PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

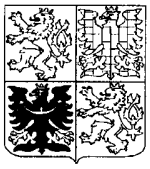
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

4053-98

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04. 06. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/019556**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 11. 99**
(Věstník č. 11/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/09168**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/47664**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:

C 08 F 8/30
C 08 G 18/62
C 08 G 18/69
C 08 F 210/10
C 08 F 212/08

(71) Přihlášovatel:
EXXON CHEMICAL PATENTS INC., Baytown, TX, US;

(72) Původce:
Gadkari Avinash Chandrakant, Houston, TX, US;
Vanhaeren Gerard Marie, Rixensart, BE;

(74) Zástupce:
Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Isomonoolefin-p-alkylstyrenová elastomerní kompozice modifikovaná polyisokyanátem

(57) Anotace:

Elastomerní kompozice a způsob jejich výroby. Elastomerní kompozice obsahují reakční produkty alespoň jednoho elastomeru, obsahujícího funkční skupiny reaktivní s isokyanátem, alespoň jednu polyisokyanátovou sloučeninu a alespoň jednu sloučeninu koreaktantu obsahující funkční skupinu reaktivní s isokyanátem.

CZ 4053-98 A3

4053-98
19.08.98

Isomonoolefin-p-alkylstyrenová elastomerní kompozice modifikovaná polyisokyanátem

Oblast techniky

Tento vynález se týká elastomerních kompozic vyráběných z elastomerního kopolymeru isomonoolefinu a para-methylstyrenu a způsobu výroby těchto kompozic. Elastomerní kompozice podle tohoto vynálezu zahrnují reakční produkty jednoho nebo více elastomerů obsahujících funkční skupiny reaktivní s isokyanátem, jedné nebo více polyisokyanátových sloučenin a alespoň jedné koreaktivní sloučeniny obsahující funkční skupiny reaktivní s isokyanátem.

Tato přihláška je založena na provizorní přihlášce USSN 60/019556, která byla podána dne 11. června 1996.

Dosavadní stav techniky

Polymerní produkty na bázi isokyanátů, zvláště poylurethanů, polymočovin a polyamidů jsou typicky užívány jako povlaky, adheziva, elastomery, vlákna a pěny. Tyto polymerní produkty jsou klasifikovány jako segmentové blokové kopolymery, které mají tvrdé a měkké segmenty. Tvrdé segmenty jsou obvykle semikrystalické nebo amorfní polymerní segmenty odvozené od isokyanátů urethanových, močovinových a/nebo amidových skupin. Tyto tvrdé segmenty jsou považovány za základní nosné složky segmentovaných blokových kopolymerů. Měkké segmety jsou flexibilní polymerní materiály, které poskytují odolnost proti nárazům pro segmentový blokový kopolymer. Konečná morfologie segmentových blokových kopolymerů ukazuje mikrofázovou segregaci mezi tvrdými

a měkkými segmenty, protože jsou měkké a tvrdé segmenty chemicky vázány, ale jsou termodynamicky neslučitelné.

Nejčastěji používané prekurzory měkkých segmentů, elastomery, jako například polyether a polyester, obsahují ve svém základním řetězci kyslík. Segmentové kopolymery obsahující tyto měkké segmenty nejsou citlivé k oxidativní a/nebo hydrolytické degradovatelnosti a mají špatnou odolnost proti stárnutí. Hydrofóbní materiály, jako například polybutadien ukončený hydroxyskupinou, jsou používány pro výrobu polyurethanů a polymočovin. Avšak v důsledku přítomnosti dvojných vazeb v základním řetězci těchto hydrofóbních elastomerů, tyto elastomery mají velmi špatnou odolnost proti oxidaci a působení tepla.

US patent č. 5 162 445 popisuje funkcionalizaci isobutylen-ko-para-methylstyrenu s řadou nukleofilních reaktantů, včetně diethanolaminu, vedoucí k dvěma hydroxylovým skupinám na funkcionalizovaný styrenový podíl.

Diisokyanát se používá pro vytvrzení kopolymerů isobutylenu a styrenu, jak je popsáno v evropských patentech č. A2-0 325 997 a A2-0 238 001. Některé styrenové části jsou modifikovány deriváty kyseliny karboxylové a potom aminoalkoholy pro usnadnění vytvrzení isokyanátem. Evropské patenty č. A2-0 325 997 a A2-0 238 001 popisují diisokyanátové vytvrzování polymerů o molekulové hmotnosti od 700 do 200 000. Avšak žádný z těchto popisů nerozebírá použití isokyanátů v kombinaci s koreaktanty pro získání segmentových kopolymerů.

Bylo by žádoucí vyvinout segmentovou kompozici blokových kopolymerů, která má pevnostní a nosné vlastnosti

segmentů odvozených od polymerních isokyanátů, jako například polyurethanových, polymočovinových nebo polyamidových materiálů, stejně jako jiných isokyanátových derivátů, které mají flexibilitu a odolnost proti nárazům odvozenou z elastomeru. Ještě žádoucnější by rovněž bylo, kdyby elastomer byl odolný proti degradaci oxidací nebo stárnutím a vykazoval vysoký stupeň hydrolytické stability a odolnosti proti působení tepla. Také by bylo žádoucí, aby elastomer byl schopný vysokého stupně chemické vazby se segmentem odvozeným od polymerního isokyanátu.

Podstata vynálezu

Tento vynález se týká elastomerní kompozice obsahující isomonoolefin, který má od 4 do 7 atomů uhlíku para--alkylstyrenový kopolymer zesítěný se segmentem odvozeným od polymerního isokyanátu a způsobu výroby této kompozice. Elastomerní kompozice podle tohoto vynálezu je vytvořena reakcí alespoň jednoho elastomeru, který má funkční skupiny reaktivní s isokyanátem, alespoň jednou polyisokyanátovou sloučeninou a alespoň jednou koreaktantovou sloučeninu odlišnou od elastomeru, a také má funkční skupiny reaktivní s isokyanátem, ale přednostně mající malou nebo žádnou reaktivitu s funkčními skupinami elastomeru.

Tato elastomerní kompozice je vyráběna reakcí funkcionalizovaného elastomeru, obsahujícího funkční skupiny reaktivní s isokyanáty, s polyisokyanátonou sloučeninou a koreaktantovou sloučeninou. Tato polyisokyanátová sloučenina a koreaktantová sloučenina reaguje za vzniku tvrdých segmentů odvozených od polymerních isokyanátů. Tato polyisokyanátová sloučenina také reaguje s funkčními skupinami funkcionalizovaného elastomeru, co vede

k chemickému vázání tvrdých segmentů k elastomernímu základnímu řetězci. Tyto chemické vazby vedou k naroubování tvrdých segmentů na elastomer a/nebo zesíťování elastomeru.

Dále následuje detailní popis vynálezu.

Výchozí materiály pro přípravu kompozice podle tohoto vynálezu zahrnují funkcionalizovaný elastomer, polyisokyanátovou sloučeninu a koreaktantovou sloučeninu. Dále k těmto prvotním složkám může kompozice popřípadě obsahovat katalyzátor a rozličné přísady a plniva obvykle používané v oblasti výroby gumy.

Funkcionalizovaný elastomer

V jednom uspořádání funkcionalizovaný elastomer je připraven nukleofilní substitucí halogenu z halogenového elastomeru nukleofilní sloučeninou, která obsahuje funkční skupiny reagující s isokyanátem. Upřednostňované nukleofilní sloučeniny jsou takové, které budou po připojení k halogenovanému elastomeru pomocí nukleofilní substituce halogenu udržovat pouze jednu skupinu reaktivní s isokyanátem.

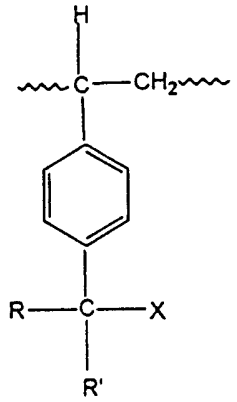
Upřednostňované halogenové elastomery jsou halogen obsahující kopolymery C_4 až C_7 isomonoolefinu a para-alkylstyrenového kopolymeru (I-PAS). Pro produkty elastomerních kopolymerů, para-alkylstyrenová část může se pohybovat od asi 0,5 % do asi 50 % hmotnostních, přednostně od asi 1 do zhruba 25 % hmotnostních, výhodněji od zhruba 2 do asi 20 % hmotnostních kopolymeru. Obsah halogen v kopolymeru se může pohybovat od hodnoty nad nulou do asi 10 % hmotnostních, přednostně od asi 0,1 do asi 7,5 %

hmotnostních, výhodněji od asi 0,2 do zhruba 5 % hmotnostních, nejlépe od asi 0,5 do asi 2 % hmotnostních. Tímto halogenem jsou přednostně brom, chlor nebo jejich směsi, přednostněji brom. Zvláště upřednostňované kopolymery zahrnují od asi 5 % do zhruba 10 % hmotnostních para-alkylstyrenu a od asi 1 do přibližně 2 % halogenu, například bromu.

Upřednostňovaný isomonoolefin je isobutylen. Upřednostňovaný para-alkylstyren je para-methylstyren. Upřednostňovaný I-PAS kopolymer má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost (M_n) alespoň asi 25 000, přednostně alespoň asi 30 000, výhodněji alespoň asi 60 000 a nejlépe alespoň asi 80 000. Tyto kopolymery mají přednostně poměr hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti (M_w) k číselné průměrné molekulové hmotnosti (M_n), t.j. M_w/M_n, méně než asi 6, přednostně méně než zhruba 4, přednostněji méně než asi 2,5 a nejvýhodněji kolem 2. Bromovaný I-PAS kopolymer získaný polymerací těchto zvláštních monomerů produkuje kopolymery, které mají v podstatě homogenní distribuci složení. I-PAS kopolymery, jak bylo určeno gelovou chomatografií (GPC), má úzkou distribuci molekulové hmotnosti a v podstatě homogenní distribuci složení nebo rovnoměrné složení v celém rozsahu molekulových hmotností. Aspoň kolem 95 % hmotnostních produkovaného I-PAS kopolymeru má obsah para-alkylstyrenu do asi 10 % hmotnostních a přednostně do 7 % hmotnostních z průměrného obsahu para-alkylstyrenu v celé kompozici a přednostně asi 97 % hmotnostních produkovaného kopolymeru má obsah para-alkylstyrenu do asi 10 % hmotnostních, přednostněji do asi 7 % hmotnostních, z průměrného obsahu para-alkylstyrenu v celé kompozici. Tyto I-PAS kopolymery jsou v podstatě nahodilé kopolymery, tak jako v jakékoliv zvláštním polymerním řetězci para-alkylstyrenovu a iso-

olefinové skupiny budou v podstatě náhodně rozložené v řetězci.

Tyto halogen obsahující kopolymery vhodné pro praktické provedení předmětného vynálezu mají v podstatě homogenní distribuci rozložení a zahrnují para-alkylstyrenovou část představovanou vzorcem



ve kterém

R s R' jsou nezávisle vybrané ze skupiny sestávající se z vodíku a alkylů, přičemž zmíněné alkyly mají přednostně od 1 do 5 atomů uhlíku, a

X je halogen, přednostně vybraný se skupiny sestávající se z bromu, chloru a jejich směsí, přednostněji bromu.

Detailní popis těchto halogen obsahujících kopolymerů z C_4 až C_7 isomonoolefinu a para-alkylstyrenu a popis způsobu výroby těchto kopolymerů je rozveden v US patentu č. 5 162 445, který je zde vcelku začleněn odkazem pro účely US patentové praxe.

Kopolymery použité v tomto vynálezu charakteristicky obsahují v podstatě stejný poměr isoolefinu k para-

-alkylstyrenovým složkám ve všech jeho vybraných frakcích. Tato nahodilá distribuce halogenových para-alkylstyrenových monomerů má za výsledek nahodilé rozložení spojovacích míst pro segmenty odvozené od polymerního isokyanátu podél každého I-PAS kopolymerového základního řetězce i v konečné kompozici. Základní řetězec primárně sestává z isoolefinů, které mají od 4 do 7 atomů uhlíku a nahodile rozložených para-alkylstyrenových skupin. Tento polymerní základní řetězec je zcela nasycen a vysoce hydrofóbní. V důsledku těchto vlastností kompozice založené na chemicky vázané směsi I-PAS kopolymeru a segmentů odvozených od polymerního isokyanátu mají zlepšenou oxidační, tepelnou a hydrolytickou stabilitu vzhledem k dosavadnímu stavu techniky.

Výraz "polymerní", tak jak je používán v tomto popisu a připojených patentových nárocích ve spojení se segmentem odvozeným od isokyanátu, znamená látku podobnou polymeru nebo látku, která má opakující se skupiny jako polymer. V tomto ohledu je zamýšleno zahrnout jakýkoliv segment alespoň dvou opakujících se skupin. Například se zamýšlí diurethanovou část zahrnout do rozsahu výrazu "segment odvozený od polymerního isokyanátu". "Polyisokyanát" pro účely tohoto popisu a připojených patentových nároků je vymezen jako isokyanátová sloučenina obsahující alespoň dvě isokyanátové skupiny.

Podle jedinečné mikrostruktury polyisobutylenové části základního řetězce elastomerní kompozice podle tohoto vynálezu vytváří dobré vlastnosti za vlhka a nízkou prostupnost pro plyny. Dále začlenění požadovaných funkčních skupin podél polymerního základního řetězce snadno pomáhá předcházení problémů spojených s nekvantitativní povahou koncových telechelických funkčních skupin. Kopolymer I-PAS

použitý v tomto vynálezu pomáhá zavádění jakéhokoliv počtu funkčních skupin do polymerního základního řetězce. Jsou upřednostňovány alespoň dvě funkční skupiny na základní řetězec pro zajištění chemické vazby kopolymeru a segmentů odvozených od polymerních isokyanátů, jako například polyurethanu, polymočoviny, polyamidu a jejich směsí.

Upřednostňovaný způsob výroby funkcionalizovaných elastomerů vhodný při tomto vynálezu je halogenizace elastomeru následovaná nukleofilní substitucí halogenu s nukleofilním reaktantem obsahujícím funkční skupinu reaktivní s isokyanátem. Mělo by být chápáno, že jakýkoliv způsob, kterým povede k produkci elastomeru, jenž má nasycený základní řetězec a obsahuje zavěšené funkční skupiny reaktivní s isokyanáty, spadá do rozsahu tohoto vynálezu.

Reaktivita použitých nukleofilních reaktantů a reakční podmínky se mohou měnit, jak je v oboru dobře známo. V upřednostňovaném uspořádání, nukleofilní substituční reakce se přednostně odehrávají při teplotách v rozsahu od asi 0 °C do asi 200 °C, výhodně od asi 10 °C do zhruba 150 °C, jak je omezeno teplotní stabilitou nukleofilních reaktantů základního polymeru a funkcionalizovaného produkovaného polymeru. Reakční doby jsou přednostně vybrány k umožnění nukleofilní vytěsňovací reakce pro vypuzení elektrofilních míst halogenovaných styrenových komonomerů z elastomerního kopolymeru nebo nukleofilních reaktantů a jsou běžně od asi 30 sekund do asi 1 týdne, přednostně od 5 minut do přibližně 24 hodin.

Upřednostňovaná rozpouštědla jsou nasycené C_4-C_7 uhlovodíky, halogenované uhlovodíky nebo tetrahydrofuran (THF). Často je požadováno přidat další polárnější

spolurozpouštědla, jako například C_1-C_4 alkohol během nukleofilní vytěsňovací reakce pro rozpouštění nukleofilního reaktantu a zajištění solvatační stabilizace pro nukleofilní vytěsňovací reakci. Aromatická rozpouštědla, jako například benzen, toluen a chlorobenzen, jsou upřenostňovaná rozpouštědla pro základní polymer v celém rozsahu kompozice a zajišťují reakční prostředí výhodné pro mnoho nukleofilních vytěsňovacích reakcí.

Pro další informace o způsobech výroby těchto funkcionalizovaných kopolymerů se odkazuje na US patent č. 5 162 445, který je zde začleněn odkazem pro účely US patentové praxe.

Funkční skupiny zavěšené na elastomerní I-PAS kopolymery jsou jakékoliv skupiny reaktivní s isokyanátem, přednostně hydroxylové, aminové a/nebo karboxylové skupiny, s výhodou hydroxylové skupiny. Vhodné nukleofilní reaktanty obsahující hydroxylové skupiny jsou alifatické aminoalkoholy obsahující primární nebo sekundární aminoskupiny, jako například ethanolamin, diethanolamin, diisopropanolamin, 2-(methylamino)ethanol a 2-(ethylamino)ethanol. Jsou upřednostňovány alifatické aminoalkoholy obsahující sekundární aminoskupinu. Jiné vhodné nukleofilní reaktanty obsahující hydroxylové skupiny jsou alkylamoniumfenoláty a/nebo fenoláty kovu, jako například 2-(hydroxyethoxy)-fenolát, benzylalkoholfenolát nebo -karboxylát. Výhodné nukleofilní reaktanty obsahující aminoskupiny jsou alifatické nebo cykloalifatické aminy, jako například propylamin, butylamin, hexylamin nebo cyklohexylamin. Jiné vhodné nukleofilní reaktanty obsahující aminoskupiny jsou alkylamoniumfenoláty nebo -karboxyláty nebo fenoláty nebo uhličitany kovu. Upřednostňované nukleofilní reaktanty

obsahující karboxylové skupiny jsou alkylamoniummonokarboxyláty a/nebo monokarboxyláty kovu odvozené od kyseliny dikarboxylové, jako například tetramethyl-, tertaethyl-, tetrabutylamoniummonokarboxylát kyseliny jantarové, kyseliny glutarové, kyseliny adipové, kyseliny pimelové, kyseliny suberové, kyseliny azelainové, kyseliny sebakové a kyseliny ftalové. V jednom uspořádání, množství zavěšených funkčních skupin z funkcionalizovaného kopolymeru je přednostně v rozmezí od 0,1 do 5 % molárních, výhodněji od 0,2 do 2 % molárních, s výhodou od 0,3 do 1,5 % molárního z funkcionalizovaného kopolymeru. Obsah halogenu z funkcionalizovaného polymeru bude přednostně méně než 2 % molární, výhodněji méně než 1 % molární, s výhodou méně než 0,1 % molárního a nejlépe méně než 0,01 % molárního z funkcionalizovaného kopolymeru.

Funkcionalizované kopolymery vhodné při tomto vynálezu mohou být také připraveny jinými metodami, jako například, ale bez omezení na tyto možnosti, oxidativní funkcionalizací kopolymeru obsahujícího alkylstyren, jak je popsáno v USSN 08/628 416, podané dne 5. dubna 1996, a funkcionalizací kopolymeru metalací, jak je popsáno v USSN 08/444 950, podané dne 19. května 1995, přičemž jejich popisy jsou zde včleněny odkazem pro účely US patentové praxe.

Polyisokyanátová sloučenina

Polyisokyanátové sloučeniny, použitelné při tomto vynálezu, jsou polyfunkční isokyanátové sloučeniny, přednostně organické isokyanátové sloučeniny, obsahující od 2 do 4 isokyanátových skupin, přednostně 2 isokyanátové skupiny. Upřenostňované organické isokyanáty zahrnují alifatické diisokyanáty, cykloalifatické diisokyanáty

a aromatické diisokyanáty, na které však výčet není omezen. Alifatické diisokyanáty jsou trimethylen-, tetramethylen-, pentamethylen-, hexamethylen- a dodekamethylenisokyanát. Příklad cykloalifatických diisokyanátů jsou 1,4-diisokyanatcyklohexan, 3-isokyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexylisokyanát (také nazýván isofosforon-diisokyanát), a 4,4'-dicyklohexylmethandiisokyanát. Příklady aromatických diisokyanátů jsou tolylendiisokyanát, xylylendiisokyanát, fenylendiisokyanát, 4,4'-difenylmethandiisokyanát a naftalendiisokyanát. Je upřednostňováno množství výše zmíněných organických polyisokyanátů, alifatických a cykloalifatických organických polyisokyanátů.

Mohou být také použity polymerní polyisokyanáty, jako například obsahující dimery nebo trimery isokyanátů. Zvláště mohou být též použity polymerní polyisokyanáty, které například obsahují dimery nebo trimery tolylendiisokyanátu nebo 3-isokyanatomethyl-3,5,5,-trimethylcyklohexylisokyanátu. Tyto dimerní sloučeniny obsahují uretidindionové skupiny a trimerní sloučeniny obsahují triisokyanurátové skupiny, získané dimerizací nebo trimerizací isokyanátu. Jsou také vhodné polymerní polyisokyanáty, jako například dimery, trimery, pentamery tolylendiisokyanátu nebo isoforon-diisokyanátu.

Polyisokyanáty použité při provedení tohoto vynálezu mohou být volné nebo blokové isokyanáty. Pro účely tohoto popisu a připojených patentových nároků, blokový isokyanát je adukt polyisokyanátové sloučeniny s činidlem blokujicím isokyanát v ekvimolárním poměru isokyanátových skupin k blokujicím skupinám. Neblokovaný isokyanát je -NCO skupina, která se uvolní ze svých blokujicích činidel v reakci spuštěné teplem.

Typická blokující činidla jsou sloučeniny obsahující aktivní atom vodíku, například na bázi fenolů, laktamů, alkoholů, merkaptanů, imidů, imidazolů, aminů, močovin, solí karbamové kyseliny solí, oximů, sulfitů a aktivního methylenu, t.j. diethylmalonátu, ethylacetoacetátu, acetylacetonu atd. Kromě toho vhodná isokyanátová blokující činidla jsou charakteristicky monofunkční, kyselý vodík obsahující sloučeniny nebo sloučeniny obsahující aktivní methylen, které reagují s isokyanátovými skupinami a které odblokují isokyanátovou funkční skupinu při teplotách mezi 100 °C a 200 °C. Vhodná blokující činidla jsou například na bázi oximu, jako například acetoxim, methylethylketoxim, cyklohexanoxim, na bázi laktamů, jako například ε-kaprolaktam, δ-valerolaktam, τ-butyrolaktam, na bázi fenolu, jako například fenol, kresol, terc.-butylfenol, na bázi imidu, jako například sukcinimid, ftalimid, maleimid, na bázi karbamátu, jako například fenyl N-fenylkarbamát nebo 2-oxazolidon. Vhodná blokující činidla také zahrnují sloučeniny na bázi aktivního methylenu, jako například diethylmalonát, ethylacetoacetát, methylacetoacetát, acetylaceton atd. Blokové isokyanáty jsou popsány v Z. W. Wicks Jr. v Progress in Organic Coatings, sv. 3, str. 73 až 99 (1975) a sv. 9, str. 3 až 28 (1981), které jsou zde včleněny pro účely US patentové praxe.

Výhodné jsou nízko těkavá blokující činidla s vysokou teplotou varu pro snížení jejich těkavosti během zahřívání a/nebo vytvrzení. Typ použitého blokujicího činidla je také dán jeho odblokující rychlostí při dané teplotě vytvrzování. Například blokující činidla na bázi oximů jsou známy tím, že odblokují při nižší teplotě, než činidla na bázi fenolu. Velmi vhodným blokujicím činidlem pro použití v tomto

vynálezu je ε-kaprolaktam.

Zvláště vhodný blokový polyisokyanát 3-isokyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexylisokyanát (také nazývaný isoforon-diisokyanát a označovaný jako IPDI) obsahuje 15 % hmotnostních isokyanátu, se všemi isokyanátovými funkčními skupinami blokovanými ε-kaprolaktamem. Tyto sloučeniny jsou popsány v US patentu č. 4 302 351, který je plně včleněn pro potřeby US patentové praxe.

Koreaktantová sloučenina

"Koreaktant" neboli "prodlužovač řetězce" je relativně malá, většinou difunkční molekula. Když jsou koreaktant a polyisokyanát smíchány při reakčních podmínkách, reagují na formu struktury bohatou na podíl isokyanátových derivátů, jako například urethanu, močoviny nebo amidy. Další informace o prodlužovačích řetězců viz Morton, Rubber Technology, 3. vyd. (1995), kapitola 15.

V jednom uspořádání koreaktantová sloučenina je jakákoliv sloučenina o nízké molekulové hmotnosti, přednostně méně než 1000 daltonů, obsahující alespoň 2 nebo více, přednostně 2 až 4, s výhodou 2 funkční skupiny reaktivní s isokyanátem. Upřednostňované funkční skupiny jsou jedna hydroxylová, aminová a karboxylová skupina a nebo jejich směs. Přednostně koreaktantová sloučenina je vybrána tak, že funkční skupiny koreaktantů nejsou aktivní s funkčními skupinami funkcionalizovaného elastomeru. Upřednostňované koreaktanty jsou dioly, diaminy a kyseliny dikarboxylové, sloučeniny smíšených funkčních skupin, jako například aminoalkoholů, nebo směsí, které zajišťují, jestliže je přítomna směsi, že samostatné koreaktanty nejsou reaktivní

s jinými za podmínek použitých při reakci koreaktivní sloučeniny s isokyanátem.

Přednostně je koreaktantem alkohol, amin, aminoalkohol, kyselina dikarboxylová s krátkým řetězcem o nízké molekulové hmotnosti, nebo jejich směs, který je reaktivní s isokyanátem, ale nikoliv s jiným za podmínek použitých pro reakci koreaktantové směsi s polyisokyanátem. Upřednostňované koreaktantové sloučeniny mají molekulovou hmotnost od asi 60 do zhruba 500, výhodněji od asi 70 do kolem 400, ještě výhodněji od zhruba 80 do asi 350 a nejlépe od asi 80 do zhruba 300. Upřednostňované alkoholy mají alespoň 2 hydroxylové skupiny a mohou mít 4 nebo více takových skupin. Upřednostňované aminy mají alespoň 2 aminoskupiny a mohou mít 4 nebo více. Upřednostňované aminoalkoholy obsahují alespoň jednu aminovou funkční skupinu a alespoň jednu hydroxylovou funkční skupinu a celkový počet funkčních skupin v molekule může být 4 nebo více.

V jiném upřednostňovaném uspořádání koreaktanty obsahují, ale nejsou omezovány na ethylenglykol, 1,2- a 1,3-propylenglykol, 1,4-butandiol, 2-methyl-1,3-propandiol, neopentylglykol, 1,4-bis(hydroxymethyl)cyklohexan, cyklohexandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, dipropylenglykol a dibutylenglykol, hexantriol, trimethylolethan, trimethylolpropan a pentaerythritol. Může být také použit ethoxylatovaný diol nebo triol, jako například ethoxylovaný trimethylopropan. To jsou polyethery připravené alkoxylací vícemocného alkoholu, jako například glycerolu nebo sorbitolu propylenoxidem a ethylenoxidem, které obsahují alespoň dvě koncové hydroxylové skupiny a mají molekulovou hmotnost v rozmezí od asi 280 do asi 6000 a jsou charakterizován hydroxylovým číslem mezi asi 25 do 600 mg

KOH/g. Vhodné polyetherpolyoly v tomto vynálezu jsou sloučeniny s molekulovou hmotností pod 500. Upřednostňované koreaktanty jsou nealkoxylované polyoly o nízké molekulární hmotnosti, které vytvářejí polymerní segmenty, které jsou tvrdé a více tuhé, protože mají vysokou koncentraci urethanových skupin vzniklých v polymerním řetězci reakcí s polyisokyanátem. Může být také použito směsi alespoň dvou polyolů.

Způsob výroby

V upřednostňovaném uspořádání jsou za míchání přidány polyisokyanát a koreaktant do roztoku funkcionalizovaného elastomeru. Jako rozpouštědlo pro funkcionalizovaný elastomer může být použita jakákoliv kapalina, třebaže není reaktivní s isokyanátem. Vhodná rozpouštědla pro tyto účely jsou polární rozpouštědla, jako například tetrahydrofuran (THF), halogenovaná uhlovodíková rozpouštědla, jako například methylenchlorid, chloroform, chlorbenzen a podobně, nebo nepolární rozpouštědla, jako například alifatická, cykloalifatická a aromatická uhlovodíková rozpouštědla. Upřednostňovaná uhlovodíková rozpouštědla jsou petan, hexan, cyklohexan, benzen, toluen a xylen. Množství použitého rozpouštědla je takové, že viskozita roztoku funkcionalizovaného elastomeru není příliš velká a charakteristická koncentrace roztoku je od 2 do 50 %, v závislosti na molekulové hmotnosti elastomeru.

Koreaktanty a polyisokyanáty mohou být přidány do roztoku funkcionalizovaného elastomeru v libovolném pořadí nebo současně. Přednostně polyisokyanát je přidán do elastomerního roztoku první, volitelně s katalyzátorem, a nechá se reagovat při dostatečném míchání. Upřednostňované

reakční podmínky zahrnují reakční dobu v rozmezí od asi 30 sekund do 4 hodin, přednostně od 1 minuty do 5 hodin, výhodněji od asi 2 minut do zhruba 1 hodiny a v nejvýhodněji od asi 10 minut do zhruba 30 minut a reakční teplotu 150 °C nebo méně, výhodně 100 °C nebo méně, výhodněji 80 °C nebo méně, pro výrobu elastomeru obsahujícího isokyanátové funkční skupiny před přidáním koreaktantu. Koreaktant je přidán v průběhu míchání a reakce pokračuje od asi 30 sekund do asi 24 hodin, přednostně od asi 1 minuty do asi 10 hodin, výhodněji od asi 2 minut do kolem 5 hodin a rovněž nejvýhodněji od kolem 10 minut do asi 4 hodin při 150 °C nebo méně, přednostně 100 °C nebo méně a výhodněji 80 °C nebo méně. Viskozita roztoku v průběhu reakce progresivně vzrůstá. Po požadované reakční době, jak je stanovena vzrůstem viskozity směsi, je směs přenesena do formy nebo povlečena na povrchu a rozpouštědlo je odpařeno. Materiál je dále zahřát na 50 °C až 120 °C pro odstranění všech stop rozpouštědla za vzniku elastomerní kompozice. Reakční tlak není kritický v kterémkoliv úseku přípravy, ale je charakteristicky blízko atmosférickému tlaku nebo přímo jde o atmosférický tlak, nebo může být použito vyšších tlaků v postupech, jako například při kompresi nebo injekčním formování.

Molární poměry isokyanátových skupin k celkovému množství funkčních skupin reaktivních s isokyanátem, jak v koreaktantové sloučenině, tak ve funkcionalizovaném elastomeru, jsou přednostně v rozmezí od asi 0,9:1 do asi 1,2:1, s výhodou od 0,95:1 do asi 1,1:1 a rovněž výhodně od asi 1:1 do přibližně 1,05:1.

Molární poměr isokyanátových skupin k funkcionálních skupinám reaktivním s isokyanátem ve funkcionalizovaném elastomeru je přednostně alespoň 10:1, výhodněji alespoň

15:1 a rovněž výhodněji alespoň 20:1.

V jiném upřednostňovaném uspořádání funkcionalizovaný elastomer, blokový polyisokyanát a koreaktant jsou nejdříve smíchány a potom reagují při zvýšené teplotě. Jestliže je použit blokový polyisokyanát, isokyanát nezreaguje s funkčními skupinami funkcionalizovaného elastomeru nebo koreaktantové sloučeniny, dokud směs složek se neohřeje na teplotu nad odblokující teplotou blokového isokyanátu. Toto dovolí smíchat komponenty bez dodatečných rozpouštědel v zařízeních pro míšení gumy, jako například Brabender(R) směšovači nebo ve dvouválcových mlýnech na gumu. Funkcionalizovaný elastomer je přednostně přidán první, přičemž mohou být přidána různá směšovací aditiva a plniva pro gumu, například saze, hlinky, oxid křemičitý a podobně, běžně používané v oblasti výroby gumy. Přednostně je potom přidán pomalu a po částech koreaktant, přičemž míchání je prováděno důkladně a dosáhne se rovnoměrného dispergování koreaktantu a jiných složek bez prudkého vývinu tepla. Doba směšování závisí na typu použitého zařízení na míchání gumy, ale je obvykle pro dokončení od asi 4 minut do přibližně 10 minut. Naposledy je přidán blokový polyisokyanát, a je v míchání pokračováno, charakteristicky od přibližně 1 do asi 3 minut, pro zajištění dobrého dispergování. V tomto promíchávacím kroku, složky mají být zahřáty na teplotu ne vyšší než je teplota, při které blokový isokyanát se odblokuje v jakémkoliv významném stupni, přednostně 150 ^{o}C nebo méně, výhodněji 140 ^{o}C nebo méně, a nejvýhodněji 130 ^{o}C nebo méně. Potom je směs přenesena do ohřívané vytvrzovací komory, kde dojde k odblokování polyisokyanátu a reakci s funkcionalizovaným elastomerem a koreaktanty. Upřednostňovaná teplota pro odblokování a reakci isokyanátu je v rozmezí od 150 ^{o}C do 200 ^{o}C, s výhodou v rozmezí od 160 ^{o}C

do 190 °C a rovněž výhodně od 170 °C do 180 °C. Teplota a doba pro ukončení reakce může být určena použitím Monsato Oscillaing Disc rheometru a způsoby popsanými podrobněji v normě ASTM D 2084, začleněné odkazem pro účely US patentové praxe.

Jestliže je mícháno bez přítomnosti rozpouštědla, funkcionalizovaný elastomer, blokový polyisokyanát a koreaktant jsou smíchány a zreagují v poměru tak, že obsah funkcionalizovaného elastomeru je od 70 do 95 % hmotnostních, přednostněji od 80 do 90 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost smísené kompozice.

Může být také přidán katalyzátor. Katalyzátory užitečné pro zvýšení rychlosti reakce isokyanátu nebo snížení reakční teploty zahrnují, ale nejsou tímto omezeny, terciární aminy, jako například 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan (DABCO), nebo N,N'-dialkylpiperazin, N,N'-dialkylpiperidin, nebo cín obsahující sloučeniny, jako například dibutylcíndilaurát (DBTDL), oktoát cínu nebo dioctylcítthiokarboxylát.

Vhodná množství katalyzátoru popřípadě použitého zahrnují molární poměr katalyzátoru k isokyanátu obsaženému ve vytvrzovacím činidle od 0,01 do 0,3, přednostně od 0,05 do 0,2. Jestliže jsou použity, mohou být katalyzátory smíseny s polymerem jako první, nebo přidány jako poslední složka.

Do polymeru mohou být přidána různá aditiva a plnidla ke směšování s gumou. Příklady zahrnují plniva, jako například saze, mastek, hlinky, oxid křemičitý, pigmenty a podobně, nereaktivní zpracovatelské oleje a vhodná případná aditiva, včetně antioxidantů, antistatických činidel, látek pomáhajicích při zpracování, plastikátorů a podobných látek

běžně používaných v oblasti zpracování gumy, na které tento výčet není omezen. Jsou dobře známy pořadí a podmínky směšování používané v této oblasti za účelem důkladného a rovnoměrného dispergování všech složek kompozice v polymerním roztoku bez silného vývinu tepla.

Elastomerní kompozice

Koreaktant reaguje s polyisokyanáty za vzniku segmentů polymerů odvozených od isokyanátů obsahujících urethan, močovinu, amid nebo směs alespoň dvou těchto podílů, přednostně tvrdé segmenty jsou polyurethan, polymočovina nebo polyamid. Chemická vazba mezi elastomerním základním řetězcem a tvrdými segmenty vzniká reakcí mezi elastomerními funkčními skupinami a isokyanátovými skupinami polyisokyanátové sloučeniny. Alkoholy reagují s isokyanáty za vzniku urethanových podílů, aminy reagují s polyisokyanáty za vzniku močovinových podílů a karboxyly reagují s polyisokyanáty za vzniku amidových částí.

Výsledná elastomerní kompozice vyrobená buď s blokovými nebo volnými deriváty polyisokyanátu přednostně má segment odvozený od polymerního isokyanátu obsažen v rozmezí od asi 1 do přibližně 50 % hmotnostních, přednostněji v rozmezí od asi 5 do zhruba 40 % hmotnostních a rovněž výhodněji od asi 10 do asi 30 % hmotnostních.

Výsledná elastomerní kompozic přednostně obsahuje elastomerní obsah v rozmezí od asi 50 do přibližně 99 % hmotnostních, výhodněji v rozmezí od asi 20 do přibližně 95 % hmotnostních a nejvýhodněji v rozmezí od asi 70 do zhruba 90 % hmotnostních.

Výsledná elastomerní kompozice je alespoň z 70 % hmotnostních nerozpustná, přednostně alespoň z 75 % nerozpustná, nejvýhodněji alespoň z 80 % hmotnostních nerozpustná, rovněž výhodně z 90 % hmotnostních nerozpustná a nejvýhodněji z 95 % hmotnostních nerozpustná, jestliže je namáčena v THF při 50 ^{o}C po dobu alespoň 48 hodin.

Segmenty odvozené od polymerního isokyanátu elastomerní kompozice podle tohoto vynálezu mají přednostně teplotu tání (T_m) určenou diferenciální skanovací kalorimetrií (DSC) vyšší než 100 ^{o}C, výhodněji vyšší než 150 ^{o}C a nejvýhodněji vyšší než 200 ^{o}C.

Elastomerní kompozice má přednostně teplotu skelného přechodu (Tg) stanovenou pomocí DSC od asi -80 ^{o}C do asi 0 ^{o}C, přednostně nižší než asi -25 ^{o}C, ještě výhodněji nižší než -40 ^{o}C a nejvýhodněji méně než -50 ^{o}C.

Elastomerní kompozice podle tohoto vynálezu má dynamický modul v tahu při přibližně 0 ^{o}C, jak bylo změřeno přístrojem Polymer Labs^{TM} Mark II DMTA při frekvenci 10 Hz, přednostně vyšší než 1 MPa až do 1000 MPa, výhodněji vyšší než 2 MPa, rovněž výhodněji vyšší než 4 MPa, ještě výhodněji více než 6 MPa a nejvýhodněji více než 10 MPa.

Dále k elastomeru jsou použity isokyanát, koreaktant a jiné sloučeniny v segmentových/kopolymerových formulacích vedoucích k elastomerní kompozici zahrnující katalyzátor a nadouvací činidla.

Kompozice podle tohoto vynálezu vykazuje velmi dobré vlastnosti v tahu a dynamické mechanické vlastnosti se udržují v širokém teplotním rozmezí. Tyto kompozice také

ukazují velmi nízkou bobtnavost v oleji a proto mají použitelnou odolnost proti oleji. Dále nasycený uhlovodíkový základní řetězec elastomerního kopolymeru vede k vylepšené oxidační a teplotní stabilitě oproti polyesterům a polyetherům. Hydrofóbní vlastnosti elastomerního kopolymeru použitého v tomto vynálezu také propůjčují výtečnou hydrolytickou stabilitu těchto produktů. Další užitečné vlastnosti kompozic podle tohoto vynálezu jsou vysoký útlum smíšených elastomerů a nízká propustnost fólií nebo membrán pro plyny.

Tyto materiály jsou vhodné při různých aplikacích, jako například ohebné pěny, elastomery, povlaky, adheziva, uzávěry, membrány, pojiva a podobně. Aplikace pro konečné použití zahrnují izolační materiál, výztuhy pro uzávěry nádob, podrážky bot, součásti nádobí nebo podložky pro útlum zvuku.

Následují příklady různých možností, které jsou v rozsahu vynálezu. Isoolefinové a alkylstyrenové monomery v elastomerním kopolymeru můžou každý být homogenní v celém kopolymeru, nebo mohou být každý směsí monomerů splňujících určené parametry. Elastomerním kopolymerem může být jednoduchý polymer nebo směs elastomerních kopolymerů, ve které každá vmíšená složka má určené parametry proelastomerní kopolymer. Každá složka polyisokyanátu a koreaktantové sloučeniny může být také homogenní nebo jde o směs sloučenin v definovaném smyslu.

Příklady provedení vynálezu

Výchozí isobutylen obsahující polymery pro syntézu polymerů A, B, C, D a E použité v příkladech tohoto vynálezu

jsou kopolymery isobutylenu, para-methylstyrenu (PMS) a brom-para-methylstyrenu (BrPMS). V příkladech tohoto vynálezu byly použity tři jakosti syntézy polymerů. EDMX 89-1 a EDMX 90-10 jsou dodávány na trh společností Exxon Chemical Europe Inc. a Exxon Chemical Company (Houston, Texas), pod ochranou známkou EXXPRO^{TM}. Kompozice EXXPRO^{TM} kopolymerů a kopolymeru X, použitého při tomto vynálezu, jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Výchozí polymery

Kopolymer	X	EDMX 89-1	EDMX 90-10
isobutylen, % molární	97,88	97,47	96,29
(% hmotnostní)	(94,91)	(93,93)	(91,02)
para-methylstyren (PMS)	1,53	1,85	2,51
% molární (% hmotnostní)	(3,12)	(3,76)	(5,0)
monobrom-PMS (BrPMS)	0,59	0,68	1,2
% molární (% hmotností)	(1,97)	(2,31)	(3,98)
Průměrná M_w (GPC)	332 535	330 000	305 000
Průměrná M_n (GPC)	90 980	125 000	161 000

Syntéza polymeru A

Polymerem A je isobutadien-para-methylstyrenový (I-PMS) kopolymer obsahující zavěšenou hydroxylovou funkční skupinu získanou nukleofilní substitucí na kopolymeru X použitím 2-(methylamino)ethanolu jako nukleofilního reaktantu. 10 g vzorku kopolymeru X bylo rozpuštěno ve směsi rozpouštědel sestávající z 160 ml toluenu a 30 ml tetra-

hydrofuranu (THF). Tento polymerní roztok byl přidán za míchání do reakční nádoby obsahující 0,71 g 2-(methylamino)-ethanolu (9,45 mol/mol Br). Reakční směs byla udržována mezi 60 °C a 65 °C po dobu 4 hodin. Polymer byl také získán srážením v ethanolu. Tento polymer byl dále čištěn omýváním a hnětením v methanolu k dokončení odstraňování nezreagovaného 2-(methylamino)ethanolu a pak vysušen při 60 °C ve vakuu. Polymer neobsahoval monobenzylbromid. Analýza je shrnuta dále v tabulce 2, ukazující v podstatě úplnou konverzi monobenzylbromid na funkční skupinu methylamino-ethanolu.

Syntéza polymeru B

Polymerem B je I-PMS kopolymer obsahující zavěšnou hydroxylovou funkční skupinu, získaný stejným způsobem jako polymer A. 5 g vzorku kopolymeru X bylo rozpuštěno v 50 ml THF a zahřáto na teplotu mezi 50 °C a 55 °C. Potom 0,354 g 2-(methylamino)ethanol (10 mol/mol Br) bylo za míchání přidáno do polymerního roztoku. Reakční směs byla udržována mezi 50 °C a 55 °C po dobu 2 hodin. Polymer B byl získán, vysušen a čištěn metodou popsanou v polymeru A. Polymer B podle ^{1}H NMR analýzy neobsahoval monobenzylbromid. Analýza polymeru B je uvedena v tabulce 2.

Syntéza polymeru C

5 g vzorku EMDX 89-1 kopolymeru bylo rozpuštěno ve směsi rozpouštědel, obsahující 80 ml toluenu a 20 ml THF. 0,561 g 2-(methylamino)ethanolu (12,7 mol/mol Br) bylo za míchání přidáno do polymerního roztoku. Reakční směs byla udržována mezi 50 °C a 55 °C po dobu 2 hodin. Polymer B byl získán, vysušen a čištěn stejnou metodou, jako je popsáno

u polymeru A. Polymer podle ^{1}H NMR analýzy neobsahoval monobenzylbromid. Analýza polymeru C je uvedena v tabulce 2.

Syntéza polymeru D

Polymerem D je I-PMS kopolymer obsahující zavěšenou sekundární aminovou funkční skupinu získanou substitucí benzylbromidu z kopolymeru X alkylaminem. 5,0 g vzorku kopolymeru X bylo rozpuštěno ve 100 ml THF a tento roztok byl za míchání přidán do reakční nádoby obsahující 0,5 g n-hexylaminu (10 mol/mol Br). Reakční směs byla udržována mezi 60 ^{o}C a 63 ^{o}C po dobu 15 hodin. Polymer byl poté získán, opláchnut a usušen, tak jak bylo popsáno dříve. Analýza polymeru D je uvedena v tabulce 2.

Syntéza polymeru E

Polymerem E je I-PMS kopolymer obsahující zavěšenou hydroxylovou funkční skupinu získanou nukleofilní substitucí monobenzylbromidu pomocí 2-(2-hydroxyethoxy)fenolátu jako nukleofilního reaktantu. 30 g EXXPRO^{TM} EDMX 89-1 kopolymeru bylo rozpuštěno v 525 ml cyklohexanu. V oddělené nádobě bylo rozpuštěno 1,11 g 2-(2-hydroxyethoxy)fenolu (7,2 mmol, 2,05 mol na mol benzylbromidu) v 10 ml tetrahydrofuranu (THF) a do tohoto roztoku byl přidáno 6,8 ml 1-M methanolového roztoku tetrabutylamoniumbromidu (6,8 mmol, 1,934 mol na mol benzylbromidu). Tato směs byla míchána po dobu 15 minut a přidána do roztoku I-PMS kopolymeru za intenzívního míchání. Nádoba byla propláchnuta dalšími 65 ml THF a do roztoku I-PMS kopolymeru byla přidána promývací kapalina. Reakční směs byla ohřáta na teplotu mezi 60 a 65 ^{o}C a udržována na této teplotě po dobu 2 až 4 hodin. Funkční polymer byl poté získán srážením v methanolu. Tento polymer

byl dále čištěn omýváním a hnětením v methanolu pro úplné odstranění nezreagovaného 2-(2-hydroxyethoxy)fenolátu a tetrabutylamoniumhydroxidu a vysušen při 80 °C ve vakuu. Tento polymer neobsahuje monobenzylbromid a ^{1}H NMR analýza uvedená dále v tabulce 2 ukazuje v podstatě kompletní konverzi monobenzylbromid na 2-(2-hydroxyethoxy)fenoxylovou funkční skupinu.

Syntéza polymeru F

Polymerem F je I-PMS kopolymer obsahující zavěšenou hydroxylovou funkční skupinu získanou nukleofilní substitucí monobenzylbromidu pomocí 2-(2-hydroxyethoxy)fenolátu jako nukleofilního reaktantu. 30 g vzorku EXXPRO™ EDMX 90-1 kopolymeru bylo rozpuštěno v 525 ml cyklohexanu. V oddělené nádobě bylo rozpuštěno 0,64 g 2-(2-hydroxyethoxy)fenolu (4,15 mmol, 0,685 mol na mol benzylbromidu) v 10 ml THF a do tohoto roztoku bylo přidáno 3,8 ml 1-M methanolového roztoku tetrabutylamoniumhydroxidu (3,8 mmol, 0,627 mol na mol benzylbromidu). Tato směs byla míchána po dobu 15 minut a přidána do roztoku I-PMS kopolymeru za intenzívního míchání. Nádoba byla propláchnuta dalšími 65 ml THF a do roztoku I-PMS kopolymeru byla přidána promývací kapalina. Reakční směs byla udržována při teplotě 60 °C až 65 °C po dobu 2 hodin. Funkcionalizovaný polymer byl poté získán srážením v methanolu. Tento polymer byl dále čištěn promýváním a hnětením v methanolu a poté vysušen při 50 °C ve vakuu. ^{1}H NMR analýza je uvedena dále v tabulce 2.

Syntéza polymeru G

Polymerem G je I-PMS kopolymer obsahující závěsnou hydroxylovou funkční skupinu získanou nukleofilní substitucí

monobenzylbromidu pomocí monokarboxylátu kyseliny dikarboxylové jako nukleofilního reaktantu. 50 g vzorku EXXPRO^{TM} EDMX 89-1 kopolymeru bylo rozpuštěno v 900 ml THF a roztok byl ohřát na 60 ^{o}C. V oddělené nádobě bylo rozpuštěno 13,92 g kyseliny sebakové (68,8 mol, 11,74 mol na mol benzylbromidu) v 250 ml THF. 20,65 ml vzorku roztoku 1-M roztoku tetrabutylamoniumhydroxidu v methanolu (20,65 mmol, 0,30 mol na mol dikyseliny) bylo přidáno za míchání. Vytvořila se bílá sraženina. Tato suspenze byla přidána do polymerního roztoku o teplotě 60 ^{o}C za míchání, a nechala se reagovat po dobu 6 hodin při teplotě mezi 60 a 65 ^{o}C. Na konci reakce bylo přidáno 5 ml 37% vodného roztoku HCl pro konverzi veškerého karboxylátu na kyselinu. Polymer byl získán srážením ve směsi 50/50 methanolu/acetonu. Tento polymer byl dále čištěn promýváním a hnětením v methanolu a potom vysušen při 70 ^{o}C ve vakuu. Asi 89 % benzylbromidu obsaženého v para-methylstyrenu se přeměnilo na derivát kyseliny, jako PMS-OCO-$(CH_2)_8$-COOH.

Tabulka 2
Funkcionalizované polymery

Polymer		1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
	^{1}H-NMR							
A	% mol.	97,92	1,51	0	0,57	0	0	0
	% hm.	95,03	3,10	0	1,88	0	0	0
B	% mol.	98,16	1,31	0	0,53	0	0	0
	% hm.	95,55	2,70	0	1,75	0	0	0
C	% mol.	97,59	1,77	0	0,642	0	0	0
	% hm.	92,28	3,60	0	2,12	0	0	0
D	% mol.	98,0	1,48	0	0	0,52	0	0
	% hm.	95,01	3,03	0	0	1,96	0	0
E	% mol.	98,14	1,85	0	0	0	0,66	0
	% hm.	92,95	3,75	0	0	0	3,05	0
F	% mol.	96,68	2,09	0,48	0	0	0,75	0
	% hm.	90,90	4,13	1,59	0	0	3,38	0
G	% mol.	97,53	1,78	0,077	0	0	0	0,62
	% hm.	92,82	3,57	0,26	0	0	0	3,36

1) isobutylen
2) para-methylstyren (PMS)
3) monobrom-PMS (BrPMS)
4) methylaminoethanol PMS
5) n-hexyl-NH-PMS
6) 2-(2-hydroxyethoxy)fenoxy-PMS
7) HOOC-$(CH_2)_8$-COO-PMS

Polymer A obsahuje 0,0983 mmol hydroxylových funkčních skupin na gram polymeru.

Polymer B obsahuje 0,0941 mmol hydroxylových funkčních skupin na gram polymeru.

Polymer C obsahuje 0,1117 mmol hydroxylových funkčních skupin na gram polymeru.

Polymer D obsahuje 0,0902 mmol aminových funkčních skupin na gram polymeru.

Polymer E obsahuje 0,1128 mmol hydroxylových funkčních skupin na gram polymeru.

Polymer F obsahuje 0,1250 mmol hydroxylových funkčních skupin na gram polymeru.

Polymer G obsahuje 0,1050 mmol karboxylových funkčních skupin na gram polymeru.

Pro měření M_n a M_w výchozích látek byla použita gelová chromatografie (GPC). GPC hodnoty byly získány Měření bylo provedeno na chromatografu Waters 150 C vybaveném Waters ultrastyragel HT 103 Å, 104 Å, 105 Å a HTGE smíšeným ložem jako kolonou v THF při 35 °C a rychlosti proudu 1,0 ml/min, vybaveným detektorem indexu lomu a ÚV detektorem. Uvedené GPC hodnoty jsou molekulové hmotnosti ekvivalentní polystyrenu, které jsou konvertovány na polyisobutylenové hodnoty podle následujícího vzorce:

$$\log M_{pib} = 1{,}059 \log M_{ps} - 0{,}387,$$

kde

M_{pib} = polyisobutylenový ekvivalent molekulové hmotnosti

a

M_{ps} = polystyrenový ekvivalent molekulové hmotnosti

Hodnoty protonové nukleární magnetické resonance (^{1}H-NMR) byly získány na spektrometru Varian 500 MHz.

Hydrolytická stabilita je použita k měření vzorků ve formě tahových vlastností, kde vzorky byly uloženy v horké vodě o teplotě 85 °C po čtyři dny. Tyto vzorky byly osušeny odsátím a jejich tahové vlastnosti byly naměřeny po 24 hodinách. Tyto vlastnosti v tahu po zpracování v horké vodě byly porovnány s vlastnostmi v tahu u vzorků ze stejného materiálu, na které nebylo takto působeno, pro výpočet procentuální změny pevnosti v tahu a prodloužení při zlomení. Menší zmenšení pevnosti v tahu odpovídá lepší hydrolytické stabilitě materiálu.

Tahové vlastnosti byly změřeny při teplotě místnosti na zařízení Instron Series IX Automated Materials Testing System 6.03.08. Pro mikrotahové vzorky (ve tvaru "psí kosti") bylo použito šířky 0,20 cm (0,08 inch) a délky 0,05 cm (0,2 inch) (mezi dvěma "chlopněmi"). Tloušťka vzorků se měnila a byla ručně měřena přístrojem Mitutoyo Digimatic Indicator spojeným s počítačovým systémem. Vzorky byly taženy rychlostí 51 cm/min (20 inch/min) a byly zaznamenávány hodnoty napětí/protažení. Průměrné hodnoty napětí/protažení jsou vyneseny u tří posledních vzorků.

Příklad 1
Příprava elastomerní kompozice

Uvnitř suché krabice bylo naváženo 2,4 g elastomerního

hydroxyderivátu (funkcionalizovaný polymer, polymer A v tabulce 2, 0,236 mmol -OH) do reakční nádoby obsahující magnetické míchadlo. Obsah byl míchán s 35 ml bezvodého THF při 50 °C po dobu 2,5 hodin pro získání homogenního roztoku. V oddělené skleněné nádobce bylo rozpuštěno 0,442 g polyisokyanátu, 4,4'-difenylmethandiisokyanátu, (MDI, 3,5 mmol NCO) v 4 ml THF a tento roztok byl přidán do intenzívně míchaného polymerního roztoku o teplotě místnosti. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována na asi 70 °C, takže reakční směs měla teplotu asi 50 °C. Po asi 30 minutách reakce směs obsahující 0,155 g koreaktantu, butandiolu (3,45 mmol OH) a 2 ml 0,025-molárního roztoku katalyzátoru DABCO v THF byla přidána do reakční směsi, následně byly přidány 3 ml THF. Konečný poměr NCO/OH byl 0,96, včetně OH skupin na polymeru A a butandiolu. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována při 70 °C, takže reakční směs měla teplotu asi 50 °C. V průběhu reakce progresivně vzrostla viskozita směsi. Po asi 4 hodinách reakce byla viskozita směsi velmi vysoká. V této chvíli byla reakční směs přenesena do teflonové formy. Rozpouštědlo bylo odpařováno přes noc při teplotě místnosti. Výsledná průhledná fólie, byla dále sušena při asi 110 °C po dobu 24 hodin ve vakuové sušárně.

Výsledná elastomerní směs obsahovala kolem 20 % hmotnostních urethan obsahujících tvrdých segmentů, vztaženo na součet hmotnosti frakcí MDI a butandiolu (BD). 18,9 % hmotnostních elastomerní kompozice se rozpustilo v THF extrakci při 50 °C za 48 hodin.

Příklad 2
Příprava elastomerní kompozice

Uvnitř suché krabice bylo naváženo 2,0 g I-PAS kopolymeru hydroxyderivátu (funkcionalizovaný polymer, polymer A v tabulce 2, 0,2 mmol OH) do reakční nádoby obsahující magnetické míchadlo. Obsah byl míchán s 30 ml bezvodého THF při 50 °C po dobu 2,5 hodin pro získání homogenního roztoku. V oddělené skleněné nádobce bylo rozpuštěno 0,65 g MDI (5,2 mmol NCO) v 3 ml THF a tento roztok byl přidán do intenzívně míchaného polymerního roztoku o teplotě místnosti. Skleněná nádoba byla propláchnuta dalšími 2 ml THF a do reakční směsi byla přidána promývací kapalina. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována na asi 70 °C, takže reakční směs měla teplotu asi 50 °C. Po asi 30 minutách reakce, byla přidána do reakční směsi směs obsahující 0,225 g butandiolu (4,99 mmol OH) a 2 ml 0,025-molárního roztoku katalyzátoru DABCO v THF. Další 3 ml THF byly přidány do reakční směsi. Konečný poměr NCO/OH byl 1,0, včetně OH skupin polymeru A a butandiolu. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována na 70 °C, takže reakční směs měla teplotu asi 50 °C. V průběhu reakce progresivně vzrostla viskozita směsi. Jak bylo pozorováno, po asi 4,5 hodinách reakce byla viskozita směsi velmi vysoká. V této chvíli byla reakční směs přenesena do teflonové formy. Rozpouštědlo bylo odpařováno přes noc při teplotě místnosti. Výsledná fólie byla dále sušena při asi 110 °C po dobu 70 hodin ve vakuové sušárně. Tato látka obsahuje 30,4 % hmotnostních urethan obsahujících tvrdých segmentů, vztaženo na součet hmotností těžkých frakcí MDI a butandiolu (BD) v prostředku. THF extrakce při 50 °C po 48 hodin poskytuje 7 % rozpustné frakce.

Příklad 3

Příprava elastomerní kompozice

Uvnitř suché krabice bylo naváženo 2,39 g elastomeru hydroxyderivátu (polymer B v tabulce 2, 0,22 mmol OH) do reakční nádoby obsahující magnetické míchadlo. Obsah byl míchán s 30 ml bezvodého THF při teplotě místnosti přes noc pro získání homogenního roztoku. Do tohoto roztoku bylo přidáno 1,8 ml 0,025-molárního roztoku katalyzátoru DABCO v THF a vše bylo ohřáto na teplotu 50 °C (teplota horké podložky byla 70 °C). V oddělené skleněné nádobce bylo rozpuštěno 0,453 g MDI (3,6 mmol NCO) a 0,153 g butandiolu (3,4 mmol OH) rozpuštěného v 3 ml THF a tento roztok byl přidán do intenzívně míchaného polymerního roztoku při teplotě 50 °C. Do reakční směsi bylo přidáno dalších 5 ml THF. Konečný poměr NCO/OH byl 0,99, včetně OH skupin z polymeru B a butandiolu. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována na 70 °C, takže reakční směs měla teplotu asi 50 °C. V průběhu reakce progresivně vzrostla viskozita směsi. Jak bylo pozorováno, po 3 hodinách reakce byla viskozita směsi velmi vysoká. V této chvíli byla reakční směs přenesena do teflonové formy. Rozpouštědlo bylo odpařováno přes noc při teplotě místnosti. Výsledná fólie byla dále sušena při asi 115 °C po dobu 48 hodin ve vakuové sušárně. Tato látka obsahuje 20,3 % hmotnostních urethan obsahujících tvrdých segmentů, vztaženo na součet hmotností frakcí MDI a BD v prostředku. THF extrakce při 50 °C po 48 hodin poskytuje 4,3 % rozpustné frakce.

Příklad 4
Příprava elastomerní kompozice

Uvnitř suché krabice bylo naváženo 2,0 g elastomeru hydroxyderivátu (polymer C v tabulce 2, 0,223 mmol OH) do reakční nádoby obsahující magnetické míchadlo. Obal byl míchán s 35 ml bezvodého THF při teplotě místnosti přes noc

pro získání homogenního roztoku. Do tohoto roztoku bylo přidáno 2 ml 0,025-molárního roztoku katalyzátoru DABCO v THF a vše bylo ohřáto na teplotu 50 °C (teplota horké podložky byla 70 °C). V oddělené skleněné nádobce bylo rozpuštěno 0,651 g MDI (5,2 mmol NCO) a 0,219 g butandiolu (4,85 mmol OH) v 5 ml THF a tento roztok byl přidán do míchaného polymerního roztoku při teplotě 50 °C. Do reakční směsi bylo přidáno dalších 5 ml THF. Konečný poměr NCO/OH byl 1,025, včetně OH skupin polymeru C a butandiolu. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována na 70 °C, takže reakční směs měla teplotu asi 50 °C. V průběhu reakce progresivně vzrostla viskozita směsi. Jak bylo pozorováno, po 4 hodinách reakce byla viskozita směsi velmi vysoká. V této chvíli byla reakční směs přenesena do teflonové formy. Rozpouštědlo bylo odpařováno přes noc při teplotě místnosti. Výsledná fólie byla dále sušena při asi 115 °C po dobu 70 hodin ve vakuové sušárně. Tato látka obsahuje 30 % hmotnostních urethan obsahujících tvrdých segmentů, vztaženo na součet hmotností frakcí MDI a BD v prostředku. THF extrakce při 50 °C po 48 hodin ukazuje 2,3 % rozpustné frakce.

Srovnávací příklad 5C
Příprava elastomerní kompozice

Elastomerní směs byla připravena s použitím polyesteru polyolu místo I-PAS kopolymeru. Uvnitř suché krabice bylo smícháno 7,014 g Voranol™ 232-034 polyolu (4,25 mmol OH) a 2,384 g MDI (19,1 mmol NCO) a vše rozpuštěno v 17 ml THF při teplotě místnosti za dobu 15 minut. Do tohoto roztoku byla přidána směs obsahující 0,6245 g butandiolu (13,86 mmol OH) a 1 ml 0,025-molárního roztoku katalyzátoru DABCO v THF. Byly přidány další 3 ml THF do reakční směsi. Konečný poměr

NCO/OH byl 1,052 včetně OH skupin Voranol™ 232-034 polyolu (polyether polyolu, dostupný od firmy Dow Chemical Co., Midland, Michigan, USA) a butandiolu. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována na 70 °C, takže reakční směs měla teplotu asi 50 °C. V průběhu reakce progresivně vzrostla viskozita směsi. Po jedné hodině reakční směs byla přenesena do teflonové nádoby. Rozpouštědlo bylo odpařováno přes noc při teplotě místnosti. Výsledná fólie byla dále sušena při asi 80 °C po dobu 30 hodin ve vakuové sušárně. Tato látka obsahuje 30 % hmotnostních urethan obsahujících tvrdých segmentů, vztaženo na součet hmotností frakcí MDI a BD v prostředku a měkké segmenty polyethylenu polyolu. THF extrakce při 50 °C po dobu alespoň 48 hodin ukazuje 10,2 % rozpustné frakce.

Příklad 6
Příprava elastomerní kompozice

Uvnitř suché krabice bylo naváženo 2,42 g elastomeru sekundárního aminového derivátu (polymer D v tabulce 2, 0,218 mmol -NH) do reakční nádoby obsahující magnetické míchadlo. Obal byl míchán s asi 35 ml bezvodého THF při teplotě 50 °C po dobu zhruba 2,5 hodiny pro získání homogenního roztoku. V oddělené skleněné nádobce bylo rozpuštěno 0,311 g 2,4-toluendiisokyanátu (TDI, 3,57 mmol NCO) v 4 ml THF a tento roztok byl přidán do intenzívně míchaného polymerního roztoku při teplotě místnosti. Skleněná nádoba byla propláchnuta dalšími 2 ml THF a do reakční směsi byla přidána promývací kapalina. Po asi 20 minutách reakce při teplotě místnosti, bylo přidáno 0,3140 g diethyltoluen-diaminu (DETDA, 3,52 mmol $-NH_2$) v 5 ml THF. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována na 70 °C, takže reakční směs měla teplotu asi 50 °C. Konečný poměr

NCO/(NH + NH_2) byl 0,955, včetně NH skupin z polymeru B a NH_2 skupin na DETDA. Reakční směs byla udržována mezi 50 °C a 70 °C. V průběhu reakce progresivně vzrostla viskozita směsi. Jak bylo pozorováno, po asi 1,5 hodiny reakce byla viskozita směsi velmi vysoká. V této chvíli byla reakční směs přenesena do teflonové formy. Rozpouštědlo bylo odpařováno přes noc při teplotě místnosti. Výsledná průhledná fólie byla dále sušena při asi 110 °C po dobu 24 hodin ve vakuové sušárně.

Tato elastomerní směs obsahovala kolem 20 % hmotnostních urethan obsahujících tvrdých segmentů, vztaženo na součet hmotností frakcí 2,4-TDI a DETDA v prostředku. 1,64 % hmotnostních elastomerní kompozice se rozpustí v THF po extrakci při 50 °C za 48 hodin, což ukazuje na vysoký stupeň zreagování mezi funkcionalizovaným elastomerem, koreaktanty a polyisokyanátem.

Příklad 7
Příprava elastomerní kompozice

Uvnitř suché krabice bylo naváženo 2,0 g elastomeru sekundárního aminového derivátu (polymer B v tabulce 2, 0,18 mmol -NH) do reakční nádoby vybavené magnetickým míchadlem. Obsah byl míchán s asi 30 ml bezvodého THF při teplotě 50 °C po dobu asi 2,5 hodiny pro získání homogenního roztoku. V oddělené skleněné nádobce bylo rozpuštěno 0,6252 g MDI (5,0 mmol NCO) v 5 ml THF a tento roztok byl přidán do intenzívně míchaného polymerního roztoku při teplotě místnosti. Po asi 10 minutách reakce při teplotě místnosti, bylo do směsi přidáno 0,2215 g butandiolu (4,92 mmol OH) v 2 ml THF. Začalo se s ohříváním a teplota horké podložky byla udržována na asi 70 °C, takže reakční směs měla teplotu

asi 50 °C. Konečný poměr NCO/(NH + OH) byl 0,98, vztaženo na NH a OH skupiny v polymeru B a butandiolu. Reakční směs byla udržována při teplotě mezi 50 °C a 70 °C. V průběhu reakce progresivně vzrostla viskozita směsi. Jak bylo pozorováno, po asi 3,0 hodiny reakce byla viskozita směsi velmi vysoká. V této chvíli byla reakční směs přenesena do teflonové formy. Rozpouštědlo bylo odpařováno přes noc při teplotě místnosti. Výsledná průhledná fólie byla dále sušena při asi 110 °C po dobu 24 hodin ve vakuové sušárně.

Tato látka obsahovala kolem 30 % hmotnostních urethan/močovinu obsahujících tvrdých segmentů, vztaženo na součet hmotností frakcí MDI a butandiolu. 10,6 % hmotnostních elastomerní kompozice se rozpustilo v THF po extrakci při 50 °C za 48 hodin.

Tabulka 3
Vlastnosti napětí-prodloužení polyurethanu/močovinových výrobků

Př. č.	% hm. PU[1] a/nebo PUrei	Tahové vlastnosti: Youngův modul, MPa (psi)	Napětí při 100% napjatosti MPa (psi)	Napětí v tahu MPa (psi)	% protažení při přetržení
1	20 (PU)	2,55 (370)	2,30 (333)	17,3 (2510)	1180
2	30 (PU)	7,94 (1151)	6,13 (889)	16,2 (2350)	773
6	20 (PUrea)	3,52 (510)	3,45 (500)	18,1 (2620)	790
7	30 (PU+PUrea)	8,27 (1200)	6,69 (970)	15,4 (2240)	570

Poznámky:

PU = polyurethan
PUrea = polymočovina

Příklady 1, 2, 6 a 7 ukazují mechanické vlastnosti elastomerní kompozice nárokované v tomto vynálezu, obsahující od 20 do 30 % hmotnostních polyurethanu a/nebo polymočoviny. Příklady 1, 2, 6 a 7 ukazují užitečnou vyváženost mechanických vlastností pro polyurethanové aplikace.

Tabulka 4
Hydrolytická stabilita polyurethanových/polymočovinových výrobků

Př. č.	Pevnost v tahu MPa (psi) Před	Po	% změna	Protažení při přetržení (%) Před	Po	% změna
2	16,2 (2352) prům. z 3	13,3 (1923) prům. z 5	-18,2	773 prům. z 3	708 prům. z 5	-8,4
5C (srov.)	16,0 (2313) prům. z 3	7,9 (1151) prům. z 4	-50,2	729 prům. z 3	566 prům. z 4	-22,4

Příklad 2 ukazuje mechanické vlastnosti elastomerních kompozic z nárokovaného vynálezu. Srovnávací příklad 5C ukazuje mechanické vlastnosti polyurethanové kompozice podle dosavadního stavu techniky, měřené za stejných podmínek. Příklad 2 ukazuje výbornou hydrolytickou stabilitu, ukazuje mnohem menší změny v pevnosti v tahu i protažení při přetržení vzhledem ke srovnávacímu příkladu 5C.

Všechny dokumenty zde popsané jsou plně včleněné odkazem v jejich celistvosti, včetně jakýchkoliv předchozích dokumentů a testovacích postupů pro účely US patentové praxe. Je zřejmé z předcházejícího obecného popisu a zvláštních uspořádání, kterými byl vynález popsán a zobrazen, že může být provedeno množství modifikací bez opuštění myšlenky a rozsahu vynálezu. Proto není zamýšleno, aby jimi byl vynález omezen.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA
PARTNEŘI

4053-98
19.08.99

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt

a) elastomerního kopolymeru z isoolefinu, který obsahuje od 4 do 7 atomů, a para-alkylstyrenu, zmíněný elastomerní kopolymer obsahující zavěšené funkční skupiny reaktivní s isokyanátem,

b) polyisokyanátu a

c) koreaktantu zahrnujícího funkční skupiny reaktivní s isokyanátem.

2. Kompozice podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyisokyanát a koreaktant tvoří segmenty odvozené od polymerních isokyanátů.

3. Kompozice podle nároku 2 v y z n a č u j í c í s e t í m, že segment odvozený od polymerního isokyanátu zahrnuje jednu nebo více částí vybraných ze skupiny sestávající z urethanu, močoviny a amidu.

4. Kompozice podle nároku 3 v y z n a č u j í c í s e t í m, že segment odvozený od polymerního isokyanátu je polyurethan, polymočovina, polyamid nebo polyurethan-ko--močovina.

5. Kompozice podle nároku 2 v y z n a č u j í c í s e t í m, že segment odvozený od polymerního isokyanátu je přítomen v množství v rozmezí od asi 1 do přibližně 50 %

hmotnostních, vztaženo na součet hmotností segmentu odvozeného od polymerního isokyanátu a elastomerního kopolymeru.

6. Kompozice podle nároku 2 v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsah elastomerního kopolymeru je od asi 50 do asi 99 % hmotnostních, vztaženo na součet hmotnosti segmentu odvozeného od polymerního isokyanátu a elastomerního kopolymeru.

7. Kompozice podle nároku 2 v y z n a č u j í c í s e t í m, že je alespoň z 80 % nerozpustná v tetrahydrofuranu při 50 °C.

8. Kompozice podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční produkt je vytvářen přidáním elastomerního kopolymeru, polyisokyanátu a koreaktantu v množství při kterém poměr všech molů isokyanátových skupin přítomných v polyisokyanátu k všem molům funkčních skupin přítomných v elastomerním kopolymeru a koreaktantu je v rozmezí od asi 0,9 do přibližně 1,2.

9. Kompozice podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, že elastomerem je kopolymer isobutylenu a para-methylstyrenu.

10. Předmět v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje kompozici podle nároku 1.

11. Způsob výroby elastomerní kompozice v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje kombinování za reakčních podmínek:

a) elastomerního kopolymeru isoolefinu, který obsahuje 4 až 7 atomů uhlíku a para-alkylstyrenu, kde zmíněný elastomerní kopolymer obsahuje zavěšenou funkční skupinu reaktivní s isokyanátem,

b) polyisokyanátu a

c) koreaktantu obsahujícího zavěšené funkční skupiny reaktivní s isokyanátem.

12. Způsob podle nároku 11 v y z n a č u j í c í s e t í m, že zavěšené funkční skupiny elastomerního kopolymeru jsou vybrány ze skupiny zahrnující hydroxyl, amin a karboxyl.

13. Způsob podle nároku 11 v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupiny koreaktantu jsou vybrány ze souboru zahrnujícího hydroxyl, aminoskupinu a karboxyl.

14. Způsob podle nároku 11 v y z n a č u j í c í s e t í m, že elastomerní kopolymer, polyisokyanát a koreaktant jsou přidány v množství takovém, že poměr všech molů isokyanátových skupin přítomných v polyisokyanátu ke všem molům funkčních skupin přítomným v elastomerním kopolymeru a koreaktantu je v rozmezí od asi 0,9 do přibližně 1,2.

15. Způsob podle nároku 11 v y z n a č u j í c í s e t í m, že kombinování je prováděno při teplotě menší nebo rovné 150 ^{o}C.

16. Způsob podle nároku 11 v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyisokyanát obsahuje blokové isokyanátové

skupiny, přičemž zmíněný krok kombinování vytváří směs elastomeru, neblokového polyisokyanátu a koreaktantu.

17. Způsob podle nároku 16 v y z n a č u j í c í s e t í m, že kombinování je prováděno v nepřítomnosti rozpouštědla při teplotě v rozmezí od asi 100 °C do teploty nižší než je odblokovací teplota blokovaného isokyanátu.

18. Způsob podle nároku 17 v y z n a č u j í c í s e t í m, že kombinování je prováděno při teplotě od asi 100 °C do přibližně 150 °C.

19. Způsob podle nároku 17 v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále zahrnuje krok zahřívání směsi na teplotu nad kterou dojde k odblokování blokovaného isokyanátu.

20. Způsob podle nároku 17 v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále zahrnuje krok zahřívání směsi na teplotu v teplotním rozmezí od 150 °C do 200 °C.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ SVOBODA KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hálkova 2
Česká republika