dots C_8$ polyoksiaalkyleeniä, tai mainitun polyetyleeniglykolin monomeerinen ekvivalentti;

Z on hydrofobilähtöaineen tähde sisältäen monovalenssisen hydrofobisen ryhmän, joka antaa lisämoolitilavuuden vähintään n. $130 \text{ cm}^3/\text{mol}$;

b on vähintään n. 2;

c on vähintään n. 2;

m on 0 tai 1;

a' on sellainen, että $\frac{a' + mc}{b + c}$ on välillä

n. 0,50...1,25 ja riittävä antamaan polymeerimolekyyllipainon vähintään n. 10000;

t u n n e t t u siitä, että

(1) polymeerillä on vähintään yksi Z-yksikkö erotettuna kustakin polymeerin päästä vähintään yhdellä Y-yksiköllä; ja

(2) polymeerin hydrofiili/lipofiili-tasapaino on välillä 14...19,5, jolloin

(3) Z-yksiköt ovat läsnä polymeerissä yksittäisinä hydrofobeina.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että mainitulla polyisosyanaatilla on rakenne:



missä R_1 on alkyleeni, sykloalkyleeni tai aryleeni.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen polymeeri, t u n n e t t u

siitä, että mainittu polyisosyanaatti on tolueenidi-isosyanaatti, metyleenidi-aniliinidi-isosyanaatti tai isofooronidi-isosyanaatti.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että mainittu polyetyleeniglykoli on homopolymeeri, jonka molekyylipaino on jopa n. 14000.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että mainitun monovalenssisen hydrofobisen ryhmän lisämoolitilavuus on vähintään n. 190 cm³/mol.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että mainittu monovalenssinen hydrofobinen ryhmä on substituomaton tai halogeenisubstituoitu hiilivetyradikaali, jossa on vähintään 8 hiiliatomia.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että mainitulla hiilivetyradikaalilla on vähintään 12 hiiliatomia.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että mainittu hiilivetyradikaali on alkyyli tai aralkyyli, jossa on n. 14...16 hiiliatomia.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että mainittu hiilivetyradikaali on nonyylifenyylili, n-tetradekyyli tai n-heksadekyyli.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että mainitulla polyuretaanilla on päätehydroksyyli-ryhmiä.

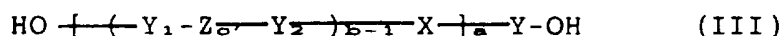
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että m on 1 ja mainitulla polyuretaanilla on kaava:



missä b' on hydrofobitähdettä kohti olevien polyetyleeniglykolitähteiden keskimääräinen lukumäärä; ja

c, X, Y ja Z ovat kuten aiemmin määritelty.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että m on 0 ja mainitulla polyuretaanilla on kaava:



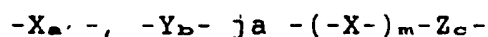
missä

a, b, X ja Z ovat kuten aiemmin määritelty

c' on toistuvaa polyetyleeniglykoliyksikköä kohti olevien monovalenssisten hydrofobisten ryhmien keskimääräinen lukumäärä; ja

Y₁ ja Y₂ ovat mainitun polyetyleeniglykolin tai monomeerisen ekvivalentin tähteet, jotka ovat reagoineet mainitun hydrofobilähtöaineen kanssa.

13. Paksuntuva vesiliuos, joka sisältää tehollisen paksuntavan määrän patenttivaatimuksen 1 mukaista kampapolymeeriä, joka käsittää vesiliukoisen polyuretaanin, joka sisältää toistuvat yksiköt:



missä:

X on orgaanisen polyisosyanaatin tähde;

Y on polyetyleeniglykolihomopolymeerin tai -sekapolymeerin tähde, jossa on enintään 50 mooliprosenttia C₃...C₈ polyoksialkyleeniä, tai mainitun polyetyleeniglykolin monomeerinen ekvivalentti;

Z on hydrofobilähtöaineen tähde sisältäen monovalenssisen hydrofobisen ryhmän, joka antaa lisämoolitilavuuden vähintään n. 130 cm³/mol;

b on vähintään n. 2;

c on vähintään n. 2;

$\underline{m}$ on 0 tai 1;

$\underline{a'}$ on sellainen, että $\frac{\underline{a'} + \underline{mc}}{\underline{b} + \underline{c}}$ on välillä

n. 0,50...1,25 ja riittävä antamaan polymeerimolekyyllipainon vähintään n. 10000;

t u n n e t t u siitä, että

(1) polymeerillä on vähintään yksi Z-yksikkö erotettuna kustakin polymeerin päästä vähintään yhdellä Y-yksiköllä; ja

(2) polymeerin hydrofiili/lipofiili-tasapaino on välillä 14...19,5, jolloin

(3) Z-yksiköt ovat läsnä polymeerissä yksittäisinä hydrofobeina.

14. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen vesiliukoista polyuretaania olevan kampapolymeerin valmistamiseksi, jossa menetelmässä

(a) $\underline{a}$ moolia orgaanista polyisosyanaattia;

(b) $\underline{b}$ moolia polyetyleeniglykolihomopolymeeriä tai -sekapolymeeriä, jossa on enintään 50 mol-% $\text{C}_3\text{...C}_8$ polyoksi-alkyleeniä, tai mainitun polyetyleeniglykolin monomeeristä ekvivalenttia; ja

(c) $\underline{c}$ moolia monovalenssisen hydrofobisen ryhmän sisältävää hydrofobilähtöainetta, joka antaa lisämoolitilavuuden vähintään n. 130 cm^3/mol , saatetaan reagoimaan keskenään, jolloin

$\underline{b}$ on vähintään n. 2;

$\underline{c}$ on vähintään n. 2; ja

$\underline{a}$ on sellainen, että $\frac{\underline{a}}{\underline{b} + \underline{c}}$ on välillä

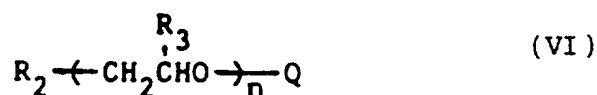
n. 0,50...1,25 ja riittävä antamaan polymeerimolekyyllipainon vähintään n. 10000; t u n n e t t u siitä, että komponentit saatetaan reagoimaan

(d) tavalla, joka on riittävä saamaan aikaan mainitun polymeerin, jolla on (1) vähintään yksi monovalenssinen hydrofobinen ryhmä, erotettuna kustakin polymeerin päästä

vähintään yhdellä mainitun polyetyleeniglykolin tähteellä, ja
 (2) hydrofiili/lipofiili-tasapaino välillä 14...19,5, jolloin
 (3) hydrofobiset ryhmät ovat läsnä yksittäisinä hydrofobeina.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että mainittu orgaaninen polyisosyanaatti, poly-
 etyleeniglykoli ja hydrofobilähtöaine reagoivat samanaikai-
 sesti.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että mainitulla hydrofobilähtöaineella on kaava:



missä

n on 0... n. 40;

R_2 on mainittu monovalenssinen hydrofobinen ryhmä;

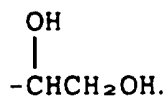
jokainen R_3 on toisista riippumatta vety tai $C_1...C_3$
 alkyyli; ja

Q on mainitun polyisosyanaatin tai polyetyleeniglyko-
 lin kanssa reaktiivinen ryhmä.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että n on 0.

18. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että Q on alkyleeniglykoliradikaali tai alkenyyli-
 radikaali.

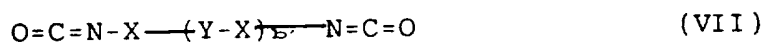
19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että Q on



20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että Q on $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

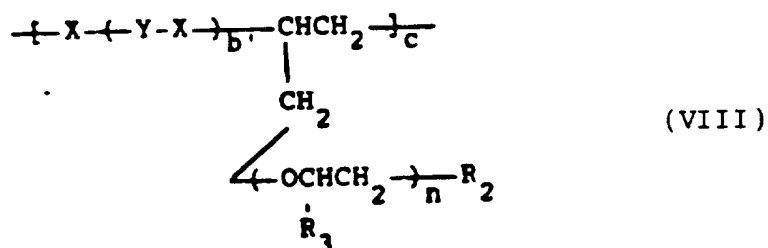
21. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että se käsittää:

(1) mainitun polyisosyanaatin molaarisen ylimäärän saattamisen reagoimaan mainitun polyetyleeniglykolin kanssa polyetyleeniglykolidi-isosyanaattivälituotteen valmistamiseksi, jonka kaava on



missä b' on molekyyliä kohti olevien polyetyleeniglykolitähhteiden keskimääräinen lukumäärä, X on mainitun polyisosyanaatin tähde ja Y on mainitun polyetyleeniglykolin tähde; mitä seuraa

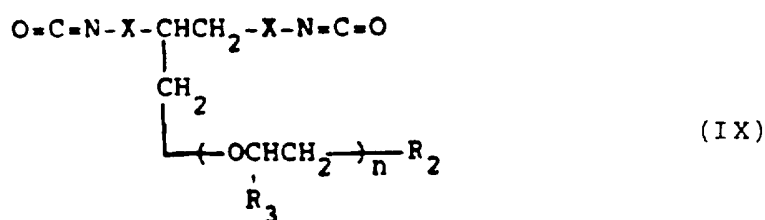
(2) mainitun polyetyleeniglykolivälituotteen saattamisen reagoimaan mainitun hydrofobilähtöaineen kanssa mainitun polyuretaanin valmistamiseksi, jonka toistuva rakenne on:



missä b' , c' , n , R_2 , R_3 , X ja Y ovat kuten aiemmin määriteltä.

22. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että se käsittää:

(1) mainitun polyisosyanaatin molaarisen ylimäärän saattamisen reagoimaan mainitun hydrofobilähtöaineen kanssa hydrofobidi-isosyanaattivälituotteen valmistamiseksi, jonka kaava on:



missä:

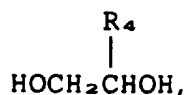
$\underline{n}$, R_2 ja R_3 ovat kuten aiemmin määriteltä; ja
 X on mainitun polyisosyanaatin tähde;

mitä seuraa

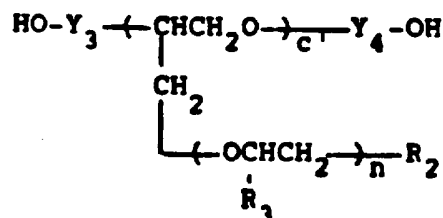
(2) mainitun hydrofobidi-isosyanaattiväli­tuotteen saattaminen reagoimaan mainitun polyetyleeniglykolin kanssa mainitun polyuretaanin valmistamiseksi, jolla on toistuva rakenne (VIII) kuten patenttivaatimuksessa 21.

23. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että se käsittää

(1) mainitun hydrofobisen lähtöaineen saattamisen reagoimaan (a) mainitun polyetyleeniglykolin tai (b) sen monomeerisen ekvivalentin kanssa, joka koostuu riittävästä mooleista vähintään yhtä seuraavan kaavan mukaista oksyalky­leeniglykolia:



missä R_4 on vety tai $\text{C}_1 \dots \text{C}_3$ alkyyli, $\underline{b}$:n moolin dioliväli­tuotetta valmistamiseksi, jonka kaava on:



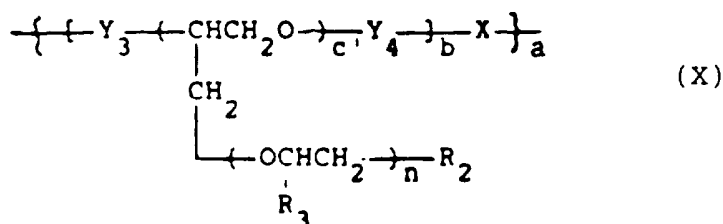
missä:

$\underline{c}'$ on dioliväli­tuotetta kohti olevien monovalenssis­ten hydrofobisten ryhmien keskimääräinen lukumäärä:

$\underline{n}$, R_2 ja R_3 ovat kuten aiemmin määriteltä; ja

Y_3 ja Y_4 ovat mainitun polyetyleeniglykolin tai oksialkyleenireaktion tähteet; mitä seuraa

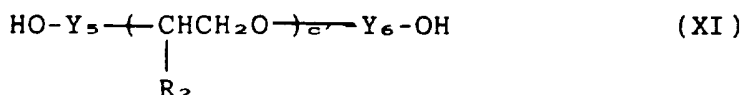
(2) mainitun diolivilituotteen saattaminen reagoimaan mainitun polyisosyanaatin kanssa mainitun polyuretaanin valmistamiseksi, jolla on toistuva rakenne



missä a , b , c' , n , R_2 , R_3 , X , Y_3 ja Y_4 ovat kuten aiemmin määritetty.

24. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että se käsittää:

(1) mainitun hydrofobilähteen oksastuksen mainittuun polyetyleeniglykoliin diolivilituotteen valmistamiseksi, jolla on kaava:



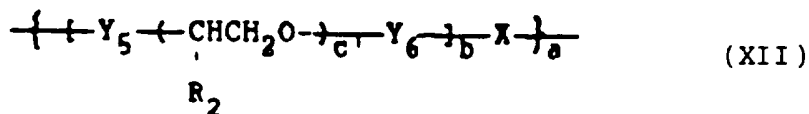
missä:

R_2 on kuten aiemmin määritetty

c' on mainitun monovalenssisen hydrofobisen ryhmän sisältävien oksien keskimääräinen lukumäärä; ja

Y_5 ja Y_6 ovat polyetyleeniglykolin tähteet; mitä seuraa

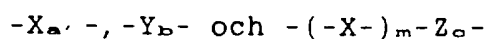
(2) mainitun diolivilituotteen saattaminen reagoimaan mainitun polyisosyanaatin kanssa mainitun polyuretaanin valmistamiseksi, jolla on toistuva rakenne



missä a , b , c' , R_2 , X , Y_5 ja Y_6 ovat kuten aiemmin määritetty.

Patentkrav

1. Kampolymer som omfattar ett vattenlösligt polyuretan, som innehåller de återkommande enheterna



där:

X är resten av ett organiskt polyisocyanat;

Y är resten av en polyetylenglykolhomopolymer eller -sampolymer med upp till 50 molprocent $C_3 - C_5$ -polyoxialkylen, eller den monomera ekvivalenten av nämnda polyetylenglykol;

Z är resten av en hydrofob reaktant som innehåller en monovalent hydrofob grupp som ger en molvolymkontribution om åtminstone ca $130 \text{ cm}^3/\text{mol}$;

$\underline{b}$ är minst ca 2;

$\underline{c}$ är minst ca 2;

$\underline{m}$ är 0 eller 1;

$\underline{a'}$ är sådan, att $(a' + mc)/(b + c)$ är ca 0,50...1,25 och tillräcklig för att ge en polymermolekylvikt om minst 10000, k ä n n e t e c k n a d av att

(1) polymeren har minst en Z-enhet separerad från vardera änden av polymeren med minst en Y-enhet; och

(2) polymerens hydrofil/lipofilbalans är 14...19,5, varvid

(3) Z-enheterna är närvarande i polymeren som enskilda hydrofober.

2. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att polyisocyanatet har strukturen:



där R_1 är alkylen, cykloalkylen eller arylen.

3. Polymer enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av att polyisocyanatet är toluendiisocyanat, metylendianilindiisocyanat eller isofofondiisocyanat.

4. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att polyetylenglykolen är en homopolymer med en molekylvikt om upp till ca 14000.

5. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den monovalenta hydrofobgruppens molvolymkontribution är minst ca 190 cm³/mol.

6. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den monovalenta hydrofobgruppen är en osubstituerad eller halogensubstituerad kolväteradikal med minst 8 kolatomer.

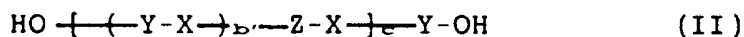
7. Polymer enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d av att kolväteradikalen har minst 12 kolatomer.

8. Polymer enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d av att kolväteradikalen är alkyl eller aralkyl med ca 14...16 kolatomer.

9. Polymer enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a d av att kolväteradikalen är nonylfenyl, n-tetradecyl eller n-hexadecyl.

10. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att polyuretanet har ändhydroxylgrupper.

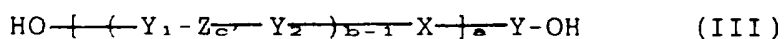
11. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att m är 1 och att polyuretanet har formeln:



där b' är medeltalet av antalet av polyetylenglykolrester per hydrofobrest; och

c, X, Y och Z betecknar samma som ovan definierats.

12. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att m är 0 och polyuretanet har formeln:



där a, b, X och Z betecknar samma som ovan definierats,
c' är medeltalet av antalet monovalenta hydrofob-
 grupper per återkommande polyetylenglykolenhet; och

Y₁ och Y₂ är rester av nämnda polyetylenglykol eller
 monomera ekvivalent, vilka bringats att reagera med nämnda
 hydrofobreaktant.

13. En förtjocknande vattenlösning, som innehåller en effektiv
 förtjockande mängd av kampolymeren enligt patentkravet 1, som
 omfattar ett vattenlösligt polyuretan, som innehåller de åter-
 kommande enheterna



där:

X är resten av ett organiskt polyisocyanat;

Y är resten av en polyetylenglykolhomopolymer eller
 -sampolymer med upp till 50 molprocent C₃ - C₅-polyoxialkylen,
 eller den monomera ekvivalenten av nämnda polyetylenglykol;

Z är resten av en hydrofob reaktant som innehåller
 en monovalent hydrofob grupp som ger en molvolymkontribution
 om åtminstone ca 130 cm³/mol;

b är minst ca 2;

c är minst ca 2;

m är 0 eller 1;

a' är sådan, att (a' + mc)/(b + c) är ca 0,50...1,25 och
 tillräcklig för att ge en molekylvikt om minst 10000,

k ä n n e t e c k n a d av att

(1) polymeren har minst en Z-enhet separerad från
 vardera änden av polymeren med minst en Y-enhet; och

(2) polymerens hydrofil/lipofilbalans är 14...19,5,
 varvid

(3) Z-enheterna är närvarande i polymeren som en-
 skilda hydrofober.

14. Förfarande för framställning av en kampolymer enligt
 patentkravet 1 som är ett vattenlösligt polyuretan, i vilket

förfarande, man bringar

(a) a mol av ett organiskt polyisocyanat;
 (b) b mol av en polyetylenglykolhomopolymer eller
 -sampolymer med upp till 50 molprocent C₃ - C₅-polyoxialkylen,
 eller den monomera ekvivalenten av nämnda polyetylenglykol;
 och

(c) c mol av en hydrofob reaktant som innehåller en
 monovalent hydrofob grupp och som ger en molvolymkontribution
 om åtminstone ca 130 cm³/mol, att reagera med varandra, varvid

b är minst ca 2;

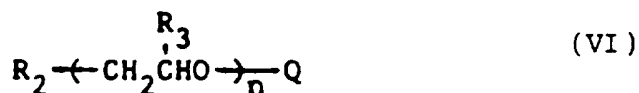
c är minst ca 2;

a är sådan, att $a/(b+c)$ är ca 0,50...1,25 och till-
 räcklig för att ge en molekylvikt om minst 10000; k ä n n e -
 t e c n a t av att komponenterna bringas att reagera

(d) på ett sätt, som är tillräckligt för att produ-
 cera nämnda polymer med (1) minst en monovalent hydrofob grupp
 separerad från vardera änden av polymeren med minst en poly-
 etylenglykolrest och (2) en hydrofil/lipofilbalans om
 14...19,5, varvid (3) hydrofobgrupperna är närvarande som
 enskilda hydrofober.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k -
 n a t av att det organiska polyisocyanatet, polyetylenglykolen
 och den hydrofoba reaktanten bringas att reagera samtidigt.

16. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k -
 n a t av att den hydrofoba reaktanten har formeln



där

n är mellan 0 och ca 40;

R₂ är den monovalenta hydrofoba gruppen;

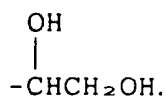
varje R₃ är individuellt väte eller C₁₋₃-alkyl; och

Q är en funktionell grupp som är reaktiv med poly-
 isocyanatet eller polyetylenglykolen.

17. Förfarande enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k -
n a t av att n är 0.

18. Förfarande enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k -
n a t av att Q är en alkylenglykolradikal eller alkenylradi-
kal.

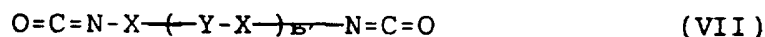
19. Förfarande enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k -
n a t av att Q är



20. Förfarande enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k -
n a t av att Q är $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

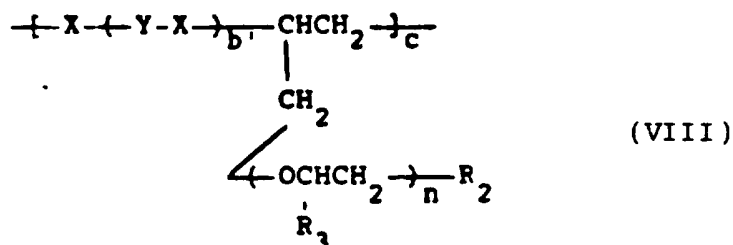
21. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k -
n a t av att man

(1) bringar ett molöverskott av polyisocyanatet att
reagera med polyetylglykolen för att bilda en polyetylen-
glykol-diisocyanat-mellanprodukt med formeln



där b' är medeltalet av antalet polyetylglykolrester per
molekyl, X är polyisocyanatresten och Y är polyetylglykol-
resten; varefter man

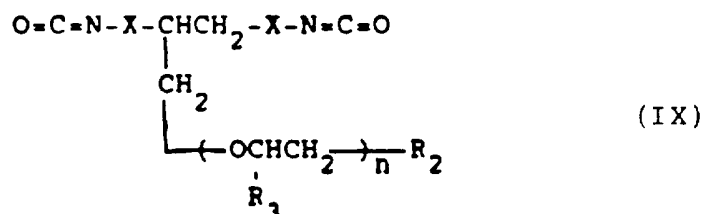
(2) bringar polyetylglykolmellanprodukten att
reagera med den nämnda hydrofobreaktanten för att producera
polyuretanet med den återkommande strukturen



där b' , c' , n , R_2 , R_3 , X och Y betecknar samma som ovan de-
finierats.

22. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k -
n a t av att man

(1) bringar ett mol överskott av polyisocyanatet att reagera med den hydrofoba reaktanten för att bilda en hydrofob-diisocyanat-mellanprodukt med formeln:

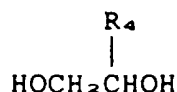


där $\underline{n}$, R_2 och R_3 betecknar samma som ovan definierats; och X är polyisocyanatresten; varefter man

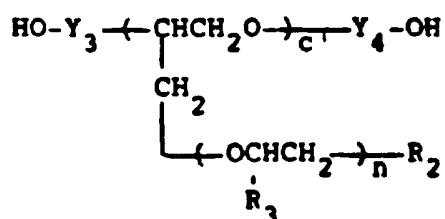
(2) bringar hydrofob-diisocyanatmellanprodukten att reagera med polyetylenglykolen för att producera polyuretanet med den återkommande strukturen (VIII) som definierats i patentkravet 21.

23. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k -
n a t av att man

(1) bringar den hydrofoba reaktanten att reagera med (a) polyetylenglykolen eller (b) dess monomera ekvivalent som omfattar tillräckligt många mol av minst en oxialkylenglykol med formeln:



där R_4 är väte eller C_{1-3} -alkyl för att bilda $\underline{b}$ mol av en diolmellanprodukt med formeln:



där

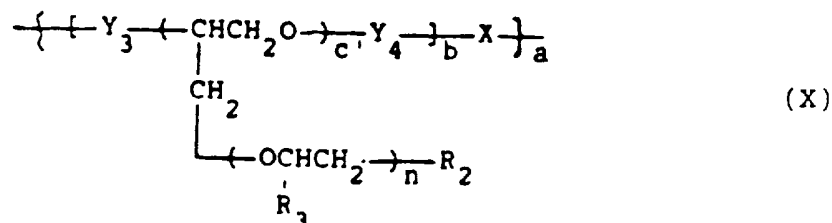
$\underline{c'}$ är medeltalet av antalet monovalenta hydrofob-grupper per diolmellanprodukt;

$\underline{n}$, R_2 och R_3 betecknar samma som ovan definierats;

och

Y_3 och Y_4 är rester av nämnda polyetylenglykol- eller oxialkylenreaktion; varefter man

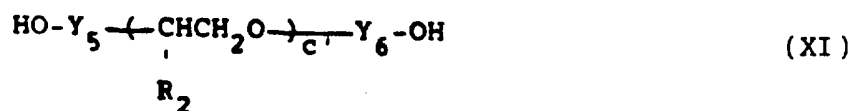
(2) bringar diolmellanprodukten att reagera med polyisocyanatet för att producera polyuretanet med den återkommande strukturen



där a , b , c' , n , R_2 , R_3 , X , Y_3 och Y_4 betecknar samma som ovan definierats.

24. Förfarande enligt patentkravet 20, k ä n n e t e c k - n a t av att man

(1) ympar den hydrofoba reaktanten på polyetylenglykolen för att bilda en diolmellanprodukt med formeln



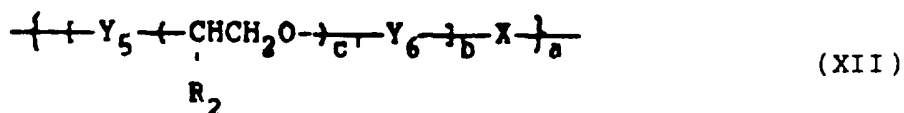
där

R_2 betecknar samma som ovan definierats;

c' är medeltalet av antalet ympningar som innehåller den monovalenta hydrofobgruppen; och

Y_5 och Y_6 är rester an polyetylenglykolen; varefter man

(2) bringar diolmellanprodukten att reagera med polyisocyanatet för att producera polyuretanet med den återkommande strukturen



där a , b , c' , R_2 , X , Y_5 och Y_6 betecknar samma som ovan definierats.