

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.07.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.07.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001ES/0100306**
(33) Země priority: **WO**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č. 7/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/ES2001/000306**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2003/011949**

(21) Číslo dokumentu:

2004-282

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :
C 08 J 3/07 **C 09 D 175/04**
C 08 J 3/12
C 08 G 18/06
C 08 G 18/08
C 08 G 18/22
C 08 G 18/24
C 08 G 18/28
C 08 L 75/04

(71) Přihlašovatel:

MERQUINSA MERCADOS QUIMICOS S. L.,
Barcelona, ES

(72) Původce:

Ayuso Piqueras José, Barcelona, ES
Salvatella Radresa Daniel, Barcelona, ES
Sese Solano José, Barcelona, ES
Julia Barges Joaquin, Barcelona, ES

(74) Zástupce:

Jirotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000

(54) Název přihlášky vynálezu:

Ionomerní termoplastický polyuretan

(57) Anotace:

Jsou popsány nové ionomerní termoplastické polyuretany (TPU), jež lze získat reakcí aromatických nebo alifatických diisokyanátů, difunkčních polyolů, glykolů prodlužujících řetězec a ionomerních glykolů prodlužujících řetězec aniontového typu za vysokých teplot a v krátkodobé reakci. Se získanými ionomerními TPU je možno manipulovat, snadno se skladují a transportují a umožňují získání vodných disperzí ionomerních TPU použitelných v četných aplikacích jako jsou průmyslová lepidla a povlaky pro ohebné a tuhé substráty.

CZ 2004 - 282 A3

Ionomerní termoplastický polyuretan

Oblast techniky

Tento vynález se týká nového ionomerního termoplastického polyuretanu, který se může získat a zpracovat v pevné formě a který je možno snadno přeměnit na vodnou disperzi s iontovým charakterem.

Dosavadní stav techniky

Mezi termoplastickými polyuretany obvykle označovanými písmeny TPU jsou již jistou dobu známy ionomerní typy dispergovatelné ve vodě založené na zabudování (inkorporování) monomerů s ionizovatelnými skupinami a to jak kationtových, například terciárních aminových skupin, jež lze neutralizovat nebo převést na kvartérní aminy, tak i aniontových, například volných karboxylových nebo sulfonových skupin schopných neutralizace bázemi ve vodném médiu.

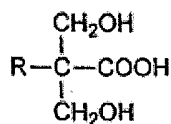
Patent USA č. 3 479 310 z roku 1969 popisuje uvedený typ TPU a široké spektrum monomerů inkorporujících ionizovatelné skupiny, i když v něm jsou zahrnuty jen specifické příklady TPU inkorporujících monomerní jednotky se skupinami kationtového charakteru, jmenovitě N-methyldiethanolamin.

Uvedený patent popisuje, že monomer obsahující iontovou skupinu lze vnést do předpolymeru, který se následně disperguje ve vodném médiu s neutralizačním činidlem, s cílem provést jeho úplnou polymeraci. Rovněž uvádí, že lze takto získat polyuretanovou hmotu a po ukončení polymerace přidat organické rozpouštědlo mísitelné s vodou, například aceton, a dispergovat hmotu rozpuštěnou ve vodě a neutralizačním činidlem a odstraněním rozpouštědla získat vodnou disperzi TPU připravenou k použití.

Vodné disperze ionomerních TPU mají různé oblasti použití, mezi kterými lze zmínit jejich použití jako průmyslových lepidel například v obuvnickém průmyslu a jejich použití jako povlakového materiálu na ohebných podkladech jako jsou tkaniny a materiály imitující kůži, i na tuhých podkladech jako jsou

průmyslové barvy a laky.

Patent USA č. 3 412 054 popisuje ve vodě rozpustné polyuretany prostřednictvím reakce polyisokyanátů s hydroxylovanými karboxylovými kyselinami vzorce



v němž R je vodík, hydroxymethyl nebo alkyl s až 20 uhlíkovými atomy, přičemž se jako výhodná kyselina zmiňuje kyselina 2,2-di(hydroxymethyl)propionová též známá jako 2,2-dimethylolpropionová kyselina nebo jednoduše dimethylolpropionová kyselina nebo DMPA.

Tyto monomery se do polyuretanu inkorporují běžnými postupy v tomto patentu popsány, přičemž se voda a neutralizační činidlo přidávají pro vytvoření vodné disperze až v závěrečné fázi postupu.

Patent USA č. 4 956 438 popisuje, jak se monomer obsahující iontovou skupinu inkorporuje do předpolymeru, ve vodném prostředí se neutralizuje, načež v uvedeném médiu probíhá prodloužení polymerního řetězce. Jinými slovy, popsán způsob přímo směřuje k vytvoření vodné disperze TPU.

Tato technika se v různých variantách normálně užívá při výrobě disperzí TPU, jak je též popsáno v patentu USA č. 5 155 163, který popisuje následující způsob:

- 1) příprava předpolymeru reakcí diisokyanátu, rozpouštědla na bázi polyolu a DMPA,
- 2) částečné zvětšení předpolymeru nízkomolekulárním diolem v případě potřeby
- 3) neutralizace karboxylových skupin zásadou,
- 4) dispergace nebo emulgace polymeru ve vodě,
- 5) konečné prodloužení řetězce nízkomolekulárním diaminem a
- 6) úprava poměru pevné fáze a viskozity disperze.

Popsaná technika tedy uvádí, že se vodné disperze ionomerního TPU získají v integrovaném polymeračním procesu,

buď v jeho konečném stupni anebo provedením dispergace ve vodě a neutralizace předpolymeru před definitivním prodloužením řetězce, což je nejčastěji používaný způsob.

Z toho vyplývá, že uživatel vodných disperzí TPU, který zpravidla není totožný s výrobcem polymerů, musí opatřovat a skladovat připravené vodné disperze, jež normálně obsahují značná množství vody, zpravidla vyšší než 50 % hmotnostních, což prodražuje dopravu a skladování a snižuje stabilitu polymeru.

Patent USA č. 4 276 044 popisuje způsob řešení tohoto problému spočívající v přípravě vodných roztoků (nikoliv disperzí) TPU, jež je použitelné jen ve specifickém případě z mnoha aplikací ve vodě dispergovatelných TPU a to při konečné úpravě textilií. Uvedený patent popisuje polymery připravené z následujících monomerů:

- a) organické diisokyanáty s molární hmotností 160-300,
 - b) tri- a/nebo tetraethylenglykol
 - c) popřípadě další glykoly s molekulovou hmotností 62-200 a
 - d) glykoly s molekulovou hmotností nižší než 500 obsahující karboxylové nebo sulfonové skupiny,
- při poměru ekvivalentů NCO/OH nižším než 1:1, přičemž jsou karboxylové nebo sulfonové skupiny po provedené reakci alespoň částečně konvertovány na karboxylátové a sulfonátové skupiny a charakterizovány tím, že obsahují
- e) 25 až 40 % hmotn. uretanových skupin,
 - f) 0,03 až 1,5 % hmotn. hydroxylových skupin,
 - g) 10 až 80 miliekvivalentů na 100 g karboxylátových a/nebo sulfonátových skupin a
 - h) 10 až 40 % hmotn. tri- a/nebo tetraethylenglykolových jednotek inkorporovaných buď mezi dvě uretanové skupiny nebo mezi uretanovou skupinu a vodík.

Tyto polymery obsahují velmi vysoký poměr polárních karboxylových a/nebo sulfonových skupin a mohou se přímo rozpustit ve vodě po přidání báze s cílem použít je při konečné úpravě tkanin. Patent uvádí, že cílové polymery se mohou získat v podobě vytvrzených pryskyřic, jež jsou snadno rozpustné ve

vodě, lze je skladovat a dodávat konečnému uživateli, který z nich může připravit vodný roztok.

Je zřejmé, že polymery popsané v patentu USA č. 4,276.044 samy o sobě neřeší uvedený problém, protože pouze představují možnost získat TPU schopné vytvořit vodné roztoky a nikoliv vodné disperze a lze je použít jen ve speciálním případě z mnoha možných aplikací termoplastických polyuretanů. Proto přetrvává úkol nalézt alternativní řešení též použitelná v různých aplikačních oblastech TPU.

Podstata vynálezu

Cíl tohoto vynálezu částečně představují nové ionomerní termoplastické polyuretany (TPU) schopné skladování a manipulace v pevné formě s cílem následně je použít při přípravě vodných disperzí TPU, jež nalézají uplatnění jako průmyslová lepidla a jako materiál pro povlékání ohebných i tuhých podkladů.

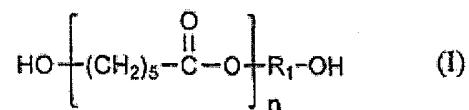
Součástí cíle tohoto vynálezu jsou též jeho následující aspekty integrující tutéž vynálezeckou myšlenku:

- způsob přípravy ionomerních TPU jako cíle vynálezu,
- použití ionomerních TPU podle tohoto vynálezu při přípravě vodných disperzí a
- způsob přípravy vodných disperzí z ionomerních TPU podle vynálezu.

Ionomerní termoplastické polyuretany (TPU) jako cíl tohoto vynálezu jsou charakterizovány tím, že je lze připravit kontinuální reakcí následujících monomerů v hmotnostních poměrech udávaných ve vztahu k celkové hmotnosti všech monomerů před reakcí, jež probíhá při 180 °C a 300 °C po dobu, jež je mezi 30 sekundami a 5 minutami a za nepřítomnosti rozpouštědel:

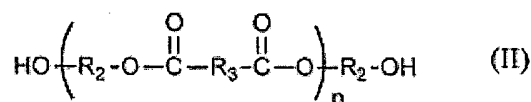
- i) 4 % až 50 % alifatického nebo aromatického diisokyanátu nebo směsi alifatických nebo aromatických diisokyanátů;
- ii) 35 až 95 % difunkčního polyolu nebo směsi difunkčních polyolů vybraných z:

- a) polykaprolaktonu se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 15000 a s obecným vzorcem (I)



přičemž n je celé číslo závislé na molekulové hmotnosti a R_1 je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, případně substituovaná karboxylovou a/nebo sulfonovou skupinou a/nebo případně substituovaná kyslíkovým atomem a/nebo benzenovým nebo naftalenovým kruhem,

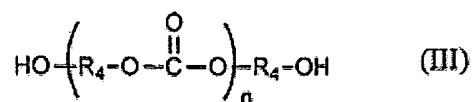
b) polyesterdiolu se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 15000 a s obecným vzorcem (II)



přičemž n je celé číslo závislé na molekulové hmotnosti a R_2 a R_3 shodně představují lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, případně substituovanou karboxylovou a/nebo sulfonovou skupinou a/nebo případně substituovanou kyslíkovým atomem a/nebo benzenovým nebo naftalenovým kruhem,

c) polyéterdiol zvolený ze skupiny, kterou tvoří polypropylenglykol se střední molekulovou hmotností mezi 400 a 15000, polytetramethylenglykol se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 15000 a polyethylenglykol se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 5000,

d) polykarbonátdiol se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 15000 obecného vzorce (III)



přičemž n je celé číslo závislé na molekulové hmotnosti a R_4 je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, případně

substituovaná karboxylovou a/nebo sulfonovou skupinou a/nebo případně substituovaná kyslíkovým atomem a/nebo benzenovým nebo naftalenovým kruhem,

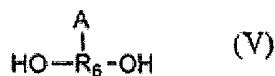
e) kopolymery, získané reakcí nejméně dvou difunkčních polyolů skupin a), b), c) a/nebo d);

(iii) 0,2 % až 16 % glykolu pro prodloužení řetězce obecného vzorce (IV)



příčemž R_5 je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ případně přerušená kyslíkovým atomem a/nebo benzenovým nebo naftalenovým kruhem a

iv) 0,2 % až 3 % glykolu aniontového typu pro prodloužení ionomerního řetězce obecného vzorce (V)



v němž R_6 je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, případně substituovaná benzenovým nebo naftalenovým kruhem a A je případně neutralizovaná karboxylová nebo sulfonová skupina.

Zkušenému odborníkovi je jasné, že při polymeraci je možno užít dobře známých katalyzátorů jako jsou soli kovů nebo komplexy kovů, výhodně cínu nebo bismutu, s alifatickými karboxylovými kyselinami $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, například oktanoát ciničitý. Zkušenému pracovníkovi v oboru je též zřejmé, že do reakční směsi lze přidat antioxidanty, například antioxidanty typu IRGANOX, výhodně ty z nich, které mají fenolickou strukturu, a antioxidanty typu TINUVIN, výhodně stericky bráněné aminy nebo benzotriazoly.

Organické alifatické a/nebo aromatické diisokyanáty jsou dobře známy odborníkům v oboru chemie polyuretanů a jsou k dostání na trhu. Výhodné sloučeniny pro potřeby tohoto vynálezu jsou toluendiisokyanát (TDI), 4,4'-difenylmethandiisokyanát

(MDI), naftalendiisokyanát, fenylendiisokyanát, xylendiisokyanát (XDI), tetramethylenxylendiisokyanát (TMXDI), isoforondiisokyanát (IPDI), 4,4'-dicyklohexylmethandiisokyanát (HMDI) a hexamethylenendiisokyanát (HDI).

Je výhodné, když hmotnostní poměr diisokyanátu k celkové hmotnosti monomerů je před reakcí mezi 4 % a 15 %, výhodněji mezi 7 % a 12 %.

Polykaprolaktony jsou mezi difunkčními polyoly známé výrobky, jež lze připravit polymerací ϵ -kaprolaktonu v přítomnosti iniciátoru diolového typu vzorce $\text{HO-R}_1\text{-OH}$, v němž R_1 představuje výše zmíněné skupiny. Pro účely tohoto vynálezu jsou výhodné ty případy, ve kterých R_1 je lineární alkylenová skupina $\text{C}_2\text{-C}_6$, nejvýhodněji butylen, i když jsou možné i jiné zmíněné případy.

Výhodné jsou kaprolaktony se střední molekulovou hmotností mezi 3000 a 10000.

Polyesterdioly jsou odborníkům v oboru rovněž dobře známy a jsou popsány v řadě patentů, například v patentu USA č. 4 092 286, který je zde zahrnut ve formě odkazu, ve sloupci 4, řádkách 9 až 18, přičemž se přednost dává polyesterdiolům obecného vzorce (II), přičemž R_2 a R_3 shodně představují alkylenovou skupinu $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, nejvýhodněji butylen.

Výhodné polyesterdioly jsou takové, které mají střední molekulovou hmotnost mezi 3000 a 10000.

Rovněž známé polykarbonáty se získávají reakcí alkyl- nebo diarylkarbonátů nebo také reakcí fosgenu s dioly vzorce $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, přičemž R_4 představuje výše zmíněné skupiny. Pro účely tohoto vynálezu jsou výhodnými případy takové, ve kterých je R_4 hexamethylen, i když jsou možné i jiné zmíněné případy.

Výhodnými polykarbonáty jsou takové, které mají střední molekulovou hmotnost mezi 1500 a 2500.

Mezi kopolymery získanými reakcí nejméně dvou difunkčních polyolů typu a) až d) jsou výhodnými kopolymery takové, jež se získají reakcí polykaprolaktonu s polyétery nebo s polykarbonáty. V této souvislosti lze zmínit blokové kopolymery polyéter-polykaprolakton popsané ve španělské patentové

příhlášce ES213499-A1.

Pro účely tohoto vynálezu lze použít jen jeden z dříve uvedených difunkčních polyolů typů a) až e) nebo jejich směsi a zvláště se doporučuje použití nejméně jednoho polykaprolaktonu.

Je výhodné, když hmotnostní poměr difunkčního polyolu nebo polyolů vzhledem k celkové hmotnosti použitých monomerů je mezi 80 % a 95 %, výhodněji mezi 85 % a 93 %.

Mezi glykoly prodlužujícími řetězec známými v chemii polyuretanů jsou pro účely tohoto vynálezu výhodné glykoly, jež lze zvolit ze skupiny, kterou tvoří 1,4-butandiol, 1,3-propandiol, 1,2-ethandiol, 1,6-hexandiol a dipropylenglykol, nebo jejich směsi.

Je výhodné, když je váhový poměr glykolů prodlužujících řetězec mezi 0,2 % a 2,0 % z celkové hmotnosti použitých monomerů.

V chemii ve vodě dispergovatelných polyuretanů jsou dobře známými monomery ionomerní glykoly prodlužující řetězec aniontového typu a ve výše zmíněných patentech USA č. 3,479.310, 3,412.054 a 4,276.044 zde zahrnutých ve formě odkazů je obsaženo dostatečné množství popisů a informací o chemické struktuře.

Mezi glykoly inkorporujícími karboxylové skupiny jsou pro účely tohoto vynálezu výhodné 2,2-dimethylolpropionová kyselina (DMPA) a 2,2-dimethylolbutyrová kyselina, zatímco mezi glykoly inkorporujícími sulfonové kyseliny jsou výhodné 1,4-dihydroxy-2-butansulfonová kyselina a 3,4-dihydroxy-1-butansulfonová kyselina. Zvláště výhodná je DMPA.

Karboxylové a sulfonové skupiny ionomerních glykolů lze případně neutralizovat protianionty, například terciárními alifatickými aminy s řetězcem C_1-C_6 , aromatickými aminy a heterocyklickými sloučeninami jako je morfolin a piperidin.

Výhodný hmotnostní poměr ionomerního glykolu k celkové hmotnosti reagujících monomerů je mezi 0,5 % a 2 %.

V případě, že by jeden z použitých difunkčních polyolů obsahoval ionizovatelné karboxylové nebo sulfonové skupiny, poměr prodlužujících ionomerních glykolů se upraví tak, aby

celkové množství ionizovatelných aniontových skupin konečného polymeru nepřekračovalo množství, které by tento polymer obsahoval v případě, že by jednotlivý monomer je obsahující byl ionomerní glykol a uvedený glykol byl obsažen v hmotnostním poměru 3 % z celkové hmotnosti reagujících monomerů, výhodně ne vyšším než 2 %.

Teplota polymerační reakce se výhodně udržuje mezi 190 °C a 260 °C, výhodněji mezi 235 °C a 250 °C. Reakční doba odpovídající kontinuální době zdržení hmoty v reaktoru je výhodně mezi 30 sekundami a 3 minutami, výhodněji mezi 1 a 2 minutami.

Po ukončení reakce se produkt naseká nebo tvaruje v roztaveném tvaru, tak aby po ochlazení ztvrdl v požadovaném stavu. Je výhodné provádět vytlačování za horka při teplotě, jež umožňuje sekání na perle (granule), jež po ochlazení ztvrdnou a nabudou průhledného nebo opakního vzhledu podle povahy TPU.

Cílem vynálezu jsou takové ionomerní TPU, jejichž znaky se v podstatné míře shodují se znaky výrobků připravených pomocí reakčních podmínek a výše uvedených monomerů, a proto polyuretany TPU, jež by případně vznikly v procesu jiného typu, například v diskontinuálním vsádkovém procesu, jsou rovněž dílčím cílem tohoto vynálezu v případě, že se tyto polyuretany TPU svými znaky shodují se znaky podle vynálezu.

Cílem vynálezu je i proces přípravy výše popsanych ionomerních TPU, vyznačující se tím, že má následující stupně:

A) míchání různých monomerů v kontinuálním reaktoru za nepřítomnosti rozpouštědla a v přítomnosti polymeračního katalyzátoru při teplotě mezi 180 °C a 300 °C.

B) udržování doby zdržení reakční hmoty v kontinuálním reaktoru po dobu mezi 30 sekundami a 5 minutami a

C) tvarování a chlazení získaného produktu.

Reakční teplota se výhodně udržuje mezi 190 °C a 260 °C, výhodněji mezi 235 °C a 250 °C. Doba zdržení hmoty v kontinuálním reaktoru je výhodně mezi 30 sekundami a 3 minutami, výhodněji mezi 1 a 2 minutami.

Polymerační katalyzátor je výhodně sůl cínu nebo bismutu s alifatickou karboxylovou kyselinou C_6-C_{22} , například oktanoát ciničitý.

Rovněž je výhodné přidat k reakční směsi antioxidant, například typu IRGANOX, výhodně typu s fenolickou strukturou, nebo typu TINUVIN, výhodně stericky bráněné aminy nebo benzotriazoly.

Reakce se může provádět ve dvoušnekovém vytlačovacím stroji ve tvaru reaktoru s takovou regulací rychlosti otáčení šneků, aby postup reakční hmoty umožňoval výše uvedené doby zdržení.

Produkt se může vytlačovat a sekát při teplotě mezi $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ v závislosti na jeho střední molekulové hmotnosti s cílem získat po ochlazení tvrzené průhledné nebo opakní granule.

S takto získanými ionomerními polyuretany TPU jako cílem vynálezu je možno manipulovat nebo je skladovat v pytlech, bubnech nebo krabicích a bez problémů je dopravovat, protože to jejich struktura, tvrdost a stálost umožňují.

Vodné disperze lze snadno získat z uvedených ionomerních TPU, jejichž volné karboxylové a/nebo sulfonové skupiny jsou alespoň zčásti neutralizovány bází; lze jich použít v různých aplikačních oblastech jako jsou lepidla a povlaky na ohebné a tuhé povrchy.

Uvedené disperze mají vzhled bělavých nebo modravých průhledných kapalin s obsahem pevné fáze mezi 30 % a 60 % hmotn., výhodně mezi 35 % a 55 % hmotn. a s pH mezi 6 a 10, výhodně mezi 7 a 9.

Způsob přípravy vodných disperzí ionomerních TPU jako cíl tohoto vynálezu se vyznačuje tím, že má následující stupně:

A) rozpuštění TPU v organickém rozpouštědle mísitelném s vodou a ohřátí směsi, v případě že je to pro rozpuštění nutné,

B) přidání vody a anorganické nebo organické báze v dostatečném množství, tak aby pH získané výsledné disperze bylo mezi 6 a 10.

C) oddestilování organického rozpouštědla a přidání další

vody dokud nevznikne disperze s obsahem pevné složky v rozmezí 30 % a 60 % hmotn.

Organické rozpouštědlo mísitelné s vodou může být kterékoli, jež je za daných podmínek schopné rozpustit ionomerní TPU, případně i zahřátím. I když by tato informace měla odborníkovi stačit, uvedme pro úplnost, že mezi jinými rozpouštědly lze jmenovat aceton, tetrahydrofuran, pyrrolidon a dimethylformamid, přičemž se dává pro účely tohoto vynálezu přednost acetonu.

Použité množství organického rozpouštědla záleží ve všech případech na složení monomerů daného polymeru a na jeho molekulové hmotnosti, ale v každém případě ho musí být dostatečné množství pro dosažení prakticky úplného rozpuštění, případně i s použitím ohřevu.

Báze ve stupni B) se výhodně přidává rozpuštěná ve vodě a může být organická i anorganická. Mezi organickými bázemi lze mimo jiné zmínit, aniž by se šlo do podrobností, alifatické aminy s řetězcem C_1-C_6 jako jsou triethylamin, případně hydroxylovaný, aromatické aminy a heterocyklické sloučeniny jako je morfolin a piperidin. Mezi anorganickými bázemi lze zmínit hydroxid amonný nebo hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, například hydroxidu sodného, hydroxidu draselného nebo hydroxidu amonného, a mezi solemi jež stojí za zmínku jsou i zásadité soli jako uhličitany nebo kyselé uhličitany alkalických kovů, například uhličitán sodný nebo draselný.

Množství přidané zásady závisí na tom, jaké pH má mít vodná disperze a výhodné je takové množství, jež zajišťuje pH finálního produktu mezi 7 a 9. V případě potřeby lze přidat pufrы, jež umožní nastavit pH do žádaného pásma.

Po ukončení neutralizace se organické rozpouštědlo oddestiluje, čemuž napomáhá volba rozpouštědla s poměrně nízkou teplotou varu jako je aceton.

Po odstranění rozpouštědla se potřebný objem doplní přídatkem další vody, případně s příměsí neionogenního tenzidu, tak aby vznikla disperze s potřebným podílem pevné složky,

který je výhodně 35 % až 55 % hmotn.

Níže uváděné příklady mají za cíl poskytnout odborníkům dostatečně jasné a úplné informace o tomto vynálezu, ale nemají limitovat podstatné aspekty cílů tohoto patentu, jak byly v předchozích odstavcích tohoto popisu vysvětleny.

Příklady provedení vynálezu

PŘÍKLADY 1 až 5

Příprava ionomerních TPU

a) obecný způsob syntézy

Různé monomery se míchají ve dvoušnekovém vytlačovacím stroji ve tvaru reaktoru vybaveném vytápěním při teplotě mezi 235 °C a 250 °C spolu s 20 až 200 ppm soli cínu a kyseliny oktanové z celkové hmotnosti když se použije aromatického diisokyanátu, nebo mezi 300 a 500 ppm téhož katalyzátoru když se použije alifatického diisokyanátu. Podle potřeby se přidá malé množství antioxidantu typu IRGANOX, výhodně fenolické struktury, nebo antioxidantu typu TINUVIN, výhodně stericky bráněných aminů nebo benzotriazolů.

Hmota se nechává reaktorem postupovat prostřednictvím rychlosti za udržování výše uvedené teploty tak, aby doba zdržení reakční hmoty v reaktoru byla mezi 1 a 2 minutami.

Na výstupu z reaktoru se produkt seká na tvar granulí, chladí a suší a proto je možno přikročit k jeho balení a skladování.

b) Získané ionomerní TPU

Podle výše uvedených obecně platných zásad syntézy se připraví ionomerní polyuretany TPU v příkladech 1 až 5 z monomerů specifikovaných v tabulce 1.

Tabulka 1. Příklady 1 až 5

Monomer	Př.1 (kg)	Př.2 (kg)	Př.3 (kg)	Př.4 (kg)	Př.5 (kg)
4,4'-difenylmethandiisokyanát (MDI)	454	450	530	350	---
Isoforondiisokyanát (IPDI)	---	---	---	---	407
Polykaprolakton se střední molekulovou hmotností 3800 (vzorec I, R ₁ =butylen)	3800	---	---	---	3800
Polykaprolakton se střední molekulovou hmotností 5000 (vzorec I, R ₁ =butylen)	---	5000	5000	3070	---
Polyethylenglykol se střední molekulovou hmotností 600	---	---	175	---	---
Polykarbonát se střední molekulovou hmotností 2000 (vzorec III, R ₄ =hexylen)	---	---	---	500	---
1,4-butandiol	36,4	18,9	23,1	10,8	36,4
2,2-dimethylolpropionová kyselina (DMPA)	58,5	85	78,2	64,4	58,5
Antioxidant TINUVIN	4	5	5	3	3,8

PŘÍKLADY 6 až 10

Příprava vodné disperze

a) Obecný způsob přípravy

Do vhodného reaktoru vybaveného vytápěním, zpětným chladičem a destilačním zařízením se vnese aceton a za míchání se přidají granule TPU připravené v příkladech 1 až 5. Zahřívá se do refluxní teploty acetonu a míchání pokračuje do úplného rozpuštění granulí. Potom se přidává voda obsahující rozpuštěný hydroxid sodný a další hodinu se udržuje neutralizační reakce při teplotě mezi 50 °C a 60 °C.

Po ukončení neutralizace se oddestilovává aceton a během této operace se přidává další voda, v níž byl rozpuštěn neionogenní tenzid, výhodně polyoxyethylenovaný dávkou 80 molů ethylenoxidu, a to stejnou rychlostí jakou se oddestilovává aceton.

Takto se získá vodná disperze ionomerního TPU s pH mezi 5 a 10, jež má světle modravou barvu.

b) Příprava ionomerního TPU

Podle výše uvedených obecných způsobů a s uvedeným množstvím činidel a rozpouštědel se připraví disperze podle příkladů 6 až 10 uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2. Příklady 6 až 10

Reakční činidla a rozpouštědla	Př. 6 (kg)	Př. 7 (kg)	Př. 8 (kg)	Př. 9 (kg)	Př. 10 (kg)
Aceton	9000	11500	10500	9000	9000
TPU Příklad 1	3000	---	---	---	---
TPU Příklad 2	---	3000	---	---	---
TPU Příklad 3	---	---	3000	---	---
TPU Příklad 4	---	---	---	3000	---
TPU Příklad 5	---	---	---	---	3000
Deionizovaná voda (1)	680	680	680	680	680
Hydroxid sodný	11,7	13,3	11,5	13,7	11,9
Deionizovaná voda (2)	4500	4500	4500	4500	4500
Neionogenní tenzid	60	60	60	60	60

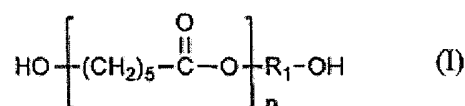
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ionomerní termoplastický polyuretan, vyznačující se tím, že je připravitelný kontinuální reakcí následujících monomerů v hmotnostních poměrech udávaných ve vztahu k celkové hmotnosti všech monomerů před reakcí, jež probíhá při 180 °C až 300 °C po dobu, jež je mezi 30 sekundami a 5 minutami a za nepřítomnosti rozpouštědel:

i) 4 % až 50 % alifatického nebo aromatického diisokyanátu nebo směsi alifatických nebo aromatických diisokyanátů;

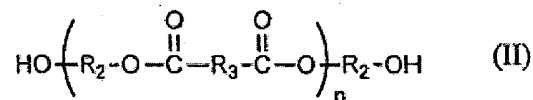
ii) 35 až 95 % difunkčního polyolu nebo směsi difunkčních polyolů vybraných z:

a) polykaprolaktonu se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 15000 a s obecným vzorcem (I)



příčemž n je celé číslo závislé na molekulové hmotnosti a R₁ je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina C₂-C₁₀, případně substituovaná karboxylovou a/nebo sulfonovou skupinou a/nebo případně substituovaná kyslíkovým atomem a/nebo benzenovým nebo naftalenovým kruhem,

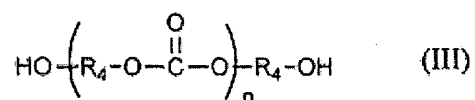
b) polyesterdiolu se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 15000 a s obecným vzorcem (II)



příčemž n je celé číslo závislé na molekulové hmotnosti a R₂ a R₃ shodně představují lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu C₂-C₁₀, případně substituovanou karboxylovou a/nebo sulfonovou skupinou a/nebo případně substituovanou kyslíkovým atomem a/nebo benzenovým nebo naftalenovým kruhem,

c) polyéterdiolu zvoleného ze skupiny, kterou tvoří polypropylenglykol se střední molekulovou hmotností mezi 400 a 15000, polytetramethylenglykol se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 15000 a polyethylenglykol se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 5000,

d) polykarbonátdiolu se střední molekulovou hmotností mezi 500 a 15000 obecného vzorce (III)



příčemž n je celé číslo závislé na molekulové hmotnosti a R_4 je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, případně substituovaná karboxylovou a/nebo sulfonovou skupinou a/nebo případně substituovaná kyslíkovým atomem a/nebo benzenovým nebo naftalenovým kruhem,

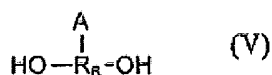
e) kopolymerů, získaných reakcí nejméně dvou difunkčních polyolů ze skupin a), b), c) a d);

(iii) 0,2 % až 16 % glykolu pro prodloužení řetězce obecného vzorce (IV)



příčemž R_5 je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ případně substituovaná kyslíkovým atomem a/nebo benzenovým nebo naftalenovým kruhem a

iv) 0,2 % až 3 % ionomerního glykolu aniontového typu pro prodloužení řetězce obecného vzorce (V)



v němž R_6 je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, případně substituovaná benzenovým nebo naftalenovým kruhem a A

je případně neutralizovaná karboxylová skupina nebo případně neutralizovaná sulfonová skupina.

2. Ionomerní termoplastický polyuretan podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do kontinuální reakce přidává polymerační katalyzátor představovaný solí nebo komplexem kovu, výhodně cínu nebo bismutu, s alifatickými karboxylovými kyselinami C_6-C_{22} .

3. Ionomerní termoplastický polyuretan podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do kontinuální reakce přidává antioxidant typu IRGANOX, výhodně s fenolickou strukturou, nebo antioxidant typu TINUVIN, výhodně stericky bráněné aminy nebo benzotriazoly.

4. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se diisokyanát zvolí ze skupiny kterou tvoří toluendiisokyanát (TDI), 4,4'-difenylmethandiisokyanát (MDI), naftalendiisokyanát, fenylendiisokyanát, xylendiisokyanát (XDI), tetramethylenxylendiisokyanát (TMXDI), isoforondiisokyanát (IPDI), 4,4'-dicyklohexylmethandiisokyanát (HMDI) a hexamethylenendiisokyanát (HDI).

5. Ionomerní termoplastický polyuretan podle nároků 1 nebo 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr diisokyanátu k celkové hmotnosti monomerů před reakcí je mezi 4 % a 15 %, výhodně mezi 7 % a 12 %.

6. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v polykaprolaktonu obecného vzorce (I) je R_1 lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina C_2-C_6 , výhodně butylen.

7. Ionomerní termoplastický polyuretan podle nároků 1 nebo 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polykaprolakton má

střední molekulovou hmotnost 3000 až 10000.

8. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v polyesterdiolu obecného vzorce (II) R_2 a R_3 shodně představují alkylenovou skupinu C_2-C_{10} , výhodně butylen.

9. Ionomerní termoplastický polyuretan podle nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyesterdiol má střední molekulovou hmotnost mezi 3000 a 10000.

10. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v polykarbonátdiolu obecného vzorce (III) je R_4 hexamethylen.

11. Ionomerní termoplastický polyuretan podle nároků 1 nebo 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polykarbonátdiol má střední molekulovou hmotnost mezi 1500 a 2500.

12. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kopolymery získané reakcí nejméně dvou difunkčních polyolů jsou kopolymery polykaprolaktonu s polyétery nebo s polykarbonáty.

13. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vzhledem na celkovou hmotnost použitých monomerů je hmotnostní poměr difunkčního polyolu nebo difunkčních polyolů mezi 80 % a 95 %, výhodně mezi 85 % a 93 %.

14. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že difunkční polyol je polykaprolakton samotný nebo ve směsi s jedním z jiných difunkčních polyolů.

15. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv

z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že řetězec prodlužující glykol se zvolí ze skupiny kterou tvoří 1,4-butandiol, 1,2-ethandiol, 1,3-propandiol, 1,6-hexandiol a dipropylenglykol, nebo jejich směsi.

16. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že řetězec prodlužující glykol je obsažen v hmotnostním poměru mezi 0,2 % a 2,0 % vzhledem k celkové hmotnosti monomerů.

17. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ionomerní řetězec prodlužující glykol aniontového typu se zvolí z 2,2-dimethylolpropionové kyseliny (DMPA), 2,2-dimethylolbutyrové kyseliny, 1,4-dihydroxy-2-butansulfonové kyseliny a 3,4-dihydroxy-1-butansulfonové kyseliny.

18. Ionomerní termoplastický polyuretan podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ionomerní glykol prodlužující řetězec je 2,2-dimethylolpropionová kyselina (DMPA).

19. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr ionomerního glykolu vzhledem k celkové hmotnosti monomerů je mezi 0,5 % a 2 %.

20. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční teplota se udržuje mezi 190 °C a 260 °C, výhodně mezi 235 °C a 250 °C, a reakční doba je mezi 30 sekundami a 3 minutami, výhodně mezi 1 a 2 minutami.

21. Ionomerní termoplastický polyuretan podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má formu průhledných nebo opakních tvrzených granulí.

22. Způsob přípravy ionomerních termoplastických polyuretanů podle nároků 1 až 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z těchto stupňů:

A) míchání různých monomerů v kontinuálním reaktoru za nepřítomnosti rozpouštědel a v přítomnosti polymeračního katalyzátoru při teplotě mezi 180 °C a 300 °C.

B) nastavení doby zdržení reakční hmoty v kontinuálním reaktoru na časový interval mezi 30 sekundami a 5 minutami a

C) tvarování a chlazení získaného produktu.

23. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se reakční teplota udržuje mezi 190 °C a 260 °C, výhodně mezi 235 °C a 250 °C a doba zdržení reakční hmoty v kontinuálním reaktoru je mezi 30 sekundami a 3 minutami, výhodně mezi 1 a 2 minutami.

24. Způsob podle nároků 22 nebo 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymerační katalyzátor je sůl kovu nebo kovový komplex, výhodně cínu nebo bismutu, s alifatickou karboxylovou kyselinou C₆-C₂₂.

25. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do reakční směsi přidá antioxidant typu IRGANOX, výhodně fenolické struktury, anebo antioxidant typu TINUVIN, výhodně stericky bráněné aminy nebo benzotriazoly.

26. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se produkt tvaruje vytlačováním a sekáním při teplotě mezi 180 °C a 230 °C a ochladí se, takže se získají průhledné nebo opakní tvrzené perle (granule).

27. Použití ionomerních termoplastických polyuretanů podle nároků 1 až 21 pro přípravu vodných disperzí.

28. Použití podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vodné disperze mají obsah pevné složky mezi 30 % a 60 % hmotn., výhodně mezi 35 % a 55 % hmotn. a že pH je mezi 6 a 10, výhodně mezi 7 a 9.

29. Způsob přípravy vodných disperzí ionomerních termoplastických polyuretanů podle nároků 1 až 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z následujících stupňů:

A) rozpuštění TPU v organickém rozpouštědle mísitelném s vodou a ohřátí směsi v případě že je to pro rozpuštění nutné,

B) přidání vody a anorganické nebo organické báze v dostatečném množství, tak aby pH získané výsledné disperze bylo mezi 6 a 10,

C) oddestilování organického rozpouštědla a přidání další vody dokud nevznikne disperze s obsahem pevné složky v rozmezí 30 % a 60 % hmotn.

30. Způsob podle nároku 29, v y z n a č u j í c í s e t í m, že organickérozpouštědlo mísitelné s vodou se zvolí ze skupiny, kterou tvoří aceton, pyrrolidon, tetrahydrofuran a dimethylformamid.

31. Způsob podle nároku 29 nebo 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se organická báze pro stupeň B vybere z alifatických aminů s řetězcem C₁-C₆ jako je triethylamin, případně hydroxylovaný, aromatické aminy a heterocyklické sloučeniny jako je morfolin a piperidin.

32. Způsob podle nároku 29 nebo 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že anorganická báze pro stupeň B se zvolí ze skupiny, kterou tvoří hydroxid amonný nebo alkalický a/nebo hydroxidy kovů alkalických zemin jako je hydroxid amonný, hydroxid sodný nebo hydroxid draselný a/nebo soli zásadité povahy jako jsou uhličitany a kyselé uhličitany

alkalického kovu.

33. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 29 až 32, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se přidá dostatečné množství báze a/nebo pufru, tak aby pH získané vodné disperze bylo mezi 7 a 9.

34. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 29 až 33, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se současně s odstraněním organického rozpouštědla přidá další voda pro doplnění potřebného objemu, případně s přidavkem neionogenního tenzidu, až do vzniku disperze s požadovaným obsahem pevné fáze, který je výhodně v rozmezí 35 % až 55 % hmotn.