



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

234027

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 18/10

(22) Přihlášeno 29 06 81
(21) (PV 4946-81)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 30 06 80
(80 14515) Francie

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 09 86

(72) Autor vynálezu GROUILLER HERVE, CHENOVE (Francie)
(73) Majitel patentu LABORATOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE (L.H.D.), PARIŽ
(Francie)

(54) Způsob přípravy polymeru s trojrozměrnou strukturou typu zesíťovaného polyurethanu

1

Vynález se týká způsobu přípravy polymeru s trojrozměrnou strukturou typu zesíťovaného polyurethanu. Polymer získatelný tímto způsobem, který je novým průmyslovým produktem, se dá použít jakožto nadouvadlo, zejména v terapii, obzvláště jako anorexigenní prostředek, prostředek pro snížení hladiny lipidů, prostředek pro snížení hladiny cholesterolu a prostředek blokující žlučové kyseliny.

Je známo, že již bylo v minulosti navrženo použití makromolekulárních látek s trojrozměrnou strukturou, majících výraznou bobtnací schopnost, jakožto iontoměničů, molekulárních sít, prostředků snižujících hladinu cholesterolu a lipidů a/nebo prostředků blokujících žlučové kyseliny, jak je popsáno ve francouzských patentových spisech č. 1 363 978 a 1 473 582 a ve francouzské přihlášce vynálezu č. 72-19931 zveřejněné pod č. 2 140 203, jakož i ve francouzské přihlášce vynálezu č. 72-19932, zveřejněné pod č. 2 140 204. Zejména uvedené francouzské přihlášky vynálezu se týkají produktů, které jsou nerozpustné ve vodě a v organických rozpouštědlech, ale které ve vodě a v uvedených organických rozpouštědlech zbobtnají do zgelovatělého stavu, přičemž se tyto nadouvatelné produkty získají polykondenzací polyamidu, hexamethylendiaminu nebo xylylendiaminu s bifunkční sloučeninou, zejména typu epichlorhydrinu nebo 1,3-glyceroldiglycidetheru.

Cílem vynálezu je odlišné technické řešení problému získání makromolekulární látky s trojrozměrnou strukturou, která by byla schopná zbobtnání v přítomnosti vody a dalších rozpouštědel. Kromě toho by mělo toto technické řešení vykazovat oproti známému stavu techniky a zejména vůči obsahu obou výše uvedených francouzských patentových publikací vyšší účinek, spočívající zejména ve vyšší bobtnatelnosti připravených produktů.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy polymerů s trojrozměrnou strukturou typu zesíťovaného polyurethanu, majícího dobrou bobtnatelnost, jehož podstata spočívá v tom, že se

1) uvede v reakci

- a) polyolether, zvolený z množiny zahrnující oxyalkylenové polyoly /I/ a jejich směsi, získaný kondenzací polyolu /II/ obsahujícího 2 až 6 skupin OH a s výhodou 3 až 6 skupin OH, s alkyleneoxydem /III/ v množství 1 až 20 molů sloučeniny /III/ na volnou skupinu OH sloučeniny /II/, s
- b) polyisokyanátem /IV/ obsahujícím alespoň 2 volné skupiny NCO v molekule, přičemž se reakce provádí s takovým vzájemným množstvím polyoletheru a polyisokyanátu /IV/, že hmotnostní poměr volných skupin NCO pocházejících ze sloučeniny /IV/ k volným skupinám OH pocházejícím ze sloučeniny I je mezi 1 : 3 a 3 : 4, s výhodou mezi 1 : 2 a 2 : 3, za vzniku polyurethanpolyolu /V/ majícího volné skupiny OH,

2) načež se uvede v reakci takto získaný polyurethanpolyol /V/ s epichlorhydrinem /VI/ a polyaminem /VII/ nebo směsí polyaminů, přičemž počet volných skupin OH sloučeniny /V/ k počtu epoxydových skupin epichlorhydrinu je v poměru mezi 1 : 1 a 1 : 50 a počet volných skupin OH sloučeniny /V/ k počtu aminoskupin NH_2 sloučeniny /VII/ je v poměru mezi 1 : 1 a 1 : 50.

Jakožto příklady vhodných polyoletherů lze uvést polyolethery, které se získají reakcí polyolu, jakým je například sorbitol, dulcitol, pentaerythritol, alkylenglykoly, zejména ethylenglykol a propylenglykol, a obecně trioly, tetraoly, pentoly, hexoly, stejně jako jejich směsi, s alkyleneoxydem (dále zkratka OA), zejména ethyleneoxydem a propyleneoxydem, v množství 1 až 20 skupin OA na jednu volnou skupinu polyolu II.

Jakožto příklady vhodných polyisokyanátů /IV/ lze zejména uvést látky obsahující alespoň 2 volné skupiny NCO, jejich směsi a jejich předpolymery s polyoly, přičemž uvedené předpolymery obsahují alespoň dvě volné skupiny NCO v molekule. Z použitelných polyisokyanátů jsou nejvhodnějšími 2,4-toluendiisokyanát, 2,6-toluendiisokyanát, difenylmethyldiisokyanát, přičemž výhodnými polyisokyanáty jsou 2,4-toluendiisokyanát a toluendiisokyanát, které jsou komerčně dostupné a obsahují 80 % hmot. 2,4-isomeru a 20 % hmot. 2,6-isomeru.

Reakce stupně 1) je provádí při teplotě mezi 20 a 150 °C, s výhodou při teplotě mezi 100 až 140 °C, po dobu alespoň jedné hodiny, s výhodou po dobu 2 až 3 hodin, pod atmosférou dusíku. Použitá množství sloučeniny /I/ a sloučeniny /IV/ ve stupni 1) jsou s výhodou taková, že poměr $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$, kde $[\text{NCO}]$ znamená celkový počet volných skupin NCO, pocházejících ze sloučeniny /IV/ a $[\text{OH}]$ znamená celkový počet volných skupin OH pocházejících ze sloučeniny /I/, je mezi 1 : 3 a 3 : 4, obzvláště s výhodou mezi 1 : 2 a 2 : 3.

V následujícím textu budou sloučeniny /V/ získané při výše uvedeném poměru 1 : 3 nebo 3 : 4 označeny jako polyurethanpolyol 1 : 3 resp. polyurethanpolyol 3 : 4.

Po ukončení stupně 1) a před započítím stupně 2) se provede nabobtnání polyurethanpolyolu /V/ rozpouštědlem zvoleným zejména ze skupiny zahrnující vodu a klasická organická rozpouštědla, jakými jsou například aceton, tetrahydrofuran, dimethylformamid, halogenovaná rozpouštědla, zejména dichlorethan, chloroform, tetrachlormethan a jejich směsi. S výhodou se použije dichlorethan, dimethylformamid nebo voda, přičemž nejvýhodněji se použije dimethylformamid.

Nabobtnání se provede do té míry, že polyurethanpolyol /V/ nabude 2- až 20násobku, s výhodou 5- až 10násobku, svého původního objemu. Nabobtnání se provádí za míchání. Potom, co se bobtnáním dosáhlo požadovaného objemu, nabobtnalý polyurethanpolyol se rozele na co možná nejmenší částičky, načež se vysuší k eliminaci rozpouštědla, kterým bylo provedeno bobtnání.

Aniž by se vybočilo z rámce vynálezu, může být epichlorhydrin, který je výhodnou sloučeninou stupně 2, nahrazen ekvivalentní sloučeninou, jakou je například epibromhydrin, halogenhydriny a obecně bifunkční sloučeniny, popsané ve výše uvedených francouzských patentových publikacích.

Jakožto příklady polyamidů /VII/ použitelných ve stupni 2) lze zejména uvést alifatické diaminy, aromatické diaminy a aralkyldiaminy, zejména hexamethyldiamin, fenylendiamin a xylylendiamin, přičemž výhodným diaminem je hexamethyldiamin. Amin skupiny $-NH_2$ sloučeniny /VII/ mohou být případně kvarternizovány na skupiny $-NH_3^+$.

Ve stupni 2) se uvede do reakce buď epichlorhydrin před polyaminem, nebo polyamin před epichlorhydrinem a/nebo obě tyto sloučeniny současně s polyurethanpolyolem /V/. Z praktického hlediska se přednostně používá epichlorhydrinu před polyaminem.

Reakce stupně 2) se provádí při teplotě mezi 20 a 100 °C (výhodně mezi 40 a 80 °C, obzvláště s výhodou mezi 60 a 70 °C) po dobu 2 minut až 2 hodin a za míchání až do okamžiku, kdy reakční směs zgelovává, načež se reakční směs dále zahřívá (míchání již není nutné) na teplotu 60 až 70 °C po dobu 4 až 8 hodin až do okamžiku, kdy sloučeniny /VI/ a /VII/ již nejsou přítomné v reakční směsi.

Stupeň 2) se provádí v přítomnosti rozpouštědla zvoleného ze skupiny zahrnující vodu, klasická organická rozpouštědla, jakými jsou například aceton, dimethylformamid, tetrahydrofuran, halogenová rozpouštědla, zejména dichlorethan, chloroform a tetrachlormethan, a jejich směsi. Výhodnými rozpouštědly jsou dichlorethan a voda.

Takto získaný produkt se odsaje a vysuší při teplotě 40 až 80 °C (s výhodou při teplotě 50 °C) po dobu 24 až 72 hodin (výhodně po dobu 48 hodin). Sušení může být provedeno za vakua nebo za atmosférického tlaku.

Pokusy s absorpcí vody byly provedeny na experimentálním zařízení, které umožňuje rychle změřit absorpci vody v závislosti na čase. Toto zařízení je schematicky zobrazeno na připojeném obrázku 1. Zařízení sestává z filtračního kelímku 1 (skleněný filtrační kelímek s fritou č. 3), který má průměr 2 rovný 20 mm a který je umístěn v nádrži 3 naplněné destilovanou vodou 4, přičemž horní povrch skleněné frity 2 je umístěn 1 cm pod hladinou 6 destilované vody. Za těchto podmínek je filtrační kelímek vystaven odspoda tlaku vody 100 Pa, což je dostatečný tlak k vyvolání prosakování vody skrze skleněnou fritu. 0,5 g testovaného práškového polymeru se umístí na horní povrch skleněné frity 2. Potom se měří množství absorbované vody zvážením celého kelímku (kelímek, polymer a absorbovaná voda) každých 10 sekund.

Obrázek 2 ukazuje výsledky získané touto technikou pro produkty z příkladů 9 a 10, pro produkt ze srovnávacího příkladu A a pro referenční produkt B, který je obchodně dostupným nadouvadlem, prodáváným pod označením Debrisan.

Na obr. 2 je hmotnost absorbované vody vyjádřena ve vztahu k hmotnosti polymeru vynesená v závislosti na čase v sekundách. Původní hmotnost je označena symbolem p. Její násobky jsou vyneseny na ose y. Čas je vynesen na ose x v sekundách.

V následujícím textu bude pro zjednodušení pro maximální hmotnost absorbované vody, vztaženou k hmotnosti polymeru, použito výrazu "hydrofilita".

Stanovení plasmofility se provádí rovněž technikou, která byla popsána výše pro stanovení hydrofility.

Polymer získaný způsobem podle vynálezu má hydrofilitu 1 500 až 4 000 % hmotnostních (absorbuje 15- až 40násobek své hmotnosti vody) a plasmofilitu 1 200 až 2 500 % hmotnostních (absorbuje 12- až 25násobek své hmotnosti plasmu), zatímco produkty ze srovnávacích příkladů mají hydrofilitu 1 100 % hmotnostních (produkt A) a 500 % hmotnostních (produkt A bis) a referenční produkt B má hydrofilitu 400 až 600 % hmotnostních (průměrně 500 %). Tyto hodnoty byly stanoveny výše popsanou technikou.

Polymer podle vynálezu je stabilní vůči účinku tepla. Nerozkládá se ani při teplotě až 200 °C nebo více.

Zejména se nerozkládá při vystavení teplotě 150 °C po dobu 1 hodiny. Lze ho sterilizovat teplem, ultrafialovým zářením a parou ethylenoxidu.

Polymer podle vynálezu může mít formu gelu, prášku, kuliček nebo krystalů.

Polymer podle vynálezu, který byl rozemlet ve vodě poskytuje gel, který má tixotropní vlastnosti. V této formě může být použit jako kožní hydratační činidlo. Uvedený gel může být rovněž použit v tenké vrstvě jako podklad pro líčidla a prostředek proti odstraňování vrásek. Gel může být rovněž použit v obvazech, zejména v případech zánětlivých otoků, nebo když se chce například snížit lokální tělesná teplota (například ovázáním obvazu, obsahujícího uvedený gel, okolo lýtek).

Polymer ve formě prášku, kuliček nebo krystalů může být použit přímo na rány, může být podáván perorálně (činidlo blokuje žlučové kyseliny nebo/a anarexigenní prostředek) anebo může být použit jakožto iontoměnič.

Nejllepší forma provedení způsobu podle vynálezu je popsána v následujícím textu.

Ve stupni 1) se kondenzuje polyolether /I/, který se předběžně suší při teplotě 120 °C za vakua po dobu 3 hodin a který má molekulovou hmotnost ekvivalentní 100 až 160 a hydroxylové číslo 475 až 505 mg KOH/g, s polyisokyanátem /IV/, s výhodou s 2,4-toluendiisokyanátem nebo komerčně dostupným toluendiisokyanátem obsahujícím 80 % hmotnostních 2,4-isomeru a 20 % hmotnostních 2,6-isomeru, při teplotě 100 až 140 °C po dobu 2 až 3 hodin pod atmosférou dusíku v přítomnosti přebytku volných skupin OH pocházejících ze sloučeniny /I/ vzhledem k volným skupinám NCO pocházejícím ze sloučeniny /IV/, v množství 1 skupiny NCO na 3 skupiny OH k získání polyurethanpolyolu 1 : 3 a 3 skupiny NCO na 4 skupiny OH k získání polyurethanpolyolu 3 : 4. Z polyurethanpolyolů 1 : 3 až 3 : 4 jsou nejzajímavější polyurethanpolyoly 1 : 2 - 2 : 3.

Takto získaný polyurethanpolyol /V/ se potom zbobtná dimethylformamidem do té míry, že polymer nabude 2-až 20násobek, s výhodou 5- až 10násobek svého původního objemu. Po nabobtnání se polyurethanpolyol rozele a vysuší při teplotě 50 °C k eliminaci dimethylformamidu.

Ve stupni 2) se uvede v reakci v rozpouštědle zvoleném ze skupiny zahrnujícím vodu a dichlorethan 1 až 20 dílů hmotnostních polyurethanpolyolu /V/ s 30 až 60 díly hmotnostními epichlorhydrinu a 40 až 100 díly hmotnostními polyaminu, s výhodou hexamethylendiaminu, při teplotě 60 až 70 °C za míchání po dobu 20 až 60 minut až do okamžiku, kdy reakční směs zhoustne. Výhodný hmotnostní poměr polyurethanpolyolu, epichlorhydrinu a hexamethylendiaminu je 1 : 3 : 6 až 1 : 6,6 : 10. Reakční směs se po zhoustnutí zahřívá při teplotě 60 až 70 °C po dobu 4 až 8 hodin, přičemž již není nezbytné reakční směs míchat. Polyamin se použije buď ve formě volné báze nebo ve formě hydrochloridu, zejména získaného převedením volné báze na sůl, působením 10 N kyseliny chlorovodíkové až k dosažení hodnoty pH 1 až 3. Získaný polymer se izoluje odsáním kapaliny a vysušením v sušárně při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin. Výtěžek činí 60 až 80 %.

Produkt získaný podle nejlepší formy provedení způsobu podle vynálezu z polyurethanpolyolu 1 : 2 nebo 2 : 3, toluendiisokyanátu a hexamethylendiaminu, který má označení HP 102, je krystalickou látkou, tající při teplotě asi 240 °C a mající hustotu 1,1 g/cm³. Tato látka může být po upotřebení regenerována odstředěním a vysušením v sušárně výše uvedeným způsobem a potom sterilizací.

Ze srovnání NMR-spekter (rozpuštědlem je dimethylsulfoxid) a infračervených spekter (pastilka získaná důkladným smíšením studovaného polymeru s bromidem draselným a následným slisováním) produktu HP 102 a referenčního produktu B vyplývá několik strukturních diferencí. Charakteristické píky jsou uvedeny v následující tabulce I. Infračervené spektrum produktu HP 102 je zobrazeno na obrázku 3 (propustnost v procentech je zde uvedena v závislosti na kmitočtu v cm⁻¹).

T a b u l k a I

Produkt	NMR-spektrum	Infračervené spektrum	Poznámky
HP 102	8-10 ppm	800 cm ⁻¹	aromatický kruh
	≈ 3 ppm	3 000-3 200 cm ⁻¹	vazba OH
		1 200-1 250 cm ⁻¹	vazba C-O (epoxid) nepřítomnost vazby C=O
B			nepřítomnost aromatického kruhu při 8-10 ppm a 800 cm ⁻¹
	3,5 ppm		{ další rozdíly s produktem HP 102
	4,3 ppm		
	0,6-1 ppm		

Vynález bude v následující části popisu objasněn formou příkladů provedení, přičemž uvedené příklady mají pouze ilustrativní charakter a vlastní rozsah vynálezu, daný definicí předmětu vynálezu, nikterak neomezuje.

P ř í k l a d 1

1) 100 g polyolpolyetheru se suší při teplotě 120 °C po dobu 3 hodin (uvedený polyolpolyether má molekulovou hmotnost ekvivalentní 100 až 160 a hydroxylové číslo 475 až 505 mg KOH/g a rezultuje z reakce zahrnující kondenzaci sorbitolu s propylenoxidem), načež se usušený polyolether uvede v reakci se 40 g toluendiisokyanátu (směs 80 % hmot. 2,4-isomeru a 20 % hmot. 2,6-isomeru) při teplotě 100 až 140 °C po dobu 1 až 3 hodin.

Získá se 130 g polyurethanpolyolu 1 : 2 v pevném stavu, který se nechá stát po dobu 12 hodin při teplotě 15 až 25 °C. Tento polyurethan se potom nabobtná působením dimethylformamidu až do té míry, že nabude 10násobek svého původního objemu, načež se rozemele na co možná nejmenší částice. Tyto částice se vysuší, promyjí vodou, zfiltrují, rozmíchají s dostatečným objemem alkoholu (CH₃OH nebo C₂H₅OH), znovu zfiltrují, rozmíchají s vodou a potom vodou promývají tak dlouho až se dosáhne eliminace alkoholu a rozpuštědla, použitého k nabobtnání (dimethylformamid).

2) Takto zpracovaný polyurethan (50 g) se potom uvede v reakci ve vodě a při teplotě 70 °C s 200 g epichlorhydrinu a potom s 300 g hexamethylendiaminu, přičemž doba zhoustnutí reakční směsi činí 20 minut, načež se reakční směs po zhoustnutí zahřívá na teplotu 70 °C ještě po dobu 4 hodin. Získá se konsistentní gel, který za míchání vykristalizuje v nabobtnalém stavu. Produkt se odstředí a potom vysuší při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin v sušárně za atmosférického tlaku.

Absorbovatelnost (průměrná):

vody: 2 800 % (absorbuje 28násobek své hmotnosti)

plasmy: 1 800 % (absorbuje 18násobek své hmotnosti)

Hustota: 1,1 g/cm³

Teplota tání: 240 °C

Výtěžek: 60 %.

P ř í k l a d 2

50 g polyurethanpolyolu 1 : 2, získaného ve stupni 1 příkladu 1 se nechá nabobtnat v minimálním množství destilované vody, načež se přidá 300 g hexamethylendiaminu rozpuštěného ve 200 ml destilované vody. Získaná směs se míchá při teplotě 70 °C, načež se po 10 minutách přidá 200 g epichlorhydrinu. Zhoustnutí reakční směsi proběhne po jedné hodině, načež se zastaví míchání a reakční směs se zahřívá ještě 4 hodiny. Potom se přidá 10 N kyselina chlorovodíková až k dosažení hodnoty pH 2-3. Produkt se potom promyje vodou, získaný gel zglomeruje a částice lnou slabě jedna k druhé. Produkt se potom rozmíchá s 96%-ním ethanolem, odstředí a vysuší v sušárně při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin za atmosférického tlaku.

Výtěžek: 60 %

Hydrofilita: 18-až 24násobek své hmotnosti (20násobek v průměru).

P ř í k l a d 3

V reaktoru vybaveném míchadlem se smísí 50 g polyurethanpolyolu 1 : 2, připraveného podle stupně 1) příkladu 1, a 100 ml dichlorethanu, načež se k rezultující směsi přidá 300 g hexamethylendiaminu a po kapkách se zavede během 20 minut a při teplotě 70 °C 200 g epichlorhydrinu; reakční směs zhoustne a v míchání se pokračuje po dobu 8 hodin. Reakční směs se potom okyslí 10 N kyselinou chlorovodíkovou až k dosažení hodnoty pH 1. Produkt se promyje destilovanou vodou k dosažení hodnoty pH 7. Po rozmíchání s ethanolem a zfiltrování se izolovaný produkt vysuší v sušárně při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Výtěžek: 80 %

Hydrofilita: 26- až 32násobek své hmotnosti (v průměru 28násobek) .

P ř í k l a d 4

V reakční nádobce opatřené míchadlem se smísí 50 g polyurethanpolyolu 1 : 2, připraveného podle stupně 1) příkladu 1, s minimálním množstvím destilované vody, načež se přidá 150 g epichlorhydrinu. Potom se přidá 300 g hexamethylendiaminu za míchání a při teplotě 70 °C. Ke zhoustnutí reakční hmoty dojde po 20 minutách.

V reakci se pokračuje po dobu 4 hodin. Reakční směs se potom okyslí 10 N kyselinou chlorovodíkovou k dosažení hodnoty pH 1. Produkt se potom promyje vodou k dosažení hodnoty pH 7. Po rozmíchání s ethanolem a zfiltrování se produkt vysuší při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Výtěžek: 60 %

Hydrofilita: 18-až 24násobek své hmotnosti (v průměru 20násobek).

P ř í k l a d 5

1) Při teplotě 100 až 140 °C po dobu 2 hodin za míchání a pod atmosférou dusíku se kondenzuje 100 g polyoletheru (předběžně vysušeného při teplotě 120 °C za vakua po dobu 3 hodin, majícího molekulovou hmotnost (průměrnou) 702 a hydroxylové číslo 475 až 505 mg KOH/g a připraveného ze sorbitolu a propylenoxidu a obchodně dostupného pod označením Ugipol 3540) s 37 g toluendiisokyanátu (majícího molekulovou hmotnost 174 a dostupného pod označením Lilene T 80). Takto získaný polyurethanpolyol 1 : 2 se potom nabobtná působením dimethylformamidu až do té míry, kdy nabude 10násobek svého původního objemu, načež se rozemele, promyje vodou, rozmíchá v minimálním objemu ethanolu, zfiltruje, rozmíchá s vodou zfiltruje a nakonec promyje vodou.

2) 30 g takto získaného polyurethanpolyolu 1 : 2 se uvede v reakci s 200 g epichlorhydrinu a 300 g hexamethylendiaminu, přičemž se posledně uvedená složka zavede do reakční směsi tvořené ostatními složkami po kapkách. Reakce se provádí při teplotě 70 °C po dobu 40 minut za míchání až do okamžiku, kdy reakční směs zhoustne, načež se reakční směs ještě míchá při teplotě 70 °C po dobu 4 hodin. Potom se k reakční směsi přidá 10 N kyselina chlorovodíková až k dosažení hodnoty pH 7, načež se reakční směs odstředí a produkt se vysuší při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin za atmosférického tlaku.

Výtěžek: 80 %

Hydrofilita: 26- až 32násobek své hmotnosti (v průměru 28násobek).

Teplota tání: 240 °C

Infračervené spektrum: viz obrázek 3.

P ř í k l a d 5b

Postupuje se stejně jako v příkladu 5 s výjimkou, že se vzájemná množství polyurethanpolyolu 1 : 2, epichlorhydrinu a hexamethylendiaminu, která v daném případě činí 1 : 6,6 : 10 hmotnostních dílů, nahradí množstvími 1 : 6,6 : 9 hmotnostních dílů, přičemž se získá stejný polymer ve výtěžku 80 %.

Následující příklad 6 uvádí získání polymeru podle vynálezu z malého množství polyurethanpolyolu vzhledem k množství epichlorhydrinu a hexamethylendiaminu.

P ř í k l a d 6

5 g polyurethanpolyolu 1 : 2, připraveného podle stupně 1) příkladu 5, a 180 g epichlorhydrinu se rozpustí v 800 ml destilované vody za míchání a při teplotě 70 °C. Po 10 minutách se přidá 22 g hexamethylendiaminu v 50 ml vody. Po 40 minutách reakční směs zhoustne; tato reakční směs se potom ještě zahřívá při teplotě 70 °C po dobu 4 hodin. Okyselení na hodnotu pH 1 se provede 10 N kyselinou chlorovodíkovou. Produkt se dvakrát dekantuje ve vodě a potom rozmíchá v ethanolu, načež se vysuší při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin v sušárně za atmosférického tlaku.

Výtěžek: 60 %

Hydrofilita: 16- až 18násobek své hmotnosti (v průměru 17násobek)

Následující příklad 7 uvádí získání polymeru podle vynálezu z významného množství polyurethanpolyolu vzhledem k množství epichlorhydrinu a hexamethylendiaminu.

P ř í k l a d 7

V reaktoru vybaveném míchadlem se smísí 100 g polyurethanpolyolu 1 : 2, připraveného podle stupně 1 příkladu 5, v minimálním množství destilované vody se 180 g epichlorhydrinu, načež se ke vzniklé směsi přidá 270 g hexamethylendiaminu v 500 ml vody. Reakční směs se míchá při teplotě 70 °C po dobu 1 hodiny až zhoustne. Reakční směs se potom zahřívá ještě 4 hodiny při teplotě 70 °C, načež se přidá 10 ml 10 N kyseliny chlorovodíkové. Produkt se dvakrát dekantuje s vodou, načež se rozmíchá v ethanolu, zfiltruje a vysuší při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Výtěžek: 60 %

Hydrofilita: 18- až 22násobek své hmotnosti (v průměru 20násobek)

P ř í k l a d 8

Smísí se 30 g polyurethanpolyolu 1 : 2, připraveného podle stupně 1) příkladu 5, 180 g epichlorhydrinu v 800 ml destilované vody, načež se k této směsi přidá po 10 minutách míchání 200 g hexamethylendiaminu, rozpuštěného v 500 ml vody. Ke zhoustnutí reakční hmoty dojde po 40 minutách míchání při teplotě 70 °C. Reakční směs se potom zahřívá na teplotu 70 °C ještě 4 hodiny. Produkt se okyselí k dosažení hodnoty pH 1-10 N kyselinou chlorovodíkovou, promyje vodou, rozmíchá s ethanolem, zfiltruje a vysuší v sušárně při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Výtěžek: 60 %

Hydrofilita: 24- až 30násobek své hmotnosti (v průměru 26násobek)

P ř í k l a d 9

V reaktoru vybaveném míchadlem se smísí 30 g polyurethanpolyolu 2 : 3, připraveného podle příkladu 5 z polyolpolyetheru a toluendiisokyanátu v množství 2 skupin NCO na 3 skupiny OH, v 800 ml vody a 180 g epichlorhydrinu. Po 10 minutách míchání se k reakční směsi přidá 200 g hexamethylendiaminu rozpuštěného v 500 ml vody. Ke zhoustnutí reakční směsi dojde po 40 minutách míchání při teplotě 70 °C. Reakční směs se potom ještě zahřívá po dobu 4 hodin při teplotě 70 °C. Produkt se okyselí, promyje, rozmíchá v ethanolu, zfiltruje a vysuší při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Výtěžek: 60 %

Hydrofilita: 22- až 28násobek své hmotnosti (v průměru 26násobek)

P ř í k l a d 10

V baňce opatřené míchadlem se smísí 30 g polyurethanpolyolu 2 : 3, získaného podle příkladu 9 a nabobtnalého 500 ml dichlorethanu, a 180 g epichlorhydrinu. Po 40 minutách míchání při teplotě 60 °C se přidá 200 g hexamethylendiaminu, rozpuštěného v 500 ml vody. Ke zhoustnutí reakční směsi dojde po 20 minutách. Reakční směs se potom ještě zahřívá na teplotu 60 °C po dobu 8 hodin. Získaný produkt se okyselí, promyje, promíchá s ethanolem a vysuší při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Výtěžek: 80 %

Hydrofilita: 20- až 26násobek své hmotnosti (v průměru 24násobek)

P ř í k l a d A (srovnávací)

Smísí se 270 g hexamethylendiaminu a 600 ml vody v reaktoru vybaveném míchadlem. Potom se po kapkách přidá 200 g epichlorhydrinu v 500 ml dichlorethanu. Tato reakční směs se zahřívá na teplotu 60 °C po dobu 20 minut za míchání a potom ještě bez míchání po dobu 8 hodin. Vytvořený gel se okyslí 10 N kyselinou chlorovodíkovou k dosažení hodnoty pH 1. Produkt se potom promyje v destilované vodě až k dosažení hodnoty pH 7, rozmíchá s 96%-ním ethanolem, zfiltruje a vysuší v sušárně při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Výtěžek: 80 %

Hydrofilita: 10- až 12násobek své hmotnosti (11násobek v průměru).

P ř í k l a d A bis (srovnávací)

V baňce opatřené míchadlem se smísí 30 g polyurethanpolyolu 1 : 2, připraveného podle stupně 1) příkladu 1 a nabobtnalého působením 500 ml dichlorethanu, a 180 g epichlorhydrinu. Po 10 minutách míchání při teplotě 60 °C se k reakční směsi přidá 200 g karbanilidu, rozpuštěného v 500 ml vody. Ke zhoustnutí reakční hmoty dojde po 60 minutách, načež se reakční směs zahřívá na teplotu 60 °C po dobu 4 hodin. Získaný produkt se okyslí, promyje, rozmíchá s ethanolem a vysuší při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Výtěžek: 25 %

Hydrofilita: 4- až 6násobek své hmotnosti (v průměru 5násobek).

P ř í k l a d A ter

Když se uvede v reakci polyurethanpolyol V s hexamethylendiaminem ve vodě při teplotě 60 až 70 °C za míchání (bez použití epichlorhydrinu), potom se získá málo hydrofilní ale lepkavý elastomer.

P ř í k l a d 11

Připraví se polyurethanpolyol 1 : 3 podle stupně 1 příkladu 1 dehydratací za vakua při teplotě 120 °C po dobu 3 hodin 100 g polyolpolyetheru a následnou reakcí s 25 g toluendiisokyanátu. Potom se provede reakce s epichlorhydrinem a s hexamethylendiaminem podle stupně 2 příkladu 1.

P ř í k l a d 12

Připraví se polyurethanpolyol 3 : 4 podle stupně 1 příkladu 1 ze 100 g polyoletheru a 60 g toluendiisokyanátu. Potom se provede reakce s epichlorhydrinem a hexamethylendiaminem podle stupně 2 příkladu 1.

Pracovní podmínky stupně 2) pro získání polymerů v předcházejících příkladech jsou uvedeny v následující tabulce II společně s hydrofilitami získaných polymerů.

Polymer získaný způsobem podle vynálezu, zejména polymer získaný podle příkladů 1 až 12 má formu krystalického prášku, přičemž jednotlivé částice mají průměr mezi 5 a 50 μm (v průměru 10 μm).

Farmakologické a klinické testy prokázaly, že polymer podle vynálezu je málo toxický, zejména při perorální aplikaci a že je použitelný v terapii (ošetření ran pro absorpci tělesných tekutin, blokování žlučových kyselin a anorexigenní účinek v důsledku nabobtnání v žaludku) a v kosmetice.

Tabulka II

Příklad	1	2	3	4	5	5
Polyurethanpolyol V	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
Kozpouštědlo	voda	voda	dichlorethan	voda	voda	voda
Způsob zavedení reakčních složek	a)	b)	b)	a)	a)	a)
Vzájemná množství d)	1:4:6	1:4:6	1:4:6	1:3:6	1:6,6:10	1:36:44
Doba zhoustnutí	20 min	60 min	20 min	40 min	40 min	40 min
Doba reakce po zhoustnutí	4 h	4 h	8 h	4 h	4 h	4 h
Teplota reakce	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C
Sušení	48 h	48 h	48 h	48 h	48 h	48 h
teplota	50 °C	50 °C	50 °C	50 °C	50 °C	50 °C
Výtěžek	50 %	60 %	80 %	60 %	80 %	60 %
Hydrofilita e)	26p-32p	18p-24p	26p-32p	18p-24p	26p-32p	16p-18p
(průměrná)	(28p)	(20p)	(28p)	(20p)	(28p)	(17p)

T a b u l k a II (pokračování)

Příklad	7	8	9	10	A	A bis
Polyurethanpolyol V	1:2	1:2	2:3	2:3	-	1:2
Rozpouštědlo	voda	voda	voda	dichlorethan dichlorethan dichlorethan		
Způsob zavedení reakčních složek	a)	a)	a)	a)	b)	c)
Vzájemná množství d)	1:1,8:2,7	1:6:6,6	1:6:6,6	1:6:6,6	VI:VII=1:1,35	1:6:6,6
Doba zhoustnutí	60 min	40 min	40 min	20 min	20 min	60 min
Doba reakce po zhoustnutí	4 h	4 h	4 h	8 h	8 h	4 h
Teplota reakce	70 °C	70 °C	70 °C	60 °C	60 °C	60 °C
Sušení doba	48 h	48 h	48 h	48 h	48 h	48 h
teplota	50 °C	50 °C	50 °C	50 °C	50 °C	50 °C
Výtěžek	60 %	60 %	60 %	80 %	80 %	25 %
Hydrofilita e)	18p-22p	24p-30p	22p-28p	20p-26p	10p-12p	4p-6p
(průměrná)	(20p)	(28p)	(26p)	(24p)	(11p)	(5p)

Poznámky k předcházející tabulce II:

- a) epichlorhydrin před hexamethylendiaminem;
- b) hexamethylendiamin před epichlorhydrinem;
- c) epichlorhydrin před karbanilidem ($C_6H_5NHCONHC_6H_5$);
- d) vzájemná množství v hmotnostních dílech: polyurethanpolyolu, epichlorhydrinu a hexamethylendiaminu pro příklady 1 až 10;

epichlorhydrinu a hexamethylendiaminu pro příklad A; a
polyurethanpolyolu, epichlorhydrinu a karbanilidu pro příklad A bis;

- e) vyjádřeno v hmotnosti vzhledem k hmotnosti p polymeru získaného po sušení ve stupni 2).

Polymer podle vynálezu ve formě prášku (zvláště ve formě kulovitých částic nebo krystalů) může být postříkem nanášen současně s vlákny na přenosovou podložku (silikonový papír) nebo na konečnou podložku (tyl, gáz nebo krepa). Získaná soustava tvoří laminátový produkt, přičemž částice polymeru a vlákna tvoří netkanou vrstvu, která je použitelná v obvazech, kde usnadňuje aplikaci a odstranění polymeru na ránu a z rány.

Na připojeném obrázku 4 je schematicky zobrazen způsob získání netkané vrstvy tvořené polymerem podle vynálezu a vlákny. Práškový polymer 7, který prochází násypkou 11, opatřenou distribučním šnekem 12, poháněným motorem 20, vytváří pod uvedenou násypkou 11 horizontální proud 18 unášený k podložce 10 (tvořené s výhodou přenosovou podložkou ze silikonového papíru) proudem 17, pocházejícím ze stříkacího zařízení 13, poháněného motorem 16 a nasávacího stlačený vzduch 14 a elastomer [kopolymer butadienu a styrenu (50:50)] v roztoku (zejména za použití octanu ethylnatého jako rozpouštědla), přiváděný vstupem 15. Elastomer se stlačeným vzduchem vysuší, přičemž se získají vlákna unášená v proudu 17.

Jak proud 17 vláken elastomeru, tak i proud 18 polymeru podle vynálezu se deponuje v místě 12 na posunující se podložce 10.

Pro zhotovení obvazu je rovněž možné umístit práškový polymer podle vynálezu do antiadhezivního a porézního (zejména tkaného nebo netkaného) sáčku.

Práškový polymer podle vynálezu může být rovněž použit jakožto výplň prostěradlových vrstev pod dětátka a starce. Při tomto způsobu použití se použije polymeru podle vynálezu v suchém stavu, umístěného v kapsách propustných pro kapalinu a umístěných v uvedených prostěradlových vrstvách.

Práškový polymer podle vynálezu může být rovněž ve zbobtnalém stavu (zbobtnání se provádí vodou), upraveného v jedné nebo několika porézních kapsách jako zásobník vody, zejména pro tělesa ústředního topení.

Konečně bylo rovněž zjištěno, že polymer podle vynálezu vykazuje antiseptické vlastnosti, což je velmi příznivé pro jeho použití jak v terapii, tak i v kosmetice.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy polymeru s trojrozměrnou strukturou typu zesíťovaného polyurethanu, majícího dobrou bobtnatelnost, vyznačující se tím, že se

1) uvede v reakci

- a) polyolether, zvolený z množiny zahrnující oxyalkylenové polyoly I a jejich směsi,

který je produktem kondenzace polyolu II obsahujícího 2 až 6 skupin OH a s výhodou 3 až 6 skupin OH, s alkylenoxidem III v množství 1 až 20 molů sloučeniny III na volnou skupinu OH sloučeniny II, s

b) polyisokyanátem IV,

přičemž se reakce provádí s takovým vzájemným množstvím polyoletheru a polyisokyanátu IV, že hmotnostní poměr volných skupin NCO pocházejících ze sloučeniny IV k volným skupinám OH pocházejícím ze sloučeniny I je mezi 1 : 3 a 3 : 4, s výhodou 1 : 2 a 2 : 3, za vzniku polyurethanpolyolu V majícího volné skupiny OH.

2) načež se uvede v reakci takto získaný polyurethanpolyol V s epichlorhydrinem VI a polyaminem VII nebo směsí, polyaminů, přičemž počet volných skupin OH sloučeniny V k počtu epoxydových skupin epichlorhydrinu je v poměru 1 : 1 až 1 : 50 a počet volných skupin OH sloučeniny V k počtu aminoskupin NH_2 sloučeniny VII je v poměru 1 : 1 až 1 : 50.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že polyolether ze stupně 1) je reakčním produktem polyolu zvoleného z množiny zahrnující alkylenglykoly, trioly, tetraoly, pentoly, hexoly a jejich směsi, s výhodou polyolu zvoleného ze skupiny zahrnující sorbitol, dulcitol, pentaerythritol a jejich směsi.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že polyisokyanát se zvolí ze skupiny zahrnující 2,4-toluendiisokyanát, 2,6-toluendiisokyanát, difenylmethyldiisokyanát a jejich směsi.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že polyisokyanát se zvolí ze skupiny zahrnující 2,4-toluendiisokyanát a směs 80 % hmotnostních 2,4-toluendiisokyanátu a 20 % hmotnostních 2,6-toluendiisokyanátu.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakce stupně 1) se provádí při teplotě mezi 20 a 150 °C, s výhodou při teplotě mezi 100 a 140 °C, po dobu alespoň jedné hodiny, s výhodou po dobu 2 až 3 hodin, pod atmosférou dusíku.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že po stupni 1) ale před stupněm 2) se získaný polyurethanpolyol V podrobí zbobtnění látkou zvolenou z množiny zahrnující vodu, organická rozpouštědla a jejich směsi, přičemž výhodným činidlem použitelným pro zbobtnění je dimethylformamid.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že nabobtnění se provede do té míry, že polyurethanpolyol V nabude 2- až 20násobek, s výhodou 5- až 10násobek, svého původního objemu.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakce stupně 2) se provede při teplotě mezi 20 a 100 °C, s výhodou mezi 40 a 80 °C, obzvláště výhodně mezi 60 a 70 °C, po dobu 2 minut až 2 hodin a za míchání až do okamžiku, kdy reakční směs zgelovává, načež se reakční směs dále zahřívá, přičemž míchání již není nezbytné, na teplotu 60 až 70 °C po dobu 4 až 8 hodin až do okamžiku, kdy sloučeniny VI a VII již nejsou přítomny v reakční směsi.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že polyamin ze stupně 2) se zvolí zejména z množiny zahrnující alifatické diaminy, aromatické diaminy a aralkyldiaminy, přičemž výhodným polyaminem je hexamethyldiamin.

10. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakční stupeň 2) se provádí v přítomnosti rozpouštědla zvoleného ze skupiny zahrnující vodu, klasická organická rozpouštědla, jakými jsou aceton, dimethylformamid, tetrahydrofuran, halogenovaná rozpouštědla, zejména dichlorethan, chloroform, tetrachlormethan a jejich směsi, přičemž výhodnými rozpouštědly jsou dichlorethan a voda.

11. Způsob podle bodů 1, 8, 9 a 10, vyznačující se tím, že se produkt získaný ve stupni 2) zbaví kapaliny odsátím, načež se suší při teplotě 40 až 80 °C, s výhodou při teplotě 50 °C, po dobu 24 až 72 hodin, s výhodou po dobu 48 hodin.

12. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se kondenzuje polyolether I, který se předběžně suší při teplotě 120 °C za vakua po dobu 3 hodin a který má ekvivalentní molekulovou hmotnost 100 až 160 a hydroxylové číslo 475 až 505, s polyisokyanátem IV, s výhodou s 2,4-toluendiisokyanátem nebo komerčně dostupným toluendiisokyanátem obsahujícím 80 % hmotnostních 2,4-isomeru a 20 % hmotnostních 2,6-isomeru, při teplotě 100 až 140 °C po dobu 2 až 3 hodin pod atmosférou dusíku v přítomnosti přebytku volných skupin OH pocházejících ze sloučeniny I vzhledem k volným skupinám NCO pocházejícím ze sloučeniny IV, v množství 1 skupiny NCO na 3 skupiny OH k získání polyurethanpolyolu 1 : 3 a 3 skupin NCO na 4 skupiny OH k získání polyurethanpolyolu 3 : 4, načež se takto získaný polyurethanpolyol V nabobtná dimethylformamidem do té míry, že polyurethanpolyol V nabude 2- až 20násobek, s výhodou 5- až 10násobek, svého původního objemu a potom se polyurethanpolyol vysuší při teplotě 50 °C pro odstranění dimethylformamidu, poté se uvede v reakci v rozpouštědle zvoleném ze skupiny zahrnujícím vodu a dichlorethan 1 až 20 dílů hmotnostních polyurethanpolyolu V s 30 až 60 díly hmotnostními epichlorhydrinu a 40 až 100 díly hmotnostními polyaminu, s výhodou hexamethylendiaminu, při teplotě 60 až 70 °C za míchání po dobu 20 až 60 minut až do okamžiku, kdy reakční směs zhoustne, načež se reakční směs zahřívá při teplotě 60 až 70 °C po dobu 4 až 8 hodin, přičemž se polyamin použije ve formě volné báze nebo ve formě hydrochloridu a získaný polymer se izoluje oddělením kapaliny a vysušením při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

13. Způsob podle bodu 12, vyznačující se tím, že použitá množství polyurethanpolyolu, epichlorhydrinu a hexamethylendiaminu jsou v hmotnostním poměru 1 : 3 : 6 až 1 : 6,6 : 10.

2 výkresy

Obr. 1



