



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2008145992/15**, 12.04.2007(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**12.04.2007**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**22.04.2006 DE 102006018826.8**  
**26.04.2006 DE 102006019742.9**(43) Дата публикации заявки: **27.05.2010** Бюл. № 15(45) Опубликовано: **20.01.2012** Бюл. № 2(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **US 4557219 A**, 10.12.1985. **US 4149815 A**,  
**17.04.1979**. **US 4554154 A**, 19.11.1985. **US**  
**2006/0057077 A1**, 16.03.2006. **RU 2254851 C1**,  
**27.06.2005**.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: **24.11.2008**(86) Заявка РСТ:  
**EP 2007/003244 (12.04.2007)**(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2007/121867 (01.11.2007)**

Адрес для переписки:

**105064, Москва, а/я 88, "Патентные  
поверенные Квашнин, Сапельников и  
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4**

(72) Автор(ы):

**НИСТЕН Мейке (DE),  
ХОФАККЕР Штеффен (DE),  
РИШЕ Торстен (DE),  
ДЕРР Себастиан (DE),  
ФЕЛЛЕР Томас (DE),  
МИХАЭЛИС Томас (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)****(54) ПОЛИМЕРНЫЕ ЖЕВАТЕЛЬНЫЕ МАССЫ ДЛЯ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гигиены и  
касается жевательных масс для ухода за  
полостью рта на основе вспененных  
синтетических полимеров, основанных на  
водной дисперсии полиуретана. Изобретениетакже касается способа получения указанных  
жевательных масс. Изобретение обеспечивает  
новые пригодные для ухода за ротовой  
полостью жевательные массы, которые не  
подвержены пластической деформации. 2 н. и 6  
з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

**A61K 9/68** (2006.01)**A23G 4/18** (2006.01)**A23G 4/08** (2006.01)**A61C 17/00** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008145992/15, 12.04.2007**(24) Effective date for property rights:  
**12.04.2007**

Priority:

(30) Priority:

**22.04.2006 DE 102006018826.8****26.04.2006 DE 102006019742.9**(43) Application published: **27.05.2010 Bull. 15**(45) Date of publication: **20.01.2012 Bull. 2**(85) Commencement of national phase: **24.11.2008**

(86) PCT application:

**EP 2007/003244 (12.04.2007)**

(87) PCT publication:

**WO 2007/121867 (01.11.2007)**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.  
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**NISTEN Mejke (DE),****KhOFAKKER Shteffen (DE),****RIShe Torsten (DE),****DERR Sebastian (DE),****FELLER Tomas (DE),****MIKhAEhLIS Tomas (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)****(54) POLYMERIC CHEWING MASSES FOR COSMETICS**

(57) Abstract:

FIELD: medicine.

SUBSTANCE: invention refers to hygiene and concerns chewing oral care masses based on foamed synthetic polymers of aqueous dispersed polyurethane. The invention also concerns a method

for producing such chewing masses.

EFFECT: invention provides new chewing masses suitable for oral care and not subject to plastic deformation.

8 cl, 1 tbl, 5 ex

Настоящее изобретение относится к новым жевательным массам для ухода за полостью рта на основе вспененных синтетических полимеров, к способу их изготовления и их применению.

5 Органические полимеры находят широкое применение в качестве сырьевых материалов для косметической продукции. Их используют во многих косметических изделиях, например, таких как спреи и гели для ухода за волосами, тушь для ресниц, губная помада, кремы и так далее. В сфере ухода за полостью рта полимеры используют, например, при изготовлении зубных щеток, зубных нитей и тому  
10 подобное.

В связи с растущей потребностью населения в уходе за полостью рта в периоды между приемами пищи или, например, после второго завтрака или потребления вкусовых продуктов (например, кондитерских изделий, никотина, алкоголя и так  
15 далее), а также в связи с повышенной мобильностью населения, например более частыми перелетами или перемещениями железнодорожным транспортом, во время которых обычная чистка зубов с использованием воды, зубной пасты и зубной щетки не представляется возможной, в недавнем прошлом были разработаны специальные изделия для ухода за зубами, такие как жевательная резинка или шелковые нити.

20 Жевательная резинка для ухода за зубами преимущественно состоит из так называемой основы жевательной резинки. Основа, в свою очередь, выполнена из натуральных или синтетических полимеров, например, таких как каучуковый латекс, простые поливиниловые эфиры, сополимеры изобутилена с простыми виниловыми эфирами, полиизобутилен и так далее. Подобные жевательные резинки как правило  
25 содержат в качестве средств для ухода за зубами контролирующие показатель pH вещества, которые предотвращают развитие кариеса. Однако в связи с присущей подобным жевательным резинкам пластичностью они вряд ли способствуют очистке жевательных поверхностей зубов и их боковых сторон. Общим недостатком  
30 жевательных резинок является также необходимость частого механического удаления использованных изделий с настилов для полов и дорожных покрытий, что, учитывая их повышенную клейкость, связано со значительными материальными издержками.

Наматываемая на палец специальная салфетка для ухода за зубами (например, изделия Oral-B Brush Aways<sup>TM</sup> фирмы Gillette GmbH & Co. OHG, Германия) хорошо  
35 очищает боковые поверхности зубов. Однако по очевидным эстетическим соображениям подобный способ ухода за зубами никогда не заменит их традиционную чистку зубной щеткой.

Была обнаружена возможность изготовления из синтетических или химически модифицированных натуральных полимеров вспененных материалов, которые, в  
40 частности, в связи с присущими им особенно благоприятными механическими свойствами, пригодны для применения в качестве жевательных масс в сфере ухода за полостью рта.

Таким образом, объектом настоящего изобретения являются жевательные массы из  
45 вспененных синтетических или химически модифицированных натуральных полимеров.

Характерная особенность предлагаемых в изобретении полимерных жевательных масс состоит в том, что в процессе жевания они сохраняют стабильную форму, то есть  
50 они не подвержены пластической деформации, присущей, например, жевательным резинкам согласно уровню техники, а, напротив, после воздействовавшей во время жевания механической нагрузки стремятся восстановить свою первоначальную форму благодаря релаксации полимерной основы. Именно это обстоятельство обуславливает

способность подобных жевательных резинок очищать зубы (прежде всего также боковые поверхности зубов).

Предлагаемые в изобретении полимерные жевательные массы предпочтительно обладают модулем при удлинении 100%, составляющим от 0,1 до 8,0 МПа, пределом прочности при растяжении от 0,5 до 80 МПа и растяжимостью от 100 до 3000%.

Особенно предпочтительные полимерные жевательные массы обладают модулем при удлинении 100%, составляющим от 0,3 до 3,5 МПа, пределом прочности при растяжении от 0,5 до 40 МПа и растяжимостью от 200 до 2000%.

Испытания на растяжение осуществляют согласно DIN 53504, используя образцы жевательных масс в виде выполненных согласно DIN 53504 двухсторонних лопаток S2. Модуль растяжения определяют согласно DIN EN ISO 527. Толщина образцов составляет 2,5+/-1 мм.

Кроме того, предпочтительно, если отношение предела прочности при растяжении предлагаемых в изобретении полимерных жевательных масс к модулю упругости больше или равно 1, предпочтительно больше 1,5 и особенно предпочтительно больше 2, а отношение произведения прочности при разрыве образцов с надрезом, определенной согласно DIN ISO 34-1 (2004), на модуль упругости к квадрату предела прочности при растяжении составляет менее 4 мм, предпочтительно менее 1,5 мм.

Наряду с этим полимерные жевательные массы должны обладать стабильностью при сжатии, составляющей более 50 МПа, предпочтительно более 75 МПа.

Другим объектом настоящего изобретения является способ изготовления предлагаемых в изобретении жевательных масс, в соответствии с которым синтетические или химически модифицированные натуральные полимеры или необходимые для их получения исходные вещества вспенивают при необходимости совместно с другими компонентами жевательных масс и одновременно или позже отверждают, получая вспененную структуру.

В качестве синтетических полимеров в принципе можно использовать любые известные специалистам синтетические или химически модифицированные натуральные полимерные материалы, которые способны к вспениванию с помощью при необходимости используемых рабочих газов или механической энергии. При этом для формирования стабильной вспененной структуры может оказаться благоприятным добавление вспенивающих агентов.

Подобные способные вспениваться синтетические полимеры могут являться мягкими пенополиуретанами, получаемыми из одного или нескольких (поли)изоцианатов и одного или нескольких многоатомных спиртовых компонентов, а также полимерами на основе термопластичных полиуретанов или водных полиуретановых дисперсий.

Кроме того, пригодны, например, поливинилхлоридные пластизоли, полиэтилены низкой плотности, сополимеры этилена с винилацетатом, синтетические или натуральные каучуки, силоксановые каучуки, а также смеси указанных полимеров.

Принципы получения пенопластов описаны, например, в главе „Fundamentals of Foam Formation" (J.H. Saunders, раздел 2, Polymer Foams, издатели Klempner, Frisch, издательство Carl Hanser, Мюнхен, 1991).

Синтетические полимеры сначала предпочтительно переводят в жидкую фазу, чтобы затем можно было выполнить реализуемое согласно изобретению вспенивание. В случае если компоненты пен сами не являются жидкостями, их переводят в жидкую фазу путем растворения в том или ином жидком компоненте. Для приготовления компонентов, находящихся в условиях вспенивания в жидком состоянии, например в

виде раствора, дисперсии или расплава, можно использовать также органические растворители, пластификаторы или воду, или плавить компоненты.

Собственно вспенивание осуществляют путем подачи воздуха, газообразного азота, низкокипящих жидкостей, таких как пентан, фторуглероды и метиленхлорид, или вспенивание происходит вследствие протекания химической реакции, такой как выделение диоксида углерода при химическом взаимодействии изоцианата с водой.

Отверждение с образованием вспененной структуры может наступать уже во время реализации стадии вспенивания. Подобный процесс может протекать, например, в случае использования для получения синтетического полимера смесей изоцианатов с многоатомными спиртами.

Отверждение непосредственно после пенообразования осуществляют, например, в случае использования водных полиуретановых дисперсий, которые сначала вспенивают и лишь затем подвергают сушке.

Наряду с химическим сшиванием или физической сушкой отверждение может быть выполнено также благодаря снижению температуры расплава, желированию пластизолой или коагуляции, осуществляемой, например, в случае латексов.

В соответствии с настоящим изобретением под отверждением с образованием вспененной структуры подразумевают перевод вспененной смеси в твердое состояние, осуществляемое таким образом, чтобы отсутствовало опадание пены с исчезновением присущей ей ячеистой структуры. Благодаря этому получают пены, которые в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения характеризуются указанными ниже значениями плотности.

Отверждение путем физической сушки предпочтительно осуществляют при температуре от 25 до 150°C, предпочтительно от 30°C до 120°C, особенно предпочтительно от 40 до 100°C. Для сушки можно использовать обычную сушилку.

Для изготовления предлагаемых в изобретении жевательных масс наряду с синтетическими или химически модифицированными натуральными полимерами или необходимыми для получения этих полимеров исходными веществами (I) можно совместно использовать также вспенивающие агенты (II), сшивающие агенты (III), загустители (IV), вспомогательные компоненты (V) и косметические добавки (VI).

Пригодными вспенивающими агентами (II) являются коммерчески доступные генераторы и/или стабилизаторы пены, например водорастворимые амиды жирных кислот, сульфосукцинамиды, углеводородсульфонаты, углеводородсульфаты или соли жирных кислот, липофильный остаток которых предпочтительно содержит 12-24 атомов углерода.

Предпочтительными вспенивающими агентами (II) являются алкансульфонаты или алкансульфаты с 12-22 атомами углерода в углеводородном остатке, алкилбензосульфаты или алкилбензосульфаты с 14-24 атомами углерода в углеводородном остатке, а также амиды или соли жирных кислот с 12-24 атомами углерода.

Под указанными выше амидами жирных кислот предпочтительно подразумевают амиды на основе жирных кислот и моноалканоламинов или диалканоламинов с 2-3-атомами углерода в алканоле. Солями жирных кислот могут являться, например, соли щелочных металлов, соли аминов или незамещенные соли аммония.

Типичными жирными кислотами, из которых получают указанные производные, являются лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, олеиновая, стеариновая, рицинолевая или арахидиновая кислота, жирные кислоты кокосового масла, жирные

кислоты животного жира, жирные кислоты соевого масла, а также продукты их гидрирования.

Особенно предпочтительными вспенивающими агентами (II) являются лаурилсульфат натрия, сульфосукцинамиды, стеараты аммония, а также их смеси.

Пригодными сшивающими агентами (III) являются, например, неблокированные полиизоцианаты, амидоформальдегидные и аминокформальдегидные смолы, фенольные смолы, альдегидные и кетонные смолы, например, такие как фенолформальдегидные смолы, резола, фурановые, карбамидные, карбаматные, триазиновые, меламиновые, бензогуанаминовые, цианамидные или анилиноформальдегидные смолы.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения использование сшивающих агентов (III) полностью исключается.

В соответствии с настоящим изобретением загустителями (IV) являются соединения, с помощью которых можно установить оптимальную для формирования и переработки предлагаемой в изобретении пены вязкость компонентов, соответственно их смесей. Пригодными загустителями являются торговые продукты, например, такие как природные органические загустители, в частности декстрины или крахмал, преобразованные методами органической химии природные вещества, например простые эфиры целлюлозы или гидроксиэтилцеллюлоза, продукты органического синтеза, например полиакриловые кислоты, поливинилпирролидоны, поли(мет)-акриловые соединения или полиуретаны (ассоциативные загустители), а также неорганические загустители, например бентониты или кремниевые кислоты.

Предпочтительным является использование в качестве загустителей продуктов органического синтеза. Особенно предпочтительно используют акрилатные загустители, которые перед добавлением при необходимости дополнительно разбавляют водой. Предпочтительными коммерчески доступными загустителями являются, например, следующие продукты: Mirox® AM (фирма BGB Stockhausen GmbH, Крефельд, Германия), Walocel® MT 6000 PV (фирма Wolff Cellulosics GmbH & Co KG, Вальсроде, Германия), Rheolate® 255 (фирма Elementies Specialities, Гент, Бельгия), Collacral® VL (фирма BASF AG, Людвигсхафен, Германия) и Aristoflex® AVL (фирма Clariant GmbH Сульцбах, Германия).

Вспомогательными компонентами (V) в соответствии с настоящим изобретением являются, например, антиоксиданты, светостабилизаторы и/или другие добавки, например, такие как эмульгаторы, наполнители, пластификаторы, пигменты, кремниевые золи, дисперсии алюминия, глинозема, средства, способствующие разливу, или тиксотропные добавки и так далее.

Косметическими добавками (VI) в соответствии с настоящим изобретением являются, например, вкусовые вещества, ароматизаторы, абразивные вещества, красители, сахаристые вещества и так далее, а также активные ингредиенты, такие как фторсодержащие соединения, средства для отбеливания зубов и так далее.

Содержание вспенивающих агентов (II), сшивающих агентов (III), загустителей (IV) и вспомогательных компонентов (V) соответственно может составлять до 20% масс., а косметических добавок (VI) до 80% масс. в пересчете на вспененную и подвергнутую сушке жевательную массу.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом предпочтительно используют от 80 до 99,5% масс. синтетических полимеров, химически модифицированных натуральных полимеров или необходимых для их получения исходных веществ (I), от 0 до 10% масс. компонента (II), от 0 до 10% масс.

компонента (III), от 0 до 10% масс. компонента (IV), от 0 до 10% масс. компонента (V) и от 0,1 до 20% масс. компонента (VI), причем сумма отдельных компонентов (I)-(VI) в пересчете на их нелетучие части составляет 100% масс.

5 В соответствии с предлагаемым в изобретении способом особенно предпочтительно используют от 80 до 99,5% масс. синтетических полимеров, химически модифицированных натуральных полимеров или необходимых для их получения исходных веществ (I), от 0 до 10% масс. компонента (II), от 0 до 10% масс. компонента (IV), от 0 до 10% масс. компонента (V) и от 0,1 до 15% масс. компонента (VI), причем сумма отдельных компонентов (I)-(VI) в пересчете на их нелетучие части составляет 100% масс.

10 В соответствии с предлагаемым в изобретении способом еще более предпочтительно используют от 80 до 99,5% масс. синтетических полимеров, химически модифицированных натуральных полимеров или необходимых для их получения исходных веществ (I), от 0,1 до 10% масс. компонента (II), от 0,1 до 10% масс. компонента (IV), от 0,1 до 10% масс. компонента (V) и от 0,1 до 15% масс. компонента (VI), причем сумма отдельных компонентов (I)-(VI) в пересчете на их нелетучие части составляет 100% масс...

20 Вспененные композиции могут быть нанесены на самые разные поверхности или введены в самые разные формы самыми разными методами. Однако предпочтительными методами их переработки являются литье, нанесение раклея, вальцевание, намазывание, шприцевание или распыление.

25 Подлежащую вспениванию или уже вспененную смесь с целью придания ей определенной формы перед дальнейшей переработкой можно нанести на поверхность или поместить в форму.

Плотность вспененного материала до его отверждения предпочтительно составляет от 200 до 800 г/л, особенно предпочтительно от 200 до 700 г/л, еще более предпочтительно от 300 до 600 г/л, в то время как образующаяся в результате сушки предлагаемая в изобретении жевательная масса обладает плотностью, предпочтительно составляющей от 50 до 600 г/л, особенно предпочтительно от 100 до 500 г/л.

30 Толщина предлагаемых в изобретении жевательных масс после реализации стадии сушки в типичных случаях составляет от 1 до 100 мм или от 1 до 50 мм, предпочтительно от 1 до 30 мм.

Предлагаемые в изобретении жевательные массы, например, в случае формирования покрытий из пены, обладающих особенно большой толщиной, можно наносить на самые разные основы или заливать в формы в виде нескольких слоев.

40 Кроме того, предлагаемые в изобретении вспененные композиции можно использовать также в комбинации с подложками из других материалов, например, текстильными подложками, бумагой и так далее, например, путем предварительного нанесения (например, наплавления) композиций на подобные подложки.

45 Предлагаемые в изобретении жевательные массы обладают отличными механическими свойствами, прежде всего высокой растяжимостью при повышенном пределе прочности при растяжении: следовательно, после процесса жевания они принимают свою первоначальную форму, обладают способностью очищать жевательные и боковые поверхности зубов и не приклеиваются к покрытиям для полов.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения в качестве синтетических полимеров (I) используют полиуретаны в виде водных дисперсий.

Подобные полиуретан-полимочевинные дисперсии (I) могут быть получены следующим образом:

А) сначала из

а1) органических полиизоцианатов,

а2) полимерных многоатомных спиртов со среднечисленной молекулярной массой от 400 до 8000 г/моль и ОН-функциональностью от 1,5 до 6,

а3) при необходимости используемых, содержащих гидроксильные функциональные группы соединений с молекулярной массой от 62 до 399 г/моль,

а4) при необходимости используемых, содержащих гидроксильные функциональные группы ионных или потенциально ионных и/или неионных средств гидрофилизации

синтезируют форполимеры с изоцианатными функциональными группами,

В) все или часть содержащихся в форполимерах свободных изоцианатных групп подвергают сопровождаемому удлинением цепей взаимодействию с

б1) содержащими функциональные аминогруппы соединениями с молекулярной массой от 32 до 400 г/моль и/или

б2) содержащими функциональные аминогруппы ионными или потенциально ионными средствами гидрофилизации,

причем во время или после осуществления стадии В) форполимеры диспергируют в воде, и причем часть или все содержащиеся в них потенциально ионные группы при необходимости могут быть переведены в ионную форму благодаря взаимодействию с нейтрализующим веществом.

Реакционноспособными по отношению к изоцианатам группами являются, например, аминогруппы, гидроксильные группы или меркаптогруппы.

Примерами используемых в качестве компонента а1) органических полиизоцианатов являются 1,4-бутилендиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат, изофорондиизоцианат, 2,2,4-триметилгексаметилендиизоцианат и/или 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат, изомеры бис(4,4'-изоцианатоциклогексил)метана или их смеси с любым соотношением изомеров, 1,4-циклогексильдиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,4-толуиленидиизоцианат и/или 2,6-толуиленидиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат, 2,2'-дифенилметандиизоцианат, 2,4'-дифенилметандиизоцианат и/или 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,3-бис(2-изоцианатопроп-2-ил)бензол и/или 1,4-бис(2-изоцианатопроп-2-ил)бензол, 1,3-бис(изоцианатометил)бензол, (S)-алкил-2,6-диизоцианатогексаноаты или (L)-алкил-2,6-диизоцианатогексаноаты с разветвленными, циклическими или ациклическими алкильными группами, содержащими до 8 атомов углерода.

Совместно с указанными выше полиизоцианатами можно использовать также соответствующие количества модифицированных диизоцианатов с уретдионовой, изоциануратной, уретановой, аллофанатной, биуретовой, иминооксадиазиндионовой и/или оксадиазининовой структурой, а также немодифицированный полиизоцианат с числом NCO-групп в молекуле более двух, например 4-изоцианатометил-1,8-октандиизоцианат (нонантриизоцианат) или трифенилметан-4,4',4''-триизоцианат.

Под полиизоцианатами или смесями полиизоцианатов указанного выше типа предпочтительно подразумевают соединения с исключительно алифатически и/или циклоалифатически соединенными изоцианатными группами, причем средняя NCO-функциональность подобной смеси составляет от 2 до 4, предпочтительно от 2 до 2,6 и особенно предпочтительно от 2 до 2,4.

В качестве компонента а1) особенно предпочтительно используют 1,6-

гексаметилендиизоцианат, изофорондиизоцианат, изомеры бис(4,4'-изоцианатоциклогексил)метана, а также их смеси.

В качестве компонента а2) предпочтительно используют полимерные многоатомные спирты со среднечисленной молекулярной массой от 400 до 6000 г/моль, особенно предпочтительно от 600 до 3000 г/моль.

ОН-функциональность компонента а2) предпочтительно составляет от 1,8 до 3, особенно предпочтительно от 1,9 до 2,1.

Подобными полимерными многоатомными спиртами являются известные из технологии лаковых полиуретановых покрытий сложные полиэфирполиолы, полиакрилатполиолы, полиуретанполиолы, поликарбонатполиолы, простые полиэфирполиолы, сложные полиэфирполиакрилатполиолы, полиуретанполиакрилатполиолы, сложные полиуретанполиэфирполиолы, простые полиуретанполиэфирполиолы, полиуретанполикарбонатполиолы и сложные полиэфирполикарбонатполиолы. Указанные соединения можно использовать в качестве компонента а2) по отдельности или в виде любых смесей друг с другом.

Пригодные сложные полиэфирполиолы являются известными продуктами поликонденсации диолов, а также при необходимости триолов и тетраолов, с дикарбоновыми кислотами, а также при необходимости трикарбоновыми и тетракарбоновыми кислотами, гидроксикислотами или лактонами. Для их получения вместо свободных поликарбоновых кислот можно использовать также ангидриды соответствующих поликарбоновых кислот или сложные эфиры на основе соответствующих поликарбоновых кислот и низших спиртов.

Примерами пригодных диолов являются этиленгликоль, бутенгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиалкиленгликоли, такие как полиэтиленгликоль, а также 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, бутандиол-1,3, бутандиол-1,4, гександиол-1,6 и его изомеры, неопентилгликоль или неопентилгликолевый эфир гидроксипивалиновой кислоты, причем предпочтительными являются гександиол-1,6 и его изомеры, неопентилгликоль и неопентилгликолевый эфир гидроксипивалиновой кислоты. Кроме того, можно использовать также многоатомные спирты, такие как триметилпропан, глицерин, эритрит, пентаэритрит, триметилбензол или трисгидроксиэтилизоцианурат.

В качестве дикарбоновых кислот можно использовать фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, тетрагидрофталевую кислоту, гексагидрофталевую кислоту, циклогександикарбоновую кислоту, адипиновую кислоту, азелаиновую кислоту, себаиновую кислоту, глутаровую кислоту, тетрахлорфталевую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, итаконовую кислоту, малоновую кислоту, пробковую кислоту, 2-метилянтарную кислоту, 3,3-диэтилглутаровую кислоту и/или 2,2-диметилянтарную кислоту. В качестве источника кислоты можно использовать также соответствующие ангидриды.

В случае если средняя функциональность подлежащего этерификации многоатомного спирта составляет более двух, можно дополнительно использовать также монокрбоновые кислоты, такие как бензойная кислота и гексанкарбоновая кислота.

Предпочтительными кислотами являются алифатические или ароматические кислоты указанного выше типа. Особенно предпочтительными являются адипиновая кислота, изофталевая кислота и фталевая кислота.

Гидроксикислотами, которые можно совместно использовать в качестве реагентов для синтеза сложного полиэфирполиола с концевыми гидроксильными группами,

являются, например, гидроксикапроновая кислота, гидроксимасляная кислота, гидроксидекановая кислота, гидроксистеариновая кислота и подобные гидроксикислоты. Пригодными лактонами являются капролактон, бутиролактон и его гомологи. Предпочтительным является капролактон.

Кроме того, в качестве компонента а2) можно использовать содержащие гидроксильные группы поликарбонаты, предпочтительно поликарбонатдиолы, со среднечисленной молекулярной массой ( $M_n$ ) от 400 до 8000 г/моль, предпочтительно от 600 до 3000 г/моль. Подобные поликарбонаты могут быть получены взаимодействием производных угольной кислоты, таких как дифенилкарбонат, диметилкарбонат или фосген, с многоатомными спиртами, предпочтительно диолами.

Примерами пригодных диолов являются этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,8-октандиол, неопентилгликоль, 1,4-бисгидроксиметилциклогексан, 2-метил-1,3-пропандиол, 3-метил-1,5-пентандиол, 2,2,4-триметилпентандиол-1,3, дипропиленгликоль, полипропиленгликоли, дибутиленгликоль, полибутиленгликоли, бисфенол-А, тетрабромбисфенол-А и модифицированные лактоном диолы указанного выше типа. Можно использовать также смеси разных диолов.

Диольный компонент предпочтительно содержит от 40 до 100% масс. гександиола, причем предпочтительными диолами являются 1,6-гександиол и/или производные гександиола. Подобные производные основаны на гександиоле и наряду с концевыми гидроксильными группами содержат сложноэфирные группы или группы простого эфира. Они могут быть получены взаимодействием гександиола с избыточным количеством капролактона или самоэтерификацией гександиола, приводящей к образованию дигексиленгликоля или тригексиленгликоля.

В качестве компонента а2) вместо чистых поликарбонатдиолов или в дополнение к ним можно использовать также простые полиэфирполикарбонатдиолы, которые в качестве диольного компонента наряду с указанными выше диолами содержат также простые полиэфирдиолы.

Содержащие гидроксильные группы поликарбонаты предпочтительно обладают линейной структурой, однако благодаря встраиванию в их цепи полифункциональных компонентов, прежде всего низкомолекулярных многоатомных спиртов, они могут содержать также разветвления. Пригодными многоатомными спиртами являются, например, глицерин, триметилпропан, гексантиол-1,2,6, бутантиол-1,2,4, триметилпропан, триметилэтан, пентаэритрит, хинит, маннит, сорбит, метилгликозид или 1,3,4,6-диангидрогексит.

Пригодными простыми полиэфирполиолами являются, например, известные из химии полиуретанов политетраметиленгликольполиэфиры, которые могут быть получены катионной полимеризацией тетрагидрофурана с раскрытием цикла.

Пригодными простыми полиэфирполиолами являются также известные продукты присоединения оксида стирола, этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксидов и/или эпихлоргидрина к бифункциональным или полифункциональным молекулам стартовых соединений.

Пригодными стартовыми соединениями являются любые известные из уровня техники соединения подобного типа, например вода, бутилдигликоль, глицерин, диэтиленгликоль, триметилпропан, пропиленгликоль, сорбит, этилендиамин, триэтаноламин или 1,4-бутандиол.

В особенно предпочтительных вариантах осуществления изобретения полиуретановые дисперсии (I) содержат в качестве компонента а2) смесь

поликарбонатполиолов с политетраметиленгликольполиолами. Подобные смеси содержат от 20 до 80% масс. поликарбонатполиолов и от 80 до 20% масс. политетраметиленгликольполиолов. Смеси предпочтительно содержат от 30 до 75% масс. политетраметиленгликольполиолов и от 25 до 70% масс. поликарбонатполиолов. 5  
Особенно предпочтительно подобные смеси содержат от 35 до 70% масс. политетраметиленгликольполиолов и от 30 до 65% масс. поликарбонатполиолов, соответственно при условии, что сумма указанных в массовых процентах количеств поликарбонатполиолов и политетраметиленгликольполиолов составляет 100% масс., а 10  
суммарное содержание поликарбонатполиолов и политетраметиленгликольполиэфирполиолов в компоненте а2) составляет по меньшей мере 50% масс., предпочтительно 60% масс. и особенно предпочтительно по меньшей мере 70% масс.

В качестве компонента а3) можно использовать многоатомные спирты с указанной выше молекулярной массой, содержащие до 20 атомов углерода, такие как 15  
этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,3-бутиленгликоль, циклогександиол, 1,4-циклогександиметанол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, простой дигидроксиэтиловый эфир гидрохинона, бисфенол-А (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан), гидрированный бисфенол-А (2,2-бис(4- 20  
гидрокси-циклогексил)пропан), триметилпропан, глицерин и пентаэритрит, а также любые смеси указанных спиртов друг с другом.

В качестве компонента а3) можно использовать также обладающие указанной выше молекулярной массой сложные эфирдиолы, такие как сложный эфир  $\alpha$ -гидроксibuтил- $\epsilon$ -гидроксикапроновой кислоты, сложный эфир  $\omega$ -гидроксигексил- $\gamma$ -гидроксимасляной кислоты, сложный  $\beta$ -гидрокси-этиловый эфир адипиновой кислоты или сложный бис( $\beta$ -гидрокси-этиловый) эфир терефталевой кислоты. 25

Кроме того, в качестве компонента а3) можно использовать содержащие гидроксильные группы монофункциональные соединения. Примерами подобных монофункциональных соединений являются этанол, н-бутанол, монобутиловый эфир 30  
этиленгликоля, монометиловый эфир диэтиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, монометиловый эфир пропиленгликоля, монометиловый эфир дипропиленгликоля, монометиловый эфир трипропиленгликоля, монопропиловый эфир дипропиленгликоля, монобутиловый 35  
эфир пропиленгликоля, монобутиловый эфир дипропиленгликоля, монобутиловый эфир трипропиленгликоля, 2-этилгексанол, 1-октанол, 1-додеканол и 1-гексадеканол.

Под используемыми в качестве компонента а4) ионными или потенциально ионными и/или неионными средствами гидрофилизации с гидроксильными 40  
функциональными группами подразумевают любые соединения, которые содержат по меньшей мере одну реакционноспособную по отношению к изоцианатам гидроксильную группу, а также по меньшей мере одну функциональную группу, например, такую как  $-\text{COOY}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Y}$ ,  $-\text{PO}(\text{OY})_2$  ( $\text{Y}^+$  означает, например,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  или катион металла),  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NR}_3^+$  ( $\text{R}$  означает водород, алкил или арил), которая 45  
диссоциирует в водных средах с равновесием диссоциации, зависящим от показателя рН, вследствие чего может обладать отрицательным или положительным зарядом или может быть нейтральной.

Ионными или потенциально ионными гидрофилизующими соединениями, 50  
пригодными для использования в качестве компонента а4), являются, например, моногидроксикислоты, дигидроксикислоты, моногидроксисульфокислоты, дигидроксисульфокислоты, моногидроксифосфоновые кислоты, дигидроксифосфоновые кислоты, а также их соли, такие как диметилпропионовая

кислота, диметилмасляная кислота, гидроксипивалиновая кислота, яблочная кислота, лимонная кислота, гликолевая кислота, молочная кислота, пропоксированный аддукт 2-бутендиола и  $\text{NaHSO}_3$ , описанный, например, в немецкой заявке на патент DE-A 2446440 (соединения формул (I-III) на страницах 5-9), а также соединения, катионные группы которых содержат в качестве гидрофильных составляющих способные к превращению структурные звенья, например, на основе амина, такие как N-метилдиэтаноламин.

Ионными или потенциально ионными средствами гидрофилизации, предпочтительно используемыми в качестве компонента а4), являются соединения указанного выше типа, которые оказывают гидрофилизующее действие благодаря присутствию в них анионных, предпочтительно карбоксильных, карбоксилатных и/или сульфонатных групп.

Особенно предпочтительными ионными или потенциально ионными средствами гидрофилизации являются соединения, которые в качестве анионных или потенциально анионных групп содержат карбоксильные и/или сульфонатные группы, такие как соли диметилпропионовой или диметилмасляной кислоты.

Пригодными для использования в качестве компонента а4) неионными гидрофилизующими соединениями являются, например, простые полиоксипропиленовые эфиры, которые в качестве реакционноспособных по отношению к изоцианатам групп содержат по меньшей мере одну гидроксильную или аминогруппу.

Примерами подобных неионных соединений являются моногидроксифункциональные полиоксипропиленовые эфиры, среднестатистическое содержание этиленоксидных структурных единиц в молекуле которых составляет от 5 до 70, предпочтительно от 7 до 55: например, соединения, которые могут быть получены известным методом алкоксипирования пригодных стартовых соединений (смотри, например, Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4-е издание, том 19, издательство Chemie, Вейнгейм, 31-38).

Речь при этом идет о чисто полиоксипропиленовых или о смешанных полиоксипропиленовых эфирах, которые содержат по меньшей мере 30% мол., предпочтительно по меньшей мере 40% мол. этиленоксидных структурных единиц (в пересчете на сумму структурных единиц всех алкиленоксидов).

Особенно предпочтительными неионными соединениями являются моnofункциональные смешанные полиоксипропиленовые эфиры, которые содержат от 40 до 100% мол. этиленоксидных и от 0 до 60% мол. пропиленоксидных структурных единиц.

Стартовыми соединениями, пригодными для синтеза указанных выше неионных средств гидрофилизации, являются насыщенные одноатомные спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, втор-бутанол, изомеры пентанола, гексанола, октанола и нонанола, н-деканол, н-додеканол, н-тетрадеканол, н-гексадеканол, н-октадеканол, циклогексанол, изомеры метилциклогексанола или гидроксиметилциклогексан, 3-этил-3-гидроксиметилэксан или тетрагидрофурановый спирт, простые моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля, например, такие как монобутиловый эфир диэтиленгликоля, ненасыщенные спирты, такие как аллиловый спирт, 1,1-диметилаллиловый спирт или олеиновый спирт, ароматические спирты, такие как фенол, изомеры крезолы или метоксифенола, арилатифатические спирты, такие как бензиловый спирт, анисовый спирт или коричный спирт, вторичные моноамины, такие как диметиламин,

диэтиламин, дипропиламин, диизопропиламин, дибутиламин, бис(2-этилгексил)амин, N-метилциклогексиламин, N-этил-циклогексиламин или дициклогексиламин, а также гетероциклические вторичные амины, такие как морфолин, пирролидин, пиперидин или 1H-пиразол. Предпочтительными стартовыми соединениями являются насыщенные одноатомные спирты указанного выше типа. В качестве стартовых соединений особенно предпочтительно используют монобутиловый эфир диэтиленгликоля или n-бутанол.

Пригодными для алкоксилирования алкиленоксидами прежде всего являются этиленоксид и пропиленоксид, которые можно использовать для осуществления этой реакции, добавляя в произвольной последовательности или в виде смеси.

В качестве компонента b1) можно использовать диамины или полиамины, такие как 1,2-этилендиамин, 1,2-диаминопропан, 1,3-диаминопропан, 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан, изофорондиамин, смесь 2,2,4-триметилгексаметилендиамина с 2,4,4-триметилгексаметилендиамином, 2-метилпентаметилендиамин, диэтилентриамин, 1,3-ксилилендиамин, 1,4-ксилилендиамин,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметил-1,3-ксилилендиамин,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметил-1,4-ксилилендиамин, 4,4-диаминодициклогексилметан и/или диметилэтилендиамин. Кроме того, в качестве компонента b1) можно использовать гидразин, а также гидразиды, такие как дигидразид адипиновой кислоты.

Наряду с указанными выше соединениями в качестве компонента b1) можно использовать также соединения, которые кроме первичной аминогруппы содержат также вторичные аминогруппы или кроме первичной или вторичной аминогруппы содержат также гидроксильные группы. Примерами подобных соединений являются первичные или вторичные амины, такие как диэтанолламин, 3-амино-1-метиламинопропан, 3-амино-1-этиламинопропан, 3-амино-1-циклогексиламинопропан, 3-амино-1-метиламинобутан или алканолламины, такие как N-аминоэтилэтанолламин, этанолламин, 3-аминопропанол и неопентанолламин.

Кроме того, в качестве компонента b1) можно использовать монофункциональные аминосоединения, например, такие как метиламин, этиламин, пропиламин, бутиламин, октиламин, лауриламин, стеариламин, изононил-оксипропиламин, диметиламин, диэтиламин, дипропиламин, дибутиламин, N-метиламинопропиламин, диэтил(метил)аминопропиламин, морфолин, пиперидин или соответствующие замещенные производные, амидамины на основе двухпервичных аминов и монокарбоновых кислот, монокетимы двухпервичных аминов и первичных/третичных аминов, таких как N,N-диметиламинопропиламин.

Предпочтительно используют 1,2-этилендиамин, гидразингидрат, 1,4-диаминобутан, изофорондиамин и диэтилентриамин.

Под используемыми в качестве компонента b2) ионными или потенциально ионными средствами гидрофилизации подразумевают любые соединения, которые содержат по меньшей мере одну реакционноспособную по отношению к изоцианатам аминогруппу, а также по меньшей мере одну функциональную группу, например, такую как  $-\text{COOY}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Y}$ ,  $-\text{PO}(\text{OY})_2$  ( $\text{Y}^+$  означает, например,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  или катион металла),  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NR}_3^+$  (R означает водород, алкил или арил), которая диссоциирует в водных средах с равновесием диссоциации, зависящим от показателя pH, вследствие чего может обладать отрицательным или положительным зарядом или может быть нейтральной.

Пригодными ионными или потенциально ионными гидрофилизующими соединениями являются, например, моноаминокислоты, диаминокислоты, моноаминосulьфокислоты, диаминосulьфокислоты, моноаминофосфоновые кислоты,

диаминофосфоновые кислоты, а также их соли. Примеры подобных ионных, соответственно потенциально ионных средств гидрофилизации являются N-(2-аминоэтил)-β-аланин, 2-(2-аминоэтиламино)-этансульфокислота, этилендиаминпропилсульфокислота, этилендиаминбутилсульфокислота, 1,2-пропилендиамин-β-этилсульфокислота, 1,3-пропилендиамин-β-этилсульфокислота, глицин, аланин, таурин, лизин, 3,5-диаминобензойная кислота и продукт присоединения изофорондиизоцианата к акриловой кислоте (смотри пример 1 из европейской заявки на патент EP-A 0916647). Кроме того, в качестве анионного или потенциально анионного средства гидрофилизации можно использовать циклогексил-аминопропансульфокислоту согласно международной заявке на патент WO-A 01/88006.

Предпочтительно используемыми в качестве компонента b2) ионными или потенциально ионными средствами гидрофилизации являются соединения указанного выше типа, которые оказывают гидрофилизующее действие благодаря присутствию в них анионных, предпочтительно карбоксильных, карбоксилатных и/или сульфонатных групп.

Особенно предпочтительными ионными или потенциально ионными средствами гидрофилизации b2) являются соединения, которые содержат карбоксильные и/или сульфонатные группы в качестве анионных или потенциально анионных групп, такие как соли N-(2-аминоэтил)-β-аланина или 2-(2-аминоэтиламино)этансульфокислоты, или продукт присоединения изофорондиизоцианата к акриловой кислоте (пример 1 из европейской заявки на патент EP-A 0916647).

Для гидрофилизации предпочтительно используют смесь анионных, соответственно потенциально анионных средств гидрофилизации с неионными средствами гидрофилизации.

Отношение содержащихся в компоненте a1) изоцианатных групп к содержащимся в компонентах a2)-a4) группам, реакционноспособным по отношению к изоцианатам, при синтезе форполимеров с функциональными изоцианатными группами находится в интервале от 1,05 до 3,5, предпочтительно от 1,2 до 3,0, особенно предпочтительно от 1,3 до 2,5.

Соединения с функциональными аминогруппами используют на стадии В) в таком количестве, чтобы эквивалентному соотношению между содержащимися в этих соединениях реакционноспособными по отношению к изоцианатам аминогруппами и свободными изоцианатными группами форполимера соответствовал интервал от 40 до 150%, предпочтительно от 50 до 125%, особенно предпочтительно от 60 до 120%.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения используют анионно и неионно гидрофилизированные полиуретановые дисперсии, синтез которых осуществляют, используя следующие количества компонентов a1)-a4) и b1)-b2) (сумма отдельных количеств составляет 100% масс.):

от 5 до 40% масс. компонента a1),  
от 55 до 90% масс. компонента a2),  
от 0,5 до 20% масс. суммы компонентов a3) и b1),  
от 0,1 до 25% масс. суммы компонентов a4) и b2),  
причем в пересчете на общие количества компонентов a1)-a4) и b1)-b2) используют от 0,1 до 5,0% масс. анионных или потенциально анионных средств гидрофилизации a4) и b2).

Количества компонентов a1)-a4) и b1)-b2) особенно предпочтительно составляют: от 5 до 35% масс. компонента a1),

от 60 до 90% масс. компонента а2),  
 от 0,5 до 15% масс. суммы компонентов а3) и b1),  
 от 0,1 до 15% масс. суммы компонентов а4) и b2),  
 причем в пересчете на общие количества компонентов а1)-а4) и b1)-b2) используют  
 5 от 0,2 до 4,0% масс. анионных или потенциально анионных средств гидрофилизации  
 а4) и b2).

Количества компонентов а1)-а4) и b1)-b2) еще более предпочтительно составляют:  
 от 10 до 30% масс. компонента а1),  
 10 от 65 до 85% масс. компонента а2),  
 от 0,5 до 14% масс. суммы компонентов а3) и b1),  
 от 0,1 до 13,5% масс. суммы компонентов а4) и b2),  
 причем в пересчете на общие количества компонентов а1)-а4) используют от 0,5  
 до 3,0% масс. анионных или потенциально анионных средств гидрофилизации.

15 В особенно предпочтительных вариантах осуществления изобретения  
 полиуретановые дисперсии (I) получают, используя в качестве компонента а1)  
 изофорондиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат и/или изомеры бис(4,4'-  
 изоцианатоциклогексил)метана, а в качестве компонента а2) смесь  
 20 поликарбонатполиолов с политетраметилентглицольполиолами.

Смесь а2) содержит от 20 до 80% масс. поликарбонатполиолов и от 80 до 20% масс.  
 политетраметилентглицольполиолов. Смесь а2) предпочтительно содержит от 30  
 до 75% масс. политетраметилентглицольполиолов и от 25 до 70% масс.  
 поликарбонатполиолов. Смесь а2) особенно предпочтительно содержит от 35 до 70%  
 25 масс. политетраметилентглицольполиолов и от 30 до 65% масс. поликарбонатполиолов  
 при условии, что сумма указанных массовых процентов поликарбонатполиолов и  
 политетраметилентглицольполиолов составляет 100% масс., а суммарное содержание  
 поликарбонатполиолов и политетраметилентглицольполиэфирполиолов в компоненте  
 30 а2) составляет по меньшей мере 50% масс., предпочтительно 60% масс. и особенно  
 предпочтительно по меньшей мере 70% масс.

Подобные полиуретановые дисперсии можно получать в одну или несколько  
 стадий в гомогенной фазе или, в случае многоступенчатого синтеза, дисперсной фазе.  
 После полного или частичного полиприсоединения компонентов а1)-4) реализуют  
 35 стадию диспергирования, эмульгирования или растворения. Непосредственно вслед за  
 этим при необходимости осуществляют дальнейшее полиприсоединение или  
 модифицируют форполимер в дисперсной фазе.

Для этой цели можно использовать любые известные из уровня техники методы,  
 40 например, такие как смешивание с форполимером, ацетоновый метод или метод  
 диспергирования в расплаве. Предпочтительным является использование ацетонового  
 метода.

Для получения полиуретановых дисперсий ацетоновым методом компоненты а2)-  
 а4), которые, очевидно, не содержат первичных или вторичных аминогрупп, а также  
 45 используемый для синтеза полиуретанового форполимера с изоцианатными  
 функциональными группами полиизоцианатный компонент а1) обычно полностью  
 или частично вводят в реакционную систему, при необходимости разбавляют  
 смешивающимися с водой, однако инертным по отношению к изоцианатным группам  
 50 растворителем и нагревают до температуры от 50 до 120°C. Для ускорения реакции  
 полиприсоединения можно использовать известные из химии полиуретанов  
 катализаторы.

Пригодными растворителями являются обычные алифатические кето-

функциональные растворители, такие как ацетон и 2-бутанон, которые можно не только полностью вводить в начале синтеза, но и при необходимости добавлять по частям позже. Предпочтительными растворителями являются ацетон и 2-бутанон.

Дополнительно можно использовать другие растворители (соразтворители), такие как ксилол, толуол, циклогексан, бутилацетат, метоксипропилацетат, N-метилпирролидон, N-этилпирролидон и растворители, содержащие структурные единицы простых или сложных эфиров, которые затем полностью или частично удаляют отгонкой или, в случае N-метилпирролидона и N-этилпирролидона, полностью оставляют в дисперсии.

В особом варианте осуществления изобретения использование соразтворителей полностью исключается.

Затем дозируют при необходимости не введенные в начале синтеза компоненты a1)-a4).

Взаимодействие компонентов a1)-a4), приводящее к образованию форполимера, реализуют частично или полностью, предпочтительно полностью. В результате происходящего в массе или растворе взаимодействия получают полиуретановые форполимеры, содержащие свободные изоцианатные группы.

Для осуществляемого на стадии нейтрализации частичного или полного превращения потенциально анионных групп в анионные группы используют основания, такие как третичные амины, например триалкиламины с 1-12 атомами углерода, предпочтительно с 1-6 атомами углерода в каждом из алкильных остатков, или щелочи, такие как гидроксиды щелочных металлов.

Примерами пригодных оснований являются триметиламин, триэтиламин, метилдиэтиламин, трипропиламин, N-метилморфолин, метилдиизопропиламин, этилдиизопропиламин и диизопропилэтиламин. Подобно диалкилмоноалканоламинам, алкилдиалканоламинам и триалканоламинам алкильные остатки могут содержать также, например, гидроксильные группы. В качестве нейтрализующих веществ при необходимости можно использовать также неорганические основания, такие как водный раствор аммиака, гидроксида натрия или гидроксида калия.

Предпочтительными нейтрализующими веществами являются аммиак, триэтиламин, триэтанолламин, диметилэтанолламин или диизопропилэтиламин, а также гидроксид натрия.

В случае катионных групп используют диметиловый эфир серной кислоты, янтарную или фосфорную кислоту.

Количество используемых для нейтрализации оснований составляет от 50 до 125% мол., предпочтительно от 70 до 100% мол. от количества подлежащих нейтрализации кислотных групп. Нейтрализацию можно осуществлять также одновременно с диспергированием полимера: в подобном случае используемая для диспергирования вода уже содержит нейтрализующее вещество.

Непосредственно после этого полученный форполимер на дополнительной стадии растворяют в алифатических кетонах, таких как ацетон или 2-бутанон (если он уже не был растворен полностью или частично).

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом аминные компоненты b1) и b2) можно использовать по отдельности или в смеси при необходимости в разбавленном водой или растворителем состоянии, причем в принципе их можно вводить в произвольной последовательности.

В случае совместного использования в качестве разбавителей воды или

органического растворителя их содержание в присутствующих в компоненте б) реагентах, предназначенных для удлинения цепей, предпочтительно составляет от 70 до 95% масс.

Диспергирование предпочтительно осуществляют после удлинения цепей. С этой целью растворенный полиуретан с удлиненными цепями вводят в диспергирующую воду при необходимости при одновременном воздействии сильного сдвига (например, при интенсивном перемешивании) или, наоборот, диспергирующую воду при перемешивании добавляют к растворам полиуретана с удлиненными цепями.

Предпочтительным является введение воды в растворенный полиуретан с удлиненными цепями.

Растворитель, остающийся в дисперсиях после реализации стадии диспергирования, затем обычно удаляют отгонкой. Растворитель можно удалять также уже в процессе диспергирования.

Остаточное содержание органических растворителей в получаемых согласно изобретению дисперсиях в типичных случаях составляет менее 1,0% масс., предпочтительно менее 0,5% масс., особенно предпочтительно менее 0,1% масс. и еще более предпочтительно менее 0,05% масс. в пересчете на общую дисперсию.

Показатель pH получаемых согласно изобретению дисперсий в типичных случаях составляет менее 9,0, предпочтительно менее 8,5, особенно предпочтительно менее 8,0.

Содержание твердого вещества в полиуретановой дисперсии в типичных случаях составляет от 20 до 70% масс., предпочтительно от 30 до 65% масс., особенно предпочтительно от 40 до 63% масс. и еще более предпочтительно от 50 до 63% масс.

Кроме того, получаемые согласно изобретению полиуретан-полимочевинные дисперсии (I) могут быть подвергнуты модифицированию полиакрилатами. Для этого, как описано, например, в немецкой заявке на патент DE-A-1953348 и европейских заявках на патент EP-A-0167188, EP-A-0189945 и EP-A-0308115, в присутствии полиуретановой дисперсии осуществляют эмульсионную полимеризацию олефинненасыщенных мономеров, например сложных эфиров на основе (мет)акриловой кислоты и спиртов с 1-18 атомами углерода, а также стирола, сложных виниловых эфиров или бутадиена. Подобные мономеры содержат одну или более олефиновых двойных связей. Кроме того, они могут содержать функциональные группы, такие как гидроксильные, эпоксидные и метилольные группы или группы ацетоацетокси.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления изобретения подобное модифицирование исключается.

Получаемые согласно изобретению полиуретанполимочевинные дисперсии (I), в принципе, можно смешивать с другими водными связующими. Подобные водные связующие могут состоять, например, из сложных полиэфиров, полиакрилатов, полиэпоксидов или полиуретанов. Кроме того, указанные дисперсии можно комбинировать с отверждаемыми излучением связующими, например, как описано в европейской заявке на патент EP-A-0753531. Полиуретан-полимочевинные дисперсии (I) можно смешивать также с другими анионными или неионными дисперсиями, например, такими как дисперсии поливинилацетата, полиэтилена, полистирола, полибутадиена, поливинилхлорида, полиакрилата и сополимерные дисперсии.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления изобретения подобное модифицирование исключается.

Примеры

В отсутствие особых указаний приведенные ниже данные выражены в единицах массы.

Содержание твердого вещества определяли согласно DIN-EN ISO 3251.

В отсутствие иных указаний содержание NCO-групп определяли волнометрическим методом согласно DIN-EN ISO 11909.

Используемые вещества и сокращения

Диаминосульфат:  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$  (45-процентный водный раствор).

|                   |                                                                                                                                                                                                                         |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Desmophen® C2200: | поликарбонатполиол с гидроксильным числом 56 мг КОН/г и среднечисленной молекулярной массой 2000 г/моль (фирма Bayer Materialscience AG, Leverkusен, Германия).                                                         |
| PolyTHF® 2000:    | политетраметилентглицольполиол с гидроксильным числом 56 мг КОН/г и среднечисленной молекулярной массой 2000 г/моль (фирма BASF AG, Людвигсхафен, Германия).                                                            |
| PolyTHF® 1000:    | политетраметилентглицольполиол с гидроксильным числом 112 мг КОН/г и среднечисленной молекулярной массой 1000 г/моль (фирма BASF AG, Людвигсхафен, Германия).                                                           |
| Полиэфир LB 25:   | монофункциональный простой полиэфир на основе этиленоксида/пропиленоксида со среднечисленной молекулярной массой 2250 г/моль и гидроксильным числом 25 мг КОН/г (фирма Bayer Materialscience AG, Leverkusен, Германия). |
| Stokal® STA:      | вспенивающий агент на основе стеарата аммония с содержанием активного вещества 30% (фирма Bozzetto GmbH, Крефельд, Германия).                                                                                           |
| Stokal® SR:       | вспенивающий агент на основе сукцината с содержанием активного вещества около 34% (фирма Bozzetto GmbH, Крефельд, Германия).                                                                                            |
| Mirox AM:         | водная дисперсия сополимера акриловой кислоты (фирма BGB Stockhausen GmbH, Крефельд, Германия).                                                                                                                         |
| Borchigel ALA:    | водный раствор анионного акрилового полимера (фирма Borchers GmbH, Лангенфельд, Германия).                                                                                                                              |
| Octosol SLS:      | водный раствор лаурилсульфата натрия (фирма Tiarco Chemical Europe GmbH, Нюрнберг, Германия).                                                                                                                           |
| Octosol 845:      | эфир лаурилсульфата натрия (фирма Tiarco Chemical Europe GmbH, Нюрнберг, Германия).                                                                                                                                     |

Средний размер частиц полиуретановых дисперсий (среднечисленные значения) определяли методом лазерной корреляционной спектроскопии на приборе Malvern Zetasizer 1000 фирмы Malver Inst. Limited.

Пример 1. Полиуретановая дисперсия (компонент I)

144,5 г Desmophen® C2200, 188,3 г PolyTHF® 2000, 71,3 г PolyTHF® 1000 и 13,5 г полиэфира LB 25 нагревали до температуры 70°C. Затем при 70°C в течение 5 минут добавляли смесь 45,2 г гексаметилендиизоцианата с 59,8 г изофорондиизоцианата, и компоненты перемешивали с обратным холодильником, пока не достигали теоретического содержания NCO-групп. Полученный форполимер растворяли при 50°C в 1040 г ацетона, после чего в течение 10 минут дозировали раствор 1,8 г гидразингидрата и 9,18 г диаминосульфата в 41,9 г воды. Время последующего дополнительного перемешивания составляло 10 минут. После добавления раствора 21,3 г изофорондиамин в 106,8 г воды полимер в течение 10 минут диспергировали при добавлении 254 г воды. Затем растворитель удаляли отгонкой в вакууме, получая стабильную при хранении дисперсию с содержанием твердого вещества 60,0%.

Пример 2. Полиуретановая дисперсия (компонент I)

2159,6 г бифункционального сложного полиэфирполиола на основе адипиновой кислоты, неопентилгликоля и гександиола (средняя молекулярная масса 1700 г/моль, гидроксильное число 66 мг КОН/г) и 72,9 г монофункционального простого полиэфира на основе этиленоксида/пропиленоксида (70/30) (средняя молекулярная масса 2250 г/моль, гидроксильное число 25 мг КОН/г) нагревали до температуры 65°C. Затем в течение 5 минут при 65°C добавляли смесь 241,8 г гексаметилендиизоцианата с 320,1 г изофорондиизоцианата, и компоненты перемешивали при 100°C, пока не достигали теоретического содержания NCO-групп (4,79%). Полученный форполимер растворяли при 50°C в 4990 г ацетона, после

чего в течение 2 минут дозировали раствор 187,1 г изофорондиамин в 322,7 г ацетона. Время последующего дополнительного перемешивания составляло 5 минут. Затем в течение 5 минут дозировали раствор 63,6 г диаминосульфоната и 6,5 гидразингидрата в 331,7 г воды. Полимер диспергировали при добавлении 1640,4 г воды. После  
5 удаления растворителя отгонкой в вакууме получали стабильную при хранении полиуретановую дисперсию с содержанием твердого вещества 58,9%.

Пример 3. Полиуретановая дисперсия (компонент I)

2210,0 г бифункционального сложного полиэфирполиола на основе адипиновой  
10 кислоты, неопентилгликоля и гександиола (средняя молекулярная масса 1700 г/моль, гидроксильное число 66 мг КОН/г) нагревали до температуры 65°C. Затем в течение 5 минут при 65°C добавляли смесь 195,5 г гексаметилендиизоцианата с 258,3 г изофорондиизоцианата, и компоненты перемешивали при 100°C, пока не достигали теоретического содержания NCO-групп (3,24%). Полученный форполимер растворяли  
15 при 50°C в 4800 г ацетона, после чего в течение 5 минут дозировали раствор 29,7 г этилендиамина и 95,7 г диаминосульфоната в 602 г воды. Время последующего дополнительного перемешивания составляло 15 минут. Затем полимер в течение 20 минут диспергировали при добавлении 1169 г воды. Растворитель удаляли отгонкой в  
20 вакууме, получая стабильную при хранении дисперсию с содержанием твердого вещества 60,0%.

Пример 4. Изготовление предлагаемой в изобретении жевательной массы

1000 г коммерчески доступной полиуретановой дисперсии (I) (продукт Impranil DLU  
фирмы Bayer Materialscience AG, Германия) смешивали с 15 г Stokal STA (II), 20 г Stokal  
25 SR (II) и 30 г Borchigel ALA (IV), и полученную смесь вспенивали воздухом с помощью ручного электромиксера. Плотность полученной вспененной пасты составляла 400 г/л. Затем на устройстве для изготовления пленок, состоящем из двух полированных валков с точно регулируемым зазором, вспененную пасту наносили на  
30 антиадгезионную бумагу, которую вводили перед обогреваемым задним валиком. Расстояние между бумагой и передним валиком регулировали посредством пластинчатого калибра. Указанное расстояние соответствовало толщине образующегося (мокрого) покрытия, которую подбирали таким образом, чтобы  
толщина слоя после сушки составляла более 100 мкм. Затем полученный  
35 комбинированный материал в течение 15 минут сушили при 80°C в сушильном шкафу. После отслаивания антиадгезионной бумаги получали предлагаемую в изобретении жевательную массу. Технические характеристики жевательной массы приведены в таблице 1.

Пример 5. Изготовление предлагаемой в изобретении жевательной массы

1000 г полученный в примере 1 дисперсии (I) смешивали с 30 г Octosol SLS (II), 20  
г Stokal SR (II), 20 г Octosol 845 (II), 5 г 5-процентного аммиачного раствора и 15  
г Mirox AM (IV), и полученную смесь вспенивали воздухом с помощью ручного  
45 электромиксера. Плотность полученной вспененной пасты составляла 400 г/л. Затем на устройстве для изготовления пленок, состоящем из двух полированных валков с точно регулируемым зазором, вспененную пасту наносили на антиадгезионную бумагу, которую вводили перед обогреваемым задним валиком. Расстояние между  
бумагой и передним валиком регулировали посредством пластинчатого калибра.  
50 Указанное расстояние соответствовало толщине образующегося (мокрого) покрытия, которую подбирали таким образом, чтобы толщина слоя после сушки составляла более 100 мкм. Затем полученный комбинированный материал в течение 15 минут сушили при 80°C в сушильном шкафу. После отслаивания антиадгезионной бумаги

получали предлагаемую в изобретении жевательную массу. Технические характеристики жевательной массы приведены в таблице 1.

| Технические характеристики предлагаемых в изобретении жевательных масс |                                  |                |                                        |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------------|
| Жевательная масса из:                                                  | Модуль при удлинении 100%, [МПа] | Удлинение, [%] | Предел прочности при растяжении, [МПа] |
| примера 4                                                              | 0,6                              | 570            | 2,4                                    |
| примера 5                                                              | 0,8                              | 710            | 5,2                                    |

Модуль при удлинении 100% определяли, используя в качестве образцов пленки толщиной более 100 мкм.

| Жевательная масса из: | $\sigma_f/E$ | $R \times E / \sigma_f^2$ |
|-----------------------|--------------|---------------------------|
| примера 4             | 1,4          | 1,5                       |
| примера 5             | 1,6          | 1,3                       |

$\sigma_f$  означает предел прочности при растяжении,

$E$  означает модуль упругости,

$R$  означает прочность при разрыве образца с надрезом.

#### Формула изобретения

1. Жевательная масса из вспененных синтетических полимеров для ухода за ротовой полостью, основанных на водной дисперсии полиуретана, получаемой за счет того, что

А) сначала из

а1) органических полиизоцианатов,

а2) полимерных многоатомных спиртов со среднечисленной молекулярной массой от 400 до 8000 г/моль и ОН-функциональностью от 1,5 до 6,

а3) при необходимости содержащих гидроксильные функциональные группы соединений с молекулярной массой от 62 до 399 г/моль,

а4) при необходимости содержащих гидроксильные функциональные группы ионных или потенциально ионных и/или неионных средств гидрофилизации

синтезируют форполимеры с изоцианатными функциональными группами,

В) все или часть содержащихся в форполимерах свободных изоцианатных групп подвергают сопровождаемому удлинением цепей взаимодействию с

б1) содержащими функциональные аминогруппы соединениями с молекулярной массой от 32 до 400 г/моль и/или

б2) содержащими функциональные аминогруппы ионными или

потенциально ионными средствами гидрофилизации, причем во время или после осуществления стадии В) форполимеры диспергируют в воде, и причем часть или все

содержащиеся в них потенциально ионные группы при необходимости могут быть переведены в ионную форму благодаря взаимодействию с нейтрализующим веществом.

2. Жевательная масса по п.1, отличающаяся тем, что она не способна к пластической деформации.

3. Жевательная масса по п.1, отличающаяся тем, что ее модуль растяжения при удлинении 100% составляет от 0,3 до 3,5 МПа, предел прочности при растяжении от 0,5 до 40 МПа и растяжимость от 200 до 2000%.

4. Жевательная масса по одному из пп.1-3, отличающаяся тем, что отношение

предела ее прочности при растяжении к модулю упругости больше или равно 1, а отношение произведения прочности при разрыве образцов с надрезом, определенной согласно DIN ISO 34-1 (2004), на модуль упругости к квадрату предела прочности при растяжении составляет менее 4 мм.

5 5. Способ изготовления жевательных масс по одному из пп.1-4, в котором указанные синтетические полимеры или необходимые для их получения исходные вещества вспенивают вместе с при необходимости используемыми дополнительными компонентами жевательных масс и одновременно или позже отверждают, получая  
10 вспененную структуру.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что плотность вспененного материала до его отверждения составляет от 200 до 800 г/л.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что плотность вспененной жевательной массы после отверждения составляет от 50 до 600 г/л.

15 8. Способ по п.5, отличающийся тем, что совместно с указанными синтетическими полимерами или необходимыми для их получения исходными веществами используют вспомогательные вспенивающие агенты, сшивающие агенты, загустители, вспомогательные компоненты и/или косметические добавки.

20

25

30

35

40

45

50