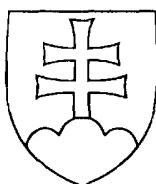


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **27. 7. 2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky:
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority:
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 6. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **6/2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/ES01/00306**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO03/011949**

(11), (21) Číslo dokumentu:

108-2004

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**C08J 3/07,
C08J 3/12,
C08G 18/06,
C08G 18/08,
C08G 18/22,
C08G 18/24,
C08G 18/28,
C08L 75/04,
C09D175/04**

(71) Prihlasovateľ: **MERQUINSA MERCADOS QUIMICOS S.L., Montmelo; Barcelona, ES;**

(72) Pôvodca: **Ayuso Piqueras José, Montmelo; Barcelona, ES;
Salvatella Radresa Daniel, Montmelo; Barcelona, ES;
Sese Solano José, Montmelo; Barcelona, ES;
Julia Barges Joaquin, Montmelo; Barcelona, ES;**

(74) Zástupca: **ROTT, RŮŽIČKA & GUTTMANN, v. o. s., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Ionomérny termoplastický polyuretán**

(57) Anotácia:
Ionomérny termoplastický polyuretán sa dá získať reakciou aromatických alebo alifatických diizokyanátov, difunkčných polyolov, glykolov predlžujúcich reťazec a ionomérnych glykolov aniónového typu predlžujúcich reťazec pri teplote 180 až 300 °C počas 30 sekúnd až 5 minút za neprítomnosti rozpúšťadiel. Používa sa ako priemyslové lepidlo a povlak pre ohybné a neohybné substráty.

Ionomérny termoplastický polyuretán

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka nového ionomérneho termoplastického polyuretánu, ktorý sa môže získať a spracovať v pevnej forme a ktorý je možné ľahko premeniť na vodnú disperziu s iónovým charakterom.

Doterajší stav techniky

Medzi termoplastickými polyuretánmi obvykle označovanými písmenami TPU sú už istú dobu známe ionomérne typy dispergovateľné vo vode založené na zabudovaní (inkorporovaní) monomérov s ionizovateľnými skupinami, a to ako kationových, napríklad terciárnych amínových skupín, ktoré je možné neutralizovať alebo previesť na kvartérne amíny, tak aj aniónových, napríklad voľných karboxylových alebo sulfónových skupín, schopných neutralizácie zásadami vo vodnom médiu.

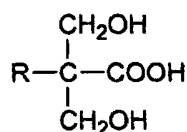
Patent USA č. 3,479,310 z roku 1969 opisuje uvedený typ TPU a široké spektrum monomérov inkorporujúcich ionizovateľné skupiny, aj keď v ňom sú zahrnuté len špecifické príklady TPU inkorporujúcich monomérne jednotky so skupinami kationového charakteru, menovite N-metyldietanolamín.

Uvedený patent uvádza, že monomér obsahujúci iónovú skupinu je možné vniesť do prepolyméru, ktorý sa následne disperguje vo vodnom médiu s neutralizačným činidlom, s cieľom vykonať jeho úplnú polymerizáciu. Tiež sa uvádza, že je možné takto získať polyuretánovú hmotu a po ukončení polymerizácie pridať organické rozpúšťadlo miešateľné s vodou, napríklad acetón, a dispergovať hmotu rozpustenú vo vode a neutralizačnom činidle a odstránením rozpúšťadla získať vodnú disperziu TPU pripravenú na použitie.

Vodné disperzie ionomérnych TPU majú rôzne oblasti použitia, medzi ktorými je možné uviesť ich použitie ako priemyselných lepidiel, napríklad

v obuvníckom priemysle a ich použitie ako povlakového materiálu na ohybných podkladoch, ako sú tkaniny a materiály imitujúce kožu, aj na tuhých podkladoch, ako sú priemyselné farby a laky.

Patent USA č. 3,412,054 opisuje vo vode rozpustné polyuretány prostredníctvom reakcie polyizokyanátov s hydroxylovanými karboxylovými kyselinami vzorca



v ktorom R je vodík, hydroxymetyl alebo alkyl s až 20 uhlíkovými atómami, pričom sa ako výhodná kyselina uvádza kyselina 2,2-di(hydroxymetyl)propiónová, tiež známa ako 2,2-dimetylolpropiónová kyselina alebo jednoducho dimetylolpropiónová kyselina alebo DMPA.

Tieto monoméry sa do polyuretánu inkorporujú bežnými postupmi opísanými v tomto patente, pričom sa voda a neutralizačné činidlo pridávajú na vytvorenie vodnej disperzie až v záverečnej fáze postupu.

Patent USA č. 4,956,438 opisuje, ako sa monomér obsahujúci iónovú skupinu inkorporuje do prepolyméru, vo vodnom prostredí sa neutralizuje a potom v uvedenom médiu prebieha predĺženie polymérneho reťazca. Inými slovami, opísaný spôsob priamo smeruje k vytvoreniu vodnej disperzie TPU.

Táto technika sa v rôznych variantoch normálne používa pri výrobe disperzií TPU, ako je tiež opísané v patente USA č. 5,155,163, ktorý opisuje nasledujúci spôsob:

- 1) príprava prepolyméru reakciou diizokyanátu, rozpúšťadla na báze polyolu a DMPA,
- 2) čiastočné zväčšenie prepolyméru nízkomolekulárnym diolom v prípade potreby
- 3) neutralizácia karboxylových skupín zásadou,

- 4) dispergácia alebo emulgácia polyméru vo vode,
- 5) konečné predĺženie reťazca nízkomolekulárnym diamínom a
- 6) úprava pomeru pevnej fázy a viskozity disperzie.

Opísaná technika teda uvádza, že sa vodné disperzie ionomérneho TPU získajú v integrovanom polymerizačnom procese, buď v jeho konečnom stupni alebo uskutočnením dispergácie vo vode a neutralizácie prepolyméru pred definitívnym predĺžením reťazca, čo je najčastejšie používaný spôsob.

Z toho vyplýva, že používateľ vodných disperzií TPU, ktorý spravidla nie je totožný s výrobcom polymérov, musí získavať a skladovať pripravené vodné disperzie, ktoré normálne obsahujú značné množstvá vody, spravidla vyššie než 50 % hmotnostných, čo predražuje dopravu a skladovanie a znižuje stabilitu polyméru.

Patent USA č. 4,276,044 opisuje spôsob riešenia tohto problému spočívajúci v príprave vodných roztokov (nie disperzií) TPU, ktoré je použiteľné len v špecifickom prípade z mnohých aplikácií vo vode dispergovateľných TPU, a to pri konečnej úprave textílií. Uvedený patent opisuje polyméry pripravené z nasledujúcich monomérov:

- a) organické diizokyanáty s relatívnou molekulovou hmotnosťou 160-300,
- b) tri- alebo tetraetylénglykol
- c) prípadne ďalšie glykoly s relatívnou molekulovou hmotnosťou 62-200 a
- d) glykoly s relatívnou molekulovou hmotnosťou nižšou než 500 obsahujúce karboxylové alebo sulfónové skupiny,

s pomerom ekvivalentov NCO/OH nižším než 1:1, pričom sú karboxylové alebo sulfónové skupiny po uskutočnenej reakcii aspoň čiastočne konvertované na karboxylátové a sulfonátové skupiny a charakterizované tým, že obsahujú

- e) 25 až 40 % hmotn. uretánových skupín,

- f) 0,03 až 1,5 % hmotn. hydroxylových skupín,
- g) 10 až 80 miliekvivalentov na 100 g karboxylátových a/alebo sulfónátových skupín a
- h) 10 až 40 % hmotn. tri- a/alebo tetraetylén glykolových jednotiek inkorporovaných buď medzi dve uretánové skupiny alebo medzi uretánovú skupinu a vodík.

Tieto polyméry obsahujú veľmi vysoký pomer polárnych karboxylových a/alebo sulfónových skupín a môžu sa priamo rozpustiť vo vode po pridaní zásady s cieľom použiť ich pri konečnej úprave tkanín. Patent uvádza, že cieľové polyméry sa môžu získať v podobe vytvrdených živíc, ktoré sú ľahko rozpustné vo vode, je možné ich skladovať a dodávať konečnému používateľovi, ktorý z nich môže pripraviť vodný roztok.

Je zrejmé, že polyméry opísané v patente USA č. 4,276,044 samy o sebe neriešia uvedený problém, pretože iba predstavujú možnosť získať TPU schopné vytvoriť vodné roztoky, a nie vodné disperzie, a je možné ich použiť len v špeciálnom prípade z mnohých možných aplikácií termoplastických polyuretánov. Preto pretrváva úloha nájsť alternatívne riešenia tiež použiteľné v rôznych aplikčných oblastiach TPU.

Podstata vynálezu

Cieľ tohto vynálezu čiastočne predstavujú nové ionoméne termoplastické polyuretány (TPU) schopné skladovania a manipulácie v pevnej forme na ich následné použitie pri príprave vodných disperzií TPU, ktoré nachádzajú uplatnenie ako priemyselné lepidlá a ako materiál na poťahovanie ohybných i neohybných podkladov.

Súčasťou cieľa tohto vynálezu sú tiež jeho nasledujúce aspekty integrujúce tú istú vynálezcovskú myšlienku:

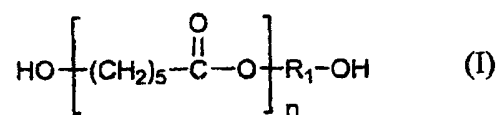
- spôsob prípravy ionoménych TPU ako cieľa vynálezu,

- použitie ionomérených TPU podľa tohto vynálezu pri príprave vodných disperzií a
- spôsob prípravy vodných disperzií z ionomérených TPU podľa vynálezu.

Ionomérne termoplastické polyuretány (TPU) ako cieľ tohto vynálezu sú charakterizované tým, že sa dajú získať kontinuálnou reakciou nasledujúcich monomérov v hmotnostných pomeroch udávaných vo vzťahu k celkovej hmotnosti všetkých monomérov pred reakciou, pri teplote 180 °C a 300 °C za čas, ktorý je medzi 30 sekundami a 5 minútami a v neprítomnosti rozpúšťadiel:

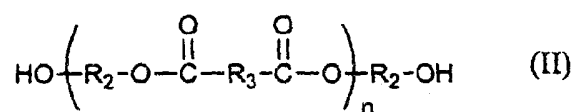
- i) 4 % až 50 % alifatického alebo aromatického diizokyanátu alebo zmesi alifatických alebo aromatických diizokyanátov;
- ii) 35 až 95 % difunkčného polyolu alebo zmesi difunkčných polyolov vybraných z:

a) polykaprolaktónu so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 15000 a so všeobecným vzorcom I



pričom n je celé číslo závislé od relatívnej molekulovej hmotnosti a R₁ je lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina C₂-C₁₀, prípadne substituovaná karboxylovou a/alebo sulfónovou skupinou a/alebo prípadne substituovaná kyslíkovým atómom a/alebo benzénovým alebo naftalénovým kruhom,

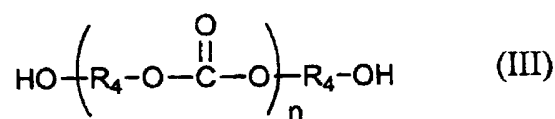
b) polyesterdiolu so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 15000 a so všeobecným vzorcom II



pričom n je celé číslo závislé od relatívnej molekulovej hmotnosti a R_2 a R_3 zhodne predstavujú lineárnu alebo rozvetvenú alkylénovú skupinu C_2-C_{10} , prípadne substituovanú karboxylovou a/alebo sulfónovou skupinou a/alebo prípadne substituovanú kyslíkovým atómom a/alebo benzénovým alebo naftalénovým kruhom,

c) polyéterdiol zvolený zo skupiny, ktorú tvorí polypropylénglykol so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 400 a 15000, polytetrametylénglykol so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 15000 a polyetylénglykol so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 5000,

d) polykarbonátdiol so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 15000 všeobecného vzorca III



pričom n je celé číslo závislé od relatívnej molekulovej hmotnosti a R_4 je lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina C_2-C_{10} , prípadne substituovaná karboxylovou a/alebo sulfónovou skupinou a/alebo prípadne substituovaná kyslíkovým atómom a/alebo benzénovým alebo naftalénovým kruhom,

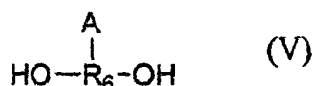
e) kopolyméry získané reakciou najmenej dvoch difunkčných polyolov skupín a), b), c) alebo d);

(iii) 0,2 % až 16 % glykolu predlžujúceho reťazec všeobecného vzorca IV



pričom R_5 je lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina C_2-C_{10} prípadne prerušená kyslíkovým atómom a/alebo benzénovým alebo naftalénovým kruhom
a

iv) 0,2 % až 3 % ionomérneho glykolu aniónového typu predlžujúceho reťazec všeobecného vzorca V



v ktorom R_6 je lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, prípadne substituovaná benzénovým alebo naftalénovým kruhom a A je prípadne neutralizovaná karboxylová alebo sulfónová skupina.

Skúsenému odborníkovi je jasné, že pri polymerizácii je možné použiť dobre známe katalyzátory, ako sú soli kovov alebo komplexy kovov, výhodne cínu alebo bizmutu, s alifatickými karboxylovými kyselinami $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, napríklad cínoktanoát. Skúsenému pracovníkovi v odbore je tiež zrejmé, že do reakčnej zmesi je možné pridať antioxidanty, napríklad antioxidanty typu IRGANOX, výhodne tie z nich, ktoré majú fenolickú štruktúru, a antioxidanty typu TINUVIN, výhodne stericky bránené amíny alebo benzotriazoly.

Organické alifatické a/alebo aromatické diizokyanáty sú dobre známe odborníkom v odbore chémie polyuretánov a sú prístupné na trhu. Výhodné zlúčeniny pre potreby tohto vynálezu sú toluéndiizokyanát (TDI), 4,4'-difenylmetándiizokyanát (MDI), naftaléndiizokyanát, fenyléndiizokyanát, xyléndiizokyanát (XDI), tetrametylénxyléndiizokyanát (TMXDI), izoforondiizokyanát (IPDI), 4,4'-dicyklohexylmetándiizokyanát (HMDI) a hexametyléndiizokyanát (HDI).

Je výhodné, keď hmotnostný pomer diizokyanátu k celkovej hmotnosti monomérov je pred reakciou medzi 4 % a 15 %, výhodnejšie medzi 7 % a 12 %.

Polykaprolaktóny sú medzi difunkčnými polyolmi známymi výrobkami, ktoré je možné pripraviť polymerizáciou ϵ -kaprolaktónu v prítomnosti iniciátora diolového typu vzorca $\text{HO-R}_1\text{-OH}$, v ktorom R_1 predstavuje vyššie uvedené skupiny. Pre ciele tohto vynálezu sú výhodné tie prípady, v ktorých R_1 je lineárna alkylénová skupina $\text{C}_2\text{-C}_6$, najvýhodnejšie butylén, i keď sú možné aj iné uvedené prípady.

Výhodné sú kaprolaktóny so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 3000 a 10 000.

Polyesterdioly sú odborníkom v odbore tiež dobre známe a sú opísané v rade patentov, napríklad v patente USA č. 4,092,286, ktorý je tu zahrnutý vo forme odkazu, v stĺpci 4, riadkoch 9 až 18, pričom sa prednosť dáva polyesterdiolom všeobecného vzorca II, pričom R_2 a R_3 zhodne predstavujú alkylénovú skupinu C_2-C_{10} , najvýhodnejšie butylén.

Výhodné polyesterdioly sú tie, ktoré majú strednú relatívnu molekulovú hmotnosť medzi 3000 a 10000.

Tiež známe polykarbonáty sa získavajú reakciou alkyl- alebo diarylkarbonátov alebo tiež reakciou fosgénu s diolmi vzorca $HO-R_4-OH$, pričom R_4 predstavuje vyššie uvedené skupiny. Pre ciele tohto vynálezu sú výhodnými prípadmi také prípady, v ktorých je R_4 hexametylén, i keď sú možné aj iné spomenuté prípady.

Výhodnými polykarbonátmi sú také, ktoré majú strednú relatívnu molekulovú hmotnosť medzi 1500 a 2500.

Medzi kopolymérmi získanými reakciou najmenej dvoch difunkčných polyolov typu a) až d) sú výhodnými kopolymérmi také, ktoré sa získajú reakciou polykaprolaktónu s polyétermi alebo s polykarbonátmi. V tejto súvislosti je možné uviesť blokové kopolyméry polyéter-polykaprolaktón opísané v španielskej patentovej prihláške ES 213499-A1.

Pre ciele tohto vynálezu je možné použiť len jeden zo skôr uvedených difunkčných polyolov typov a) až e) alebo ich zmesi a zvlášť sa odporúča použitie najmenej jedného polykaprolaktónu.

Je výhodné, keď hmotnostný pomer difunkčného polyolu alebo polyolov vzhľadom na celkovú hmotnosť použitých monomérov je medzi 80 % a 95 %, výhodnejšie medzi 85 % a 93 %.

Spomedzi glykolov predlžujúcich reťazec známych v chémii polyuretánov sú pre ciele tohto vynálezu výhodné glykoly, ktoré je možné zvoliť zo skupiny, ktorú tvorí 1,4-butándiol, 1,3-propándiol, 1,2-etándiol, 1,6-hexándiol a dipropylglykol alebo ich zmesi.

Je výhodné, keď je hmotnostný pomer glykolov predlžujúcich reťazec medzi 0,2 % a 2,0 % vzhľadom na celkovú hmotnosť použitých monomérov.

V chémii vo vode dispergovateľných polyuretánov sú dobre známymi monomérmi ionomérne glykoly aniónového typu predlžujúce reťazec a vo vyššie uvedených patentoch USA č. 3,479,310, 3,412,054 a 4,276,044 tu zahrnutých vo forme odkazov je obsiahnuté dostatočné množstvo opisov a informácií o chemickej štruktúre.

Spomedzi glykolov inkorporujúcich karboxylové skupiny sú pre ciele tohto vynálezu výhodné 2,2-dimetylolpropiónová kyselina (DMPA) a 2,2-dimetylolbutyrová kyselina, zatiaľ čo spomedzi glykolov inkorporujúcich sulfónové kyseliny sú výhodné 1,4-dihydroxy-2-butánsulfónová kyselina a 3,4-dihydroxy-1-butánsulfónová kyselina. Obzvlášť výhodná je DMPA.

Karboxylové a sulfónové skupiny ionomérnych glykolov je možné prípadne neutralizovať protianiónmi, napríklad terciárnymi alifatickými amínmi s reťazcom C_1-C_6 , aromatickými amínmi a heterocyklickými zlúčeninami, ako je morfolín a piperidín.

Výhodný hmotnostný pomer ionomérneho glykolu k celkovej hmotnosti reagujúcich monomérov je medzi 0,5 % a 2 %.

V prípade, že by jeden z použitých difunkčných polyolov obsahoval ionizovateľné karboxylové alebo sulfónové skupiny, pomer predlžujúcich ionomérnych glykolov sa upraví tak, aby celkové množstvo ionizovateľných aniónových skupín konečného polyméru neprekračovalo množstvo, ktoré by tento polymér obsahoval v prípade, že by jednotlivý monomér ich obsahujúci bol ionomérený glykol a uvedený glykol bol obsiahnutý v hmotnostnom pomere 3 % vzhľadom na celkovú hmotnosť reagujúcich monomérov, výhodne nie vyššom než 2 %.

Teplota polymerizačnej reakcie sa výhodne udržiava medzi 190 °C a 260 °C, výhodnejšie medzi 235 °C a 250 °C. Reakčný čas zodpovedajúci kontinuálnemu času zdržania hmoty v reaktore je výhodne medzi 30 sekundami a 3 minútami, výhodnejšie medzi 1 a 2 minútami.

Po ukončení reakcie sa produkt naseká alebo tvaruje v roztavenom stave, tak, aby po ochladení stvrdol v požadovanom tvare. Je výhodné uskutočňovať vytlačanie za tepla pri teplote, ktorá umožňuje sekanie na perly (granule), ktoré po ochladení stvrdnú a nadobudnú priehľadný alebo opakový vzhľad podľa povahy TPU.

Cieľom vynálezu sú také ionoméne TPU, ktorých znaky sa v podstatnej miere zhodujú so znakmi výrobkov pripravených pomocou reakčných podmienok a vyššie uvedených monomérov, a preto polyuretány TPU, ktoré by prípadne vznikli v procese iného typu, napríklad v diskontinuálnom vsádzkovom procese, sú tiež čiastkovým cieľom tohto vynálezu v prípade, že sa tieto polyuretány TPU svojimi znakmi zhodujú so znakmi podľa vynálezu.

Cieľom vynálezu je i proces prípravy vyššie opísaných ionomérených TPU, vyznačujúci sa tým, že má nasledujúce stupne:

A) miešanie rôznych monomérov v kontinuálnom reaktore za neprítomnosti rozpúšťadla a v prítomnosti polymerizačného katalyzátora pri teplote medzi 180 °C a 300 °C.

B) udržiavanie času zdržania reakčnej hmoty v kontinuálnom reaktore v časovom intervale medzi 30 sekundami a 5 minútami a

C) tvarovanie a chladenie získaného produktu.

Reakčná teplota sa výhodne udržiava medzi 190 °C a 260 °C, výhodnejšie medzi 235 °C a 250 °C. Čas zdržania hmoty v kontinuálnom reaktore je výhodne medzi 30 sekundami a 3 minútami, výhodnejšie medzi 1 a 2 minútami.

Polymerizačný katalyzátor je výhodne soľ cínu alebo bizmutu s alifatickou karboxylovou kyselinou C₆-C₂₂, napríklad cínoktanoát.

Taktiež je výhodné pridať k reakčnej zmesi antioxidant, napríklad typu IRGANOX, výhodne s fenolickou štruktúrou, alebo typu TINUVIN, výhodne stericky bránené amíny alebo benzotriazoly.

Reakcia sa môže uskutočňovať v dvojzávitkovom vytlačacom stroji v tvare reaktora s takou reguláciou rýchlosti otáčania, aby postup reakčnej hmoty umožňoval vyššie uvedené časy zdržania.

Produkt sa môže vytláčať a sekať pri teplote medzi 180 °C a 230 °C v závislosti od jeho strednej relatívnej molekulovej hmotnosti s cieľom získať po ochladení tvrdené priehľadné alebo opakové granule.

S takto získanými ionomérnymi polyuretánmi TPU ako cieľom vynálezu je možné manipulovať alebo ich skladovať vo vreciach, bubnoch alebo škatuliach a bez problémov ich dopravovať, pretože to ich štruktúra, tvrdosť a stálosť umožňujú.

Vodné disperzie je možné ľahko získať z uvedených ionomérnych TPU, ktorých voľné karboxylové a/alebo sulfónové skupiny sú aspoň sčasti neutralizované zásadou; je možné ich použiť v rôznych aplikačných oblastiach, ako sú lepidlá a povlaky na ohybné a neohybné povrchy.

Uvedené disperzie majú vzhľad belavých alebo modravých priehľadných kvapalín s obsahom pevnej fázy medzi 30 % a 60 % hmotn., výhodne medzi 35 % a 55 % hmotn. a s pH medzi 6 a 10, výhodne medzi 7 a 9.

Spôsob prípravy vodných disperzií ionomérnych TPU ako cieľa tohto vynálezu sa vyznačuje tým, že má nasledujúce stupne:

A) rozpustenie TPU v organickom rozpúšťadle miešateľnom s vodou, ohriatie zmesi v prípade, že je to na rozpustenie nutné,

B) pridanie vody a anorganickej alebo organickej zásady v dostatočnom množstve, tak aby pH získanej výslednej disperzie bolo medzi 6 a 10.

C) oddestilovanie organického rozpúšťadla a pridanie ďalšej vody, až kým nevznikne disperzia s obsahom pevnej zložky v rozmedzí 30 % a 60 % hmotn.

Organické rozpúšťadlo miešateľné s vodou môže byť ktorékoľvek, ktoré je za daných podmienok schopné rozpustiť ionomérny TPU, dokonca aj zahria-

tím. I keď by táto informácia mala odborníkovi stačiť, uveďme pre úplnosť, že medzi inými rozpúšťadlami je možné menovať acetón, tetrahydrofurán, pyrrolidón a dimetylformamid, pričom sa dáva pre ciele tohto vynálezu prednosť acetónu.

Použité množstvo organického rozpúšťadla závisí vo všetkých prípadoch na zložení monomérov daného polyméru a na jeho relatívnej molekulovej hmotnosti, ale v každom prípade ho musí byť dostatočné množstvo na dosiahnutie prakticky úplného rozpustenia, prípadne i s použitím ohrevu.

Zásada v stupni B) sa výhodne pridáva rozpustená vo vode a môže byť organická i anorganická. Spomedzi organických zásad je možné okrem iných uviesť, bez toho, aby sa šlo do podrobností, alifatické amíny s reťazcom C_1-C_6 , ako sú trietylamin, prípadne hydroxylovaný, aromatické amíny a heterocyklické zlúčeniny, ako je morfolín a piperidín. Spomedzi anorganických zásad je možné uviesť hydroxid amónny alebo hydroxidy alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, napríklad hydroxid sodný, hydroxid draselný alebo hydroxid amónny, a medzi soľami, ktoré stoja za zmienku, sú i zásadité soli ako uhličitany alebo hydrogenuhlíčitany alkalických kovov, napríklad uhličitan sodný alebo draselný.

Množstvo pridanej zásady závisí od toho, aké pH má mať vodná disperzia a výhodné je také množstvo, ktoré zaisťuje pH finálneho produktu medzi 7 a 9. V prípade potreby je možné pridať pufre, ktoré umožnia posunúť pH do žiaduceho pásma.

Po ukončení neutralizácie sa organické rozpúšťadlo oddestiluje, čomu napomáha voľba rozpúšťadla s pomerne nízkou teplotou varu, ako je acetón.

Po odstránení rozpúšťadla sa potrebný objem doplní prídavkom ďalšej vody, prípadne s prímiesou neiónovej povrchovo aktívnej látky, tak aby vznikla disperzia s potrebným podielom pevnej zložky, ktorý je výhodne 35 % až 55 % hmotn.

Nižšie uvádzané príklady majú za cieľ poskytnúť odborníkom dostatočne jasné a úplné informácie o tomto vynáleze, ale nemajú limitovať podstatné aspekty cieľov tohto vynálezu, ako boli v predchádzajúcich odsekoch tohto opisu vysvetlené.

Príklady uskutočnenia vynálezu

PRÍKLADY 1 až 5

Príprava ionomérnych TPU

a) Všeobecný spôsob syntézy

Rôzne monoméry sa miešajú v dvojzávitovkovom vytlačacom stroji v tvare reaktora vybavenom ohrevom pri teplote medzi 235 °C a 250 °C spolu s 20 až 200 ppm celkovej hmotnosti cínoktanoátu, keď sa použije aromatický diizokyanát, alebo medzi 300 a 500 ppm toho istého katalyzátora, keď sa použije alifatický diizokyanát. Podľa potreby sa pridá malé množstvo antioxidantu typu IRGANOX, výhodne s fenolickou štruktúrou, alebo antioxidantu typu TINUVIN, výhodne stericky bránených amínov alebo benzotriazolov.

Hmota sa posúva cez reaktor pomocou rotačnej rýchlosti a pri udržiavaní vopred určenej teploty tak, že čas zdržania reakčnej hmoty v reaktore je medzi 1 až 2 minútami.

Na výstupe z reaktora sa produkt seká na tvar granulí, chladí a suší, a preto je možné prikročiť k jeho baleniu a skladovaniu.

b) Získané ionoméne TPU

Podľa vyššie uvedených všeobecne platných zásad syntézy sa pripravujú ionoméne polyuretány TPU v príkladoch 1 až 5 z monomérov špecifikovaných v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Príklady 1 až 5

Monomér	Pr.1 (kg)	Pr.2 (kg)	Pr.3 (kg)	Pr.4 (kg)	Pr.5 (kg)
4,4'-difenylmetándiizokyanát (MDI)	454	450	530	350	---
Izoforondiizokyanát (IPDI)	---	---	---	---	407
Polykaprolaktónu so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou 3800 (vzorec I, R ₁ =butylén)	3800	---	---	---	3800
Polykaprolaktónu so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou 5000 (vzorec I, R ₁ =butylén)	---	5000	5000	3070	---
Polyetylénglykol so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou 600	---	----	175	---	---
Polykarbonáty so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou 2000 (vzorec III, R ₄ =hexylén)	---	---	---	500	---
1,4-butándiol	36,4	18,9	23,1	10,8	36,4
2,2-dimetylolpropiónová kyselina (DMPA)	58,5	85	78,2	64,4	58,5
Antioxidant TINUVIN	4	5	5	3	3,8

PRÍKLADY 6 až 10

Príprava vodnej disperzie

a) Všeobecný spôsob prípravy

Do vhodného reaktora vybaveného ohrevom, spätným chladičom a destilačným zariadením sa vnesie acetón a za miešania sa pridávajú granule TPU pripravené v príkladoch 1 až 5. Zahrieva sa do reflexnej teploty acetónu a miešanie pokračuje do úplného rozpustenia granúl. Potom sa pridáva voda obsahujúca

rozpustený hydroxid sodný a ďalšiu hodinu sa udržiava neutralizačná reakcia pri teplote medzi 50 °C a 60 °C.

Po ukončení neutralizácie sa oddestilováva acetón a počas tejto operácie sa pridáva ďalšia voda, v ktorej bola rozpustená neiónová povrchovo aktívna látka, výhodne polyoxyetylénovaná dávkou 80 mólov etylénoxidu, a to rovnakou rýchlosťou, akou sa oddestilováva acetón.

Takto sa získa vodná disperzia ionomérneho TPU s pH medzi 5 a 10, ktorá má svetlo modravú farbu.

b) Príprava ionomérneho TPU

Podľa vyššie uvedených všeobecných spôsobov a s uvedeným množstvom činidiel a rozpúšťadiel sa pripraví disperzia podľa príkladov 6 až 10 uvedených v tabuľke 2.

Tabuľka 2. Príklady 6 až 10

Reakčné činidlá a rozpúšťadlá	Pr. 6 (kg)	Pr. 7 (kg)	Pr. 8 (kg)	Pr. 9 (kg)	Pr. 10 (kg)
Acetón	9000	11500	10500	9000	9000
TPU Príklad 1	3000	---	---	---	---
TPU Príklad 2	---	3000	---	---	---
TPU Príklad 3	---	---	3000	---	---
TPU Príklad 4	---	---	---	3000	---
TPU Príklad 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
Neiónová povrchovo aktívna látka	60	60	60	60	60

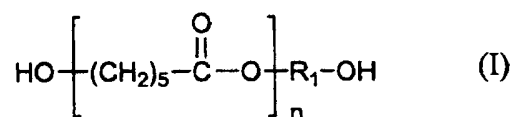
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ionomérny termoplastický polyuretán, **vyznačujúci sa tým**, že sa dá získať kontinuálnou reakciou nasledujúcich monomérov v hmotnostných pomeroch udávaných vo vzťahu k celkovej hmotnosti všetkých monomérov pred reakciou, pri teplote medzi 180 °C až 300 °C počas 30 sekúnd až 5 minút a za neprítomnosti rozpúšťadiel:

i) 4 % až 50 % alifatického alebo aromatického diizokyanátu alebo zmesi alifatických alebo aromatických diizokyanátov;

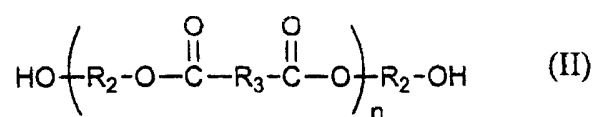
ii) 35 až 95 % difunkčného polyolu alebo zmesi difunkčných polyolov vybraných z:

a) polykaprolaktónu so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 15000 a so všeobecným vzorcom I



pričom n je celé číslo závislé od relatívnej molekulovej hmotnosti a R₁ je lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina C₂-C₁₀, prípadne substituovaná karboxylovou a/alebo sulfónovou skupinou a/alebo prípadne substituovaná kyslíkovým atómom a/alebo benzénovým alebo naftalénovým kruhom,

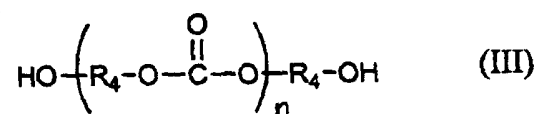
b) polyesterdiolu so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 15000 a so všeobecným vzorcom II



pričom n je celé číslo závislé od relatívnej molekulovej hmotnosti a R_2 a R_3 zhodne predstavujú lineárnu alebo rozvetvenú alkylénovú skupinu C_2-C_{10} , prípadne substituovanú karboxylovou a/alebo sulfónovou skupinou a/alebo prípadne substituovanú kyslíkovým atómom a/alebo benzénovým alebo naftalénovým kruhom,

c) polyéterdiolu zvoleného zo skupiny, ktorú tvorí polypropylénglykol so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 400 a 15000, polytetrametylénglykol so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 15000 a polyetylénglykol so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 5000,

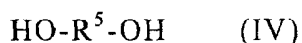
d) polykarbonátdiolu so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou medzi 500 a 15000 všeobecného vzorca III



pričom n je celé číslo závislé od relatívnej molekulovej hmotnosti a R_4 je lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina C_2-C_{10} , prípadne substituovaná karboxylovou a/alebo sulfónovou skupinou a/alebo prípadne substituovaná kyslíkovým atómom a/alebo benzénovým alebo naftalénovým kruhom,

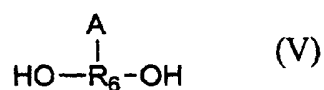
e) kopolymérov získaných reakciou najmenej dvoch difunkčných polyolov zo skupín a), b), c) a d);

(iii) 0,2 % až 16 % glykolu predlžujúceho reťazec všeobecného vzorca IV



pričom R_5 je lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina C_2-C_{10} prípadne substituovaná kyslíkovým atómom a/alebo benzénovým alebo naftalénovým kruhom a

iv) 0,2 % až 3 % ionoméneho glykolu aniónového typu predlžujúceho reťazec všeobecného vzorca V



v ktorom R_6 je lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina C_2-C_{10} , prípadne substituovaná benzénovým alebo naftalénovým kruhom a A je prípadne neutralizovaná karboxylová skupina alebo prípadne neutralizovaná sulfónová skupina.

2. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa do kontinuálnej reakcie pridáva polymerizačný katalyzátor predstavovaný soľou kovu alebo komplexom kovu, výhodne cínu alebo bizmutu, s alifatickými karboxylovými kyselinami C_6-C_{22} .
3. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa nárokov 1 alebo 2, **vyznačujúci sa tým**, že sa do kontinuálnej reakcie pridáva antioxidant typu IRGANOX, výhodne s fenolickou štruktúrou, alebo antioxidant typu TINUVIN, výhodne stericky bránené amíny alebo benzotriazoly.
4. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, **vyznačujúci sa tým**, že sa diizokyanát zvolí zo skupiny, ktorú tvorí toluéndiizokyanát (TDI), 4,4'-difenylmetándiizokyanát (MDI), naftaléndi-

izokyanát, fenyléndiizokyanát, xyléndiizokyanát (XDI), tetrametylénxy-léndiizokyanát (TMXDI), izoforondiizokyanát (IPDI), 4,4'-dicyklohexyl-metándiizokyanát (HMDI) a hexametyléndiizokyanát (HDI).

5. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa nárokov 1 alebo 4, **vyznačujúci sa tým**, že hmotnostný pomer diizokyanátu k celkovej hmotnosti monomérov pred reakciou je medzi 4 % a 15 %, výhodne medzi 7 % a 12 %.
6. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, **vyznačujúci sa tým**, že v polykaprolaktóne všeobecného vzorca I je R_1 lineárna alebo rozvetvená alkylénová skupina C_2-C_6 , výhodne butylén.
7. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa nárokov 1 alebo 6, **vyznačujúci sa tým**, že polykaprolaktón má strednú relatívnu molekulovú hmotnosť 3000 až 10000.
8. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7, **vyznačujúci sa tým**, že v polyesterdiole všeobecného vzorca II R_2 a R_3 zhodne predstavujú alkylénovú skupinu C_2-C_{10} , výhodne butylén.
9. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa nárokov 1 až 8, **vyznačujúci sa tým**, že polyesterdiol má strednú relatívnu molekulovú hmotnosť medzi 3000 a 10000.

10. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 9, **vyznačujúci sa tým**, že v polykarbonátdiole všeobecného vzorca III je R_4 hexametylén.
11. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa nárokov 1 alebo 10, **vyznačujúci sa tým**, že polykarbonátdiol má strednú relatívnu molekulovú hmotnosť medzi 1500 a 2500.
12. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11, **vyznačujúci sa tým**, že kopolyméry získané reakciou najmenej dvoch difunkčných polyolov sú kopolyméry polykaprolaktónu s polyétermi alebo s polykarbonátmi.
13. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým**, že vzhľadom na celkovú hmotnosť použitých monomérov je hmotnostný pomer difunkčného polyolu alebo polyolov medzi 80 % a 95 %, výhodne medzi 85 % a 93 %.
14. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13, **vyznačujúci sa tým**, že difunkčný polyol je polykaprolaktón samotný alebo v zmesi s jedným z iných difunkčných polyolov.
15. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým**, že glykol predlžujúci reťazec sa zvolí zo skupiny, ktorú tvorí 1,4-butándiol, 1,2-etándiol, 1,3-propándiol, 1,6-hexándiol a dipropylénglykol alebo ich zmesi.

16. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým**, že glykol predlžujúci reťazec je obsiahnutý v hmotnostnom pomere medzi 0,2 % a 2,0 % vzhľadom na celkovú hmotnosť monomérov.
17. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým**, že ionomérny glykol aniónového typu predlžujúci reťazec sa zvolí zo skupiny, ktorú tvorí 2,2-dimetylolpropiónová kyselina (DMPA), 2,2-dimetylolbutyrová kyselina, 1,4-dihydroxy-2-butánsulfónová kyselina a 3,4-dihydroxy-1-butánsulfónová kyselina.
18. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa nároku 17, **vyznačujúci sa tým**, že ionomérny glykol predlžujúci reťazec je 2,2-dimetylolpropiónová kyselina (DMPA).
19. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým**, že hmotnostný pomer ionoméneho glykolu vzhľadom na celkovú hmotnosť monomérov je medzi 0,5 % a 2 %.
20. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým**, že reakčná teplota sa udržiava medzi 190 °C a 260 °C, výhodne medzi 235 °C a 250 °C, a reakčný čas je medzi 30 sekundami a 3 minútami, výhodne medzi 1 a 2 minútami.

21. Ionomérny termoplastický polyuretán podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým**, že má formu priehľadných alebo opakových tvrdených granúl.
22. Spôsob prípravy ionomérnych termoplastických polyuretánov podľa nárokov 1 až 21, **vyznačujúci sa tým**, že pozostáva z týchto stupňov:
- A) miešanie rôznych monomérov v kontinuálnom reaktore za neprítomnosti rozpúšťadiel a v prítomnosti polymerizačného katalyzátora pri teplote medzi 180 °C a 300 °C.
- B) nastavenie času zdržania reakčnej hmoty v kontinuálnom reaktore na časový interval medzi 30 sekundami a 5 minútami a
- C) tvarovanie a chladenie získaného produktu.
23. Spôsob podľa nároku 22, **vyznačujúci sa tým**, že sa reakčná teplota udržiava medzi 190 °C a 260 °C, výhodne medzi 235 °C a 250 °C a čas zdržania hmoty v kontinuálnom reaktore je medzi 30 sekundami a 3 minútami, výhodne medzi 1 a 2 minútami.
24. Spôsob podľa nárokov 22 alebo 23, **vyznačujúci sa tým**, že polymerizačný katalyzátor je soľ kovu alebo kovový komplex, výhodne cínu alebo bizmutu, s alifatickou karboxylovou kyselinou C₆-C₂₂.
25. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 22 až 24, **vyznačujúci sa tým**, že sa do reakčnej zmesi pridá antioxidant typu IRGANOX, výhodne s fenolicou štruktúrou, alebo antioxidant typu TINUVIN, výhodne stericky bránené amíny alebo benzotriazoly.

26. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 22 až 25, **vyznačujúci sa tým**, že sa produkt tvaruje vytláčaním a sekaním pri teplote medzi 180 °C a 230 °C a ochladí sa, takže sa získajú priehľadné alebo opakové tvrdené granule.
27. Použitie ionomérených termoplastických polyuretánov podľa nárokov 1 až 21 na prípravu vodných disperzií.
28. Použitie podľa nároku 27, **vyznačujúce sa tým**, že vodné disperzie majú obsah pevnej zložky medzi 30 % a 60 % hmotn., výhodne medzi 35 % a 55 % hmotn. a že pH je medzi 6 a 10, výhodne medzi 7 a 9.
29. Spôsob prípravy vodných disperzií ionomérených termoplastických polyuretánov podľa nárokov 1 až 21, **vyznačujúci sa tým**, že pozostáva z nasledujúcich stupňov:
- A) rozpustenie TPU v organickom rozpúšťadle miešateľnom s vodou a ohriatie zmesi v prípade, že je to na rozpustenie nutné,
- B) pridanie vody a anorganickej alebo organickej zásady v dostatočnom množstve, tak aby pH získanej výslednej disperzie bolo medzi 6 a 10,
- C) oddestilovanie organického rozpúšťadla a pridanie ďalšej vody, až kým nevznikne disperzia s obsahom pevnej zložky v rozmedzí 30 % a 60 % hmotn.

30. Spôsob podľa nároku 29, **vyznačujúci sa tým**, že organické rozpúšťadlo miešateľné s vodou sa zvolí zo skupiny, ktorú tvorí acetón, pyrrolidón, tetrahydrofurán a dimetylformamid.
31. Spôsob podľa nárokov 29 alebo 30, **vyznačujúci sa tým**, že sa organická zásada pre stupeň B vyberie z alifatických amínov s reťazcom C_1-C_6 , ako je trietylamín, prípadne hydroxylovaný, aromatické amíny a heterocyklické zlúčeniny, ako je morfolín a piperidín.
32. Spôsob podľa nárokov 29 alebo 30, **vyznačujúci sa tým**, že anorganická zásada pre stupeň B sa zvolí zo skupiny, ktorú tvorí hydroxid amónny alebo alkalický hydroxid a/alebo hydroxidy kovov alkalických zemín, ako je hydroxid amónny, hydroxid sodný alebo draselný a/alebo soli zásaditej povahy, ako sú uhličitany a hydrogenuhličitany alkalického kovu.
33. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 29 až 32, **vyznačujúci sa tým**, že sa pridá dostatočné množstvo zásady a/alebo pufra, tak aby pH získanej vodnej disperzie bolo medzi 7 a 9.
34. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 29 až 33, **vyznačujúci sa tým**, že sa súčasne s odstránením organického rozpúšťadla pridá ďalšia voda na doplnenie potrebného objemu, prípadne s prídavkom neiónovej povrchovo aktívnej látky, až do vzniku disperzie s požadovaným obsahom pevnej fázy, ktorý je výhodne v rozmedzí 35 % až 55 % hmotn.