



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0031226

(51)⁷ C08G 18/00; C08G 18/65; C08G 69/44; (13) B
C08G 69/00; C08G 69/26; C08G 69/40;
C08G 18/60; C08G 18/76

(21) 1-2015-03310

(22) 04/02/2014

(86) PCT/US2014/014521 04/02/2014

(87) WO 2014/126743 A1 21/08/2014

(30) 61/764,241 13/02/2013 US

(45) 25/02/2022 407

(43) 25/11/2015 332A

(73) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC. (US)

9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247, United States of America

(72) Naser POURAHMADY (US); Umit G. MAKAL (TR); Gabor ERDODI (HU); John Ta-Yuan LAI (US).

(74) Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)

(54) CHẾ PHẨM POLYURETAN DỄ NHIỆT ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ TỪ POLYAMIT
TELECHELIC ĐƯỢC N-ALKYL HÓA

(57) Sáng chế đề cập đến các hợp chất polyme được sản xuất từ các oligome polyamit và polyamit telechelic (bao gồm các copolyme) có khối lượng phân tử thấp chứa các nhóm amit được N-alkyl hóa trong cấu tạo trực chính. Polyamit telechelic được sử dụng làm đoạn mềm trong TPU đã mô tả. Các polyamit telechelic này đặc biệt ở chỗ chúng có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thấp bất ngờ (mong muốn là 30°C hoặc thấp hơn) khiến cho chúng thích hợp để phản ứng và trùng hợp hơn nữa, cho phép tạo ra TPU đã được mô tả. TPU tạo thành có thể cung cấp độ ổn định thủy phân, độ ổn định oxy hóa và/hoặc độ ổn định nhiệt được cải thiện cũng như là độ bám dính với các vật liệu khác được cải thiện, đặc biệt là các vật liệu phân cực.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các polyme được điều chế bằng cách sử dụng các polyamit telechelic, bao gồm các polyamit là chất lỏng dưới khoảng 70°C và có thể được phản ứng vào các mạng lưới polyme khác để truyền những tính chất mong muốn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyuretan dẻo nhiệt (TPU) là nguyên liệu hữu dụng nổi tiếng trong kỹ thuật. Chúng thường được điều chế bằng cách cho phản ứng polyisoxyanat với polyol và chất kéo dài mạch tùy ý. Vật liệu tạo thành có nhiều tính chất hữu dụng và được sử dụng trong một loạt các ứng dụng.

TPU chứa các đoạn cứng và các đoạn mềm, trong đó các đoạn mềm thường dựa trên polyeste hoặc dựa trên polyete. TPU polyeste bị phân hủy do thủy phân trong khi TPU polyete dễ bị oxy hóa và/hoặc bị phân hủy bởi nhiệt. Có nhu cầu liên tục đối với các vật liệu TPU có các đặc tính hữu ích như mong đợi mà cũng cung cấp độ ổn định thủy phân, độ ổn định oxy hóa và/hoặc độ ổn định về nhiệt được cải thiện.

Ngoài ra cũng có mong muốn là cải thiện độ bám dính của vật liệu TPU với các vật liệu phân cực chẳng hạn polyamit hoặc polyeste, ví dụ Nylon-6,6. Hiện tại khả năng sử dụng các vật liệu TPU kết hợp với các vật liệu phân cực là hạn chế do độ bám dính tương đối kém giữa các vật liệu TPU hiện có và các vật liệu phân cực, đặc biệt là ở các ứng dụng bao gồm sự kết hợp một lớp vật liệu TPU với một lớp vật liệu phân cực. Độ bám dính giữa các lớp là quá yếu để đáp ứng được các yêu cầu đối với nhiều ứng dụng mà sự kết hợp các lớp này về mặt khác sẽ rất hữu ích. Do đó, TPU không thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng đòi hỏi mức độ bám dính cao giữa các lớp TPU và các vật liệu khác, đặc biệt là các vật liệu phân cực. Có nhu cầu tiếp tục đối với vật liệu TPU có khả năng kết dính với các vật liệu khác, đặc biệt là vật liệu phân cực, cho phép

TPU được sử dụng trong các ứng dụng yêu cầu độ bám dính tốt/được cải thiện với các vật liệu khác, đặc biệt là vật liệu phân cực.

Nhìn chung, nhu cầu tiếp tục đối với vật liệu TPU cải tiến là có các đặc tính hữu ích như mong đợi của TPU polyete và/hoặc polyeste nhưng cũng cung cấp độ ổn định thủy phân, độ ổn định oxy hóa và/hoặc độ ổn định về nhiệt được cải thiện, độ bám dính với các vật liệu phân cực chẳng hạn polyamit hoặc polyeste được cải thiện, và một số kết hợp của chúng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến các polyme được điều chế từ các oligome có khối lượng phân tử thấp và các polyamit telechelic (gồm các copolyme) bao gồm các nhóm amit được N-alkyl hóa trong cấu tạo trực chính. Polyamit telechelic đã mô tả được sử dụng làm đoạn mềm trong TPU. Các polyamit telechelic này đặc biệt về khả năng được xử lý như chất lỏng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C hoặc 80°C. Trong khi không mong muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, người ta cho rằng điều này có thể do chúng có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thấp bất ngờ khiến cho chúng thích hợp để phản ứng và trùng hợp hơn nữa, cho phép tạo ra TPU được mô tả. TPU tạo thành có thể cung cấp độ ổn định thủy phân, độ ổn định oxy hóa và/hoặc độ ổn định về nhiệt được cải thiện cũng như là độ bám dính với các vật liệu khác được cải thiện, đặc biệt là vật liệu phân cực.

Sáng chế đề xuất hợp chất polyme bao gồm sản phẩm phản ứng của: (i) thành phần polyol chứa polyamit telechelic; và (ii) thành phần polyisoxyanat; và tùy ý (iii) thành phần kéo dài mạch. Polyamit telechelic: (a) có các đơn vị lặp được dẫn xuất từ sự trùng hợp các monome được kết nối bởi các liên kết giữa các đơn vị lặp và các nhóm chức cuối mạch được lựa chọn từ carboxyl hoặc amin bậc một hoặc bậc hai, trong đó ít nhất 70 phần trăm mol polyamit telechelic có chính xác hai nhóm chức cuối mạch của cùng một loại chức được lựa chọn từ nhóm gồm có các nhóm amino hoặc carboxylic cuối mạch; (b) có một đoạn polyamit chứa ít nhất hai liên kết amit được đặc trưng là được dẫn xuất từ phản ứng của một amin với một nhóm carboxyl, và đoạn polyamit này chứa các đơn vị lặp được dẫn xuất từ phản ứng trùng hợp hai hoặc nhiều

monome được lựa chọn từ các lactam, axit aminocarboxylic, axit dicarboxylic, và diamin (và cũng bao gồm các đương lượng phản ứng bất kỳ của bất kỳ thành phần ở trên); (c) trong đó ít nhất 10 phần trăm tổng số liên kết chứa dị tố kết nối các liên kết loại hydrocarbon được đặc trưng là liên kết amit; và (d) trong đó ít nhất 25 phần trăm liên kết amit được đặc trưng là liên kết amit bậc ba.

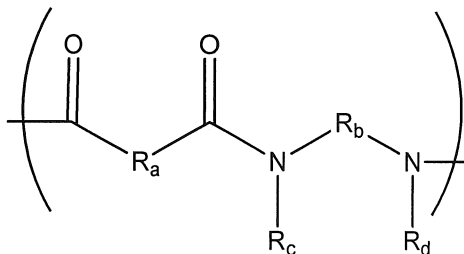
Liên quan đến dấu hiệu (b) nêu trên, sáng chế đề xuất đoạn polyamit của hợp chất polyme đã mô tả được đặc trưng ở chỗ đáp ứng ít nhất một trong các điều kiện sau: (i) các liên kết amit nêu trên được dẫn xuất từ sự trùng hợp các monome tạo amit và ít nhất 90 phần trăm mol các monome này được lựa chọn từ nhóm gồm có các lactam và các monome axit aminocarboxylic sao cho polyamit này là một copolyme của ít nhất hai monome khác nhau; hoặc (ii) các liên kết amit nêu trên được dẫn xuất từ sự trùng hợp các monome tạo amit và ít nhất 90 phần trăm mol các monome này được kết hợp một số lượng axit dicarboxylic và monome diamin sao cho polyamit này là một terpolyme của ít nhất ba monome khác nhau; hoặc (iii) các liên kết amit nêu trên được dẫn xuất từ sự trùng hợp một hỗn hợp gồm axit dicarboxylic, diamin và lactam và/hoặc các monome axit aminocarboxylic sao cho tổng (các) monome axit dicarboxylic và (các) monome diamin có mặt với lượng 10 phần trăm mol hoặc nhiều hơn và tổng số lactam và/hoặc các monome axit aminocarboxylic có mặt trong hỗn hợp monome với lượng 10 phần trăm mol hoặc nhiều hơn. Trong các phương án khác, ít nhất 25, 50, 75, 80, hoặc thậm chí 95 phần trăm các liên kết amit nói trên được đặc trưng là các liên kết amit bậc ba. Trong một số phương án, ít nhất 76 phần trăm các liên kết amit nói trên được đặc trưng là các liên kết amit bậc ba.

Trong một số phương án, ít nhất 50 phần trăm khối lượng của polyamit telechelic nêu trên được tạo thành từ sự lặp lại các đơn vị được dẫn xuất từ các monome được chọn từ nhóm gồm có các monome lactam, monome axit aminocarboxylic, monome axit dicarboxylic, và monome diamin.

Trong một số phương án, ít nhất 10 phần trăm khối lượng của polyme nêu trên được tạo thành từ sự lặp lại các đơn vị được dẫn xuất từ các monome được chọn từ nhóm gồm có các monome lactam, monome axit aminocarboxylic, monome axit

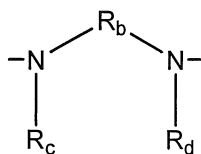
dicarboxylic, và monome diamin. Trong các phương án khác, ít nhất 20, 30, hoặc thậm chí 40 phần trăm khối lượng của polyme nêu trên được tạo thành từ sự lặp lại của các đơn vị này.

Trong một số phương án, ít nhất 50 phần trăm khối lượng của đoạn polyamit nêu trên bao gồm các đơn vị lặp có cấu trúc:



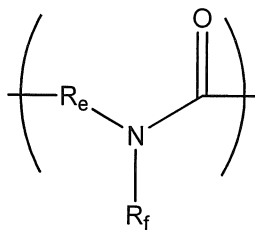
trong đó R_a là phần alkylen của axit dicarboxylic và là alkylen mạch vòng, mạch thẳng, tùy ý trong đó có tới 1 dị tố cho mỗi 3 đến 10 nguyên tử cacbon của diaxit, tốt hơn nữa là từ 4 đến 36 nguyên tử cacbon và trong đó R_b là một liên kết trực tiếp hoặc là một nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh (tùy ý là hoặc bao gồm các vòng, dị vòng, hoặc các phần thom) (tùy ý chứa tới 1 hoặc 3 dị tố cho mỗi 10 nguyên tử cacbon) có từ 2 đến 60 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là từ 2 đến 36 hoặc thậm chí từ 2 hoặc 4 đến 12 nguyên tử cacbon và R_c và R_d riêng biệt là một nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là từ 1 hoặc 2 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc R_c và R_d kết nối với nhau để tạo thành một mạch thẳng duy nhất hoặc nhóm alkylen mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc tùy ý một trong hai nhóm R_c và R_d được kết nối với R_b ở một nguyên tử cacbon, mong muốn hơn nữa, R_c và R_d là một nhóm alkyl có từ 1 hoặc 2 đến 4 nguyên tử cacbon.

Trong một số phương án, đơn vị:



trong cấu trúc đơn vị lặp của đoạn polyamit được dẫn xuất từ sự trùng hợp các monome diamin bao gồm cả piperazin.

Trong một số phương án, ít nhất 50 phần trăm khối lượng của đoạn polyamit chứa các đơn vị lặp có cấu trúc:



trong đó các đơn vị lặp này được dẫn xuất từ các monome được chọn từ nhóm bao gồm các monome lactam và các monome axit amino carboxylic; trong đó mỗi R_e là một nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh độc lập chứa từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon, và mỗi R_f một nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh độc lập chứa từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon.

Trong một số phương án, các nhóm chức cuối mạch của polyamit telechelic của thành phần (i) được mô tả ở trên, trước khi thành phần (i) được phản ứng với thành phần (ii) và tùy ý thành phần (iii), được phản ứng với một phân tử khác để tạo ra một polyamit telechelic với ít nhất 80 phần trăm mol các nhóm hydroxyl cuối mạch bậc một hoặc bậc hai. Nói cách khác, polyamit telechelic đã mô tả, mà có hai nhóm carboxyl cuối mạch, có thể còn được phản ứng với một rượu amino và/hoặc diol có một nhóm amin cuối mạch và một nhóm hydroxyl cuối mạch hoặc hai nhóm hydroxyl cuối mạch để tạo ra các khối ở đầu mút đối với polyamit telechelic nêu trên. Rượu amino và/hoặc diol này có thể là một phân tử polyete, hoặc nó có thể là một polyeste, polycaprolacton, polycarbonat, hỗn hợp của chúng, hoặc bất kỳ một hoặc nhiều nguyên liệu polyol được mô tả trong tài liệu này. Polyamit tạo thành, sau khi bổ sung các khối ở đầu mút nêu trên, có ít nhất 80 phần trăm mol các nhóm cuối tận cùng bậc một hoặc bậc hai.

Trong một số phương án, ít nhất 80 phần trăm các nhóm chức cuối mạch của polyamit telechelic của thành phần (i) là các nhóm amin bậc hai.

Trong một số phương án, ít nhất 80 phần trăm các nhóm chức cuối mạch của polyamit telechelic của thành phần (i) là các nhóm amin bậc một.

Trong một số phương án, ít nhất 80 phần trăm các nhóm chức cuối mạch của polyamit telechelic của thành phần (i) là các nhóm hydroxyl cuối mạch bậc một hoặc bậc hai.

Trong một số phương án, polyamit telechelic có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 200 đến 10.000g/mol; và polyamit telechelic, không có bất kỳ dung môi nào và/hoặc có độ nhớt nhỏ hơn 100 Pas (100.000 cps) ở 70°C khi được đo bằng máy đo độ nhớt đĩa tròn Brookfield với sự chuyển động quay của đĩa tròn là 5 vòng/phút.

Sáng chế còn đề xuất hợp chất polyme bất kỳ đã mô tả trong đó polyamit telechelic còn chứa ít nhất một đoạn oligome, đoạn này có thể bao gồm một đoạn polyeste, một đoạn polyete, một đoạn polycarbonat, hoặc sự kết hợp của chúng.

Sáng chế đề xuất hợp chất polyme chứa sản phẩm phản ứng của: (i) thành phần polyol bao gồm một polyamit telechelic; và (ii) thành phần polyisoxyanat; và tùy ý (iii) thành phần kéo dài mạch; trong đó polyamit telechelic chứa: (a) hai nhóm chức cuối mạch được lựa chọn từ các nhóm hydroxyl, carboxyl, hoặc amin bậc một hoặc bậc hai; và (b) đoạn polyamit trong đó: (i) đoạn polyamit này chứa ít nhất hai liên kết amit được đặc trưng là được dẫn xuất từ phản ứng của một amin với một nhóm carboxyl; (ii) đoạn polyamit này chứa các đơn vị lặp được dẫn xuất từ sự trùng hợp hai hoặc nhiều monome được chọn từ nhóm gồm có monome lactam, monome axit aminocarboxylic, monome axit dicarboxylic, và monome diamin; và (iii) ít nhất 76 phần trăm mol các liên kết amit được dẫn xuất từ phản ứng của một nhóm amin bậc hai với một nhóm carboxyl; trong đó polyamit telechelic nêu trên, trong một số phương án, có thể được đặc trưng là chất lỏng với độ nhớt nhỏ hơn 100 Pas (100.000 cps) ở nhiệt độ 70°C khi được đo bằng máy đo độ nhớt đĩa tròn Brookfield với sự chuyển động quay của đĩa tròn là 5 vòng/phút; và trong đó polyamit telechelic nêu trên được đặc trưng bởi khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 200 đến 10.000 g/mol và chứa sự đa dạng các đơn vị lặp tạo amit phá vỡ liên kết hydro giữa các thành phần amit.

Sáng chế còn đề xuất bất kỳ hợp chất polyme đã được mô tả trong đó sản phẩm phản ứng còn bao gồm một hoặc nhiều đoạn polyeste và/hoặc một hoặc nhiều đoạn polycarbonat, trong đó các đoạn này được liên kết về mặt hóa học vào sản phẩm phản ứng hoặc được trộn lẫn về mặt vật lý với sản phẩm phản ứng nêu trên.

Trong một số phương án, thành phần (ii), thành phần polyisoxyanat, bao gồm một diisoxyanat thơm, một diisoxyanat béo, hoặc hỗn hợp của chúng.

Trong một số phương án, thành phần (ii), thành phần polyisoxyanat, gồm có diphenyl metan-4, 4'-diisoxyanat (MDI), H₁₂ MDI, m-xylylen diisoxyanat (XDI), m-tetrametyl xylylen diisoxyanat (TMXDI), phenylen-1, 4-diisoxyanat (PPDI), 1,5-naphthalen diisoxyanat (NDI), diphenylmetan-3, 3'-dimetoxi-4, 4'-diisoxyanat (TODI), isophoron diisoxyanat (IPDI), 1,4-xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), hexametylen diisoxyanat (HDI), 1,6-diisoxyanato-2,2,4,4-tetrametyl hexan (TMDI), 1,10-decan diisoxyanat, trans-dixyclohexylmetan diisoxyanat (HMDI), hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Trong một số phương án, thành phần (iii), thành phần kéo dài mạch, gồm có một hoặc nhiều glycol mạch ngắn có từ khoảng 2 đến 10 nguyên tử cacbon.

Trong một số phương án, thành phần (iii), thành phần kéo dài mạch, gồm có etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, trietylen glycol, các đồng phân cis-trans của xyclohexyl dimetylol, neopentyl glycol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,3-butandiol, và 1,5-pentandiol, benzen glycol (HQEE), xylylen glycol, resorxinol, bis(beta-hydroxyetyl) ete, catechol, hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất hợp chất polyme bao gồm các bước: (1) cho phản ứng (i) thành phần polyol chứa polyamit telechelic; và (ii) thành phần polyisoxyanat; và tùy ý (iii) thành phần kéo dài mạch. Trong các phương pháp đã mô tả, polyamit telechelic: (a) có các đơn vị lặp được dẫn xuất từ sự trùng hợp các monome được kết nối bởi các liên kết giữa các đơn vị lặp và các nhóm chức cuối mạch được chọn từ carboxyl hoặc amin bậc một hoặc bậc hai, trong đó ít nhất 70 phần trăm

mol polyamit telechelic có chính xác hai nhóm chức cuối mạch của cùng một loại chức được chọn từ nhóm gồm có các nhóm amino hoặc carboxylic cuối mạch; (b) có một đoạn polyamit chứa ít nhất hai liên kết amit được đặc trưng là được dẫn xuất từ phản ứng của một amin với một nhóm carboxyl, và đoạn polyamit này chứa các đơn vị lặp được dẫn xuất từ sự trùng hợp hai hoặc nhiều monome được chọn từ các lactam, axit aminocarboxylic, axit dicarboxylic, và diamin; (c) trong đó ít nhất 50 phần trăm các liên kết amit được đặc trưng là các liên kết amit bậc ba, và (d) trong đó ít nhất 10 phần trăm tổng số các liên kết chứa nguyên tố khác loại kết nối với các liên kết loại hydrocarbon được đặc trưng là các liên kết amit.

Trong một số phương án của phương pháp, các nhóm chức cuối mạch của polyamit telechelic của thành phần (i), trước khi thành phần (i) được phản ứng với thành phần (ii) và tùy ý thành phần (iii), được phản ứng với một phân tử khác để tạo ra một polyamit telechelic với ít nhất 80 phần trăm mol các nhóm hydroxyl bậc một hoặc bậc hai cuối mạch.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các polyme telechelic, được định nghĩa là các đại phân tử chứa hai nhóm phản ứng cuối mạch, có thể được sử dụng làm các chất liên kết ngang, các chất kéo dài mạch, và các khối hợp nhất quan trọng cho các cấu trúc đại phân tử khác nhau, bao gồm các copolyme khối và ghép, các polyme hình sao, nhiều nhánh hoặc dạng cây. Các polyme telechelic của loại polydien, polyeste, polyete, và polycarbonat được biết đến rất rõ trong lĩnh vực kỹ thuật. Các polyme telechelic thuộc tình trạng kỹ thuật này với các nhóm chức cuối mạch được chọn từ hydroxyl bậc một hoặc bậc hai, amin bậc một hoặc bậc hai, và axit carboxylic được phản ứng với các chất phản ứng phụ để tạo ra các polyme lớn hơn với các tính chất của tiền chất telechelic. Các polyamit telechelic có thể dễ dàng xử lý là chưa sẵn có, và do đó có tính sẵn có của các polyme làm từ các polyamit telechelic này, chẳng hạn polyuretan dẻo nhiệt (TPU) làm từ các polyamit telechelic này.

Các polyme chẳng hạn TPU được điều chế từ polyeste polyol có các tính chất cơ học và tính kháng UV và nhiệt tốt, nhưng chúng chịu sức kháng thủy phân kém.

Polyete polyol có tính ổn định thủy phân tốt hơn của polyeste polyol, nhưng không đạt được sức kháng UV và nhiệt. Polycarbonat polyol có sức kháng thủy phân và nhiệt được cải thiện hơn polyeste polyol với một số mức độ độ cứng tăng lên, nhưng chúng đắt hơn nhiều lần các polyol khác. Polydien polyol hữu dụng nhưng quá kỵ nước để tương tác tốt với các chất nền phân cực. Một số polydien polyol được hydro hóa để làm giảm các cơ chế thoái biến dựa vào sự không bão hòa còn lại từ monome dien. TPU được điều chế từ nguyên liệu bất kỳ trong số các nguyên liệu này nói chung có độ bám dính kém với các nguyên liệu phân cực chẳng hạn polyamit và polyeste. Do đó, một nhóm polyamit telechelic mới sẽ giúp khắc phục các vấn đề này và cho phép điều chế các polyme chẳng hạn TPU có các tính chất tổng thể được cải thiện.

Các oligome polyamit có nhóm amin cuối mạch được điều chế với độ nhớt thấp, nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thấp, độ kết tinh bị ức chế, số độ axit thấp, với các tỉ lệ trọng lượng nitơ hoặc amit:hydrocarbon (hoặc cân bằng ura nước/kỵ nước) khác nhau, với số nhóm amit liên kết hydro hoặc không liên kết hydro được kiểm soát. Các polyme, và đặc biệt hơn là TPU, được điều chế từ các oligome polyamit có nhóm amin cuối mạch đã mô tả. Sáng chế đề cập trực tiếp đến các polyme này.

Sáng chế đề xuất hợp chất polyme bao gồm sản phẩm phản ứng của: (i) thành phần polyol bao gồm polyamit telechelic đã mô tả; và (ii) thành phần polyisoxyanat; và tùy ý (iii) thành phần kéo dài mạch.

Thành phần polyisoxyanat

Thành phần polyisoxyanat không bị quá giới hạn và có thể bao gồm polyisoxyanat bất kỳ thường được sử dụng trong điều chế TPU. Trong một số phương án, polyisoxyanat gồm có diisoxyanat, và có thể bao gồm các diisoxyanat béo, diisoxyanat thơm, hoặc kết hợp của chúng. Trong một số phương án, polyisoxyanat bao gồm các diisoxyanat béo. Trong một số phương án, polyisoxyanat bao gồm các diisoxyanat thơm.

Việc sử dụng các hợp chất isoxyanat đa chức, ví dụ, triisoxyanat, v.v., sẽ gây ra sự liên kết ngang của polyme tạo thành, thường được tránh trong một số phương án và

do đó lượng được sử dụng, nếu có, trong các phương án này thường nhỏ hơn 4 phần trăm mol hoặc thậm chí nhỏ hơn 2 phần trăm mol dựa trên tổng số mol của tất cả các isoxyanat khác nhau được sử dụng.

Ví dụ về các diisoxyanat thơm thích hợp gồm có 4,4'-metylenbis-(phenyl isoxyanat) (MDI), 2,4'-metylenbis-(phenyl isoxyanat), m-xylylen diisoxyanat (XDI), m-tetrametyl xylylen diisoxyanat (TMXDI), phenylen-1,4-diisoxyanat (PPDI), 1,5-naphtalen diisoxyanat (NDI), diphenylmetan-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisoxyanat (TODI), và toluen diisoxyanat (TDI).

Ví dụ về các diisoxyanat béo thích hợp gồm có isophoron diisoxyanat (IPDI), 1,4-xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), hexametylen diisoxyanat (HDI), 1,6-diisoxyanato-2,2,4,4-tetrametyl hexan (TMDI), 1,3-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan (HXDI), 1,6-hexan diisoxyanat (HDI), 1,10-decan diisoxyanat, và dixyclohexylmetan diisoxyanat (HMDI). Một diisoxyanat thông dụng là 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) (MDI). Các dime và trime của các diisoxyanat nêu trên cũng có thể được sử dụng cũng như là hỗn hợp hai hoặc nhiều diisoxyanat.

Polyisoxyanat được sử dụng trong sáng chế này cũng có thể ở dạng polyme hoặc oligome có khối lượng phân tử thấp được giới hạn đầu mút bằng isoxyanat. Ví dụ, chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl cuối mạch có thể được phản ứng với một hợp chất chứa isoxyanat để tạo ra một polyme có khối lượng phân tử thấp được giới hạn đầu mút bằng isoxyanat. Trong lĩnh vực TPU, các nguyên liệu này thường được gọi là tiền polyme. Các tiền polyme này thường có khối lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 500 đến khoảng 10.000 Daltons.

Thành phần kéo dài mạch

Thành phần kéo dài mạch tùy ý không quá bị giới hạn và có thể bao gồm chất kéo dài mạch bất kỳ thường được sử dụng trong điều chế TPU.

Các chất kéo dài mạch thích hợp gồm có các glycol ít béo hoặc mạch ngắn có từ khoảng 2 đến 10 nguyên tử cacbon và bao gồm, ví dụ, etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, triethylen glycol, các

đồng phân cis-trans của cyclohexyl dimethylol, neopentyl glycol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,3-butandiol, và 1,5-pentandiol. Các glycol thơm cũng có thể được sử dụng làm chất kéo dài mạch và thường là lựa chọn cho các ứng dụng nhiệt độ cao. Benzen glycol (HQEE) và xylylen glycol là các chất kéo dài mạch thích hợp để sử dụng trong điều chế TPU của sáng chế. Xylylen glycol là hỗn hợp của 1,4-di(hydroxymetyl) benzen và 1,2-di(hydroxymetyl) benzen. Benzen glycol là một chất kéo dài mạch thơm thích hợp và đặc biệt bao gồm hydroquinon, tức là, bis(beta-hydroxyetyl) còn được gọi là 1,4-di(2-hydroxyetoxy) benzen; resorxinol, tức là, bis(beta-hydroxyetyl) còn được gọi là 1,3-di(2-hydroxyetyl) benzen; catechol, tức là, bis(beta-hydroxyetyl) còn được gọi là 1,2-di(2-hydroxyetoxy) benzen; và các kết hợp của chúng. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch là 1,4-butandiol.

Các chất kéo dài mạch thích hợp cũng bao gồm các chất kéo dài mạch diamin. Các chất kéo dài mạch diamin thích hợp có thể là béo hoặc thơm trong tự nhiên, chẳng hạn các alkylenediamin có từ 1-30 nguyên tử cacbon (ví dụ, etylenediamin, butandiamin, hexametylenediamin).

Trong một số phương án, TPU của sáng chế được điều chế bằng cách sử dụng một hoặc nhiều chất kéo dài mạch. Trong các phương án khác, TPU của sáng chế được điều chế mà không sử dụng bất kỳ chất kéo dài mạch nào.

Thành phần polyol.

Thành phần polyol được sử dụng trong sáng chế gồm có các polyamit telechelic đã mô tả mà được N-alkyl hóa. Chúng có thể được mô tả là các oligome polyamit có khối lượng phân tử thấp và các polyamit telechelic (bao gồm các copolyme) chứa các nhóm amit được N-alkyl hóa trong cấu tạo trực chính.

Các polyamit telechelic được sử dụng trong sáng chế là đặc biệt ở chỗ chúng có thể là chất lỏng dưới khoảng 70°C và có thể được phản ứng trong các mạng lưới polyme khác để truyền các tính chất mong muốn. Nhiều polyamit, ví dụ các polyme nylon khác, là các chất rắn không tan ở nhiệt độ từ khoảng 80°C đến 260°C và do đó sẽ khó để phản ứng một cách đồng nhất trong các mạng lưới polyme khác. N-alkyl hóa

nguyên tử nitơ của polyamit hoặc tiền chất mang nitơ của polyamit phá vỡ một số liên kết hydro làm cho polyamit của sáng chế này nóng chảy ít hơn và dễ tan hơn.

Các thuật ngữ sau có định nghĩa như được nêu dưới đây: Polyme telechelic, được định nghĩa là các đại phân tử chứa hai nhóm phản ứng cuối mạch và được sử dụng làm các chất liên kết ngang, các chất kéo dài mạch, và các khối hợp nhất quan trọng cho các cấu trúc đại phân tử khác nhau, bao gồm các copolyme khối và ghép, các polyme hình sao, nhiều nhánh hoặc dạng cây. Các polyme telechelic của loại polydien, polyeste, polyete, và polycarbonat được biết đến rất rõ trong lĩnh vực kỹ thuật. Các polyme telechelic thuộc tình trạng kỹ thuật này với các nhóm chức tận cùng được chọn từ hydroxyl bậc một hoặc bậc hai, amin bậc một hoặc bậc hai, và axit carboxylic được phản ứng với các chất phản ứng phụ để tạo ra các polyme lớn hơn với các tính chất của tiền chất telechelic. Các polyamit telechelic dễ xử lý với các điểm nóng chảy thấp là không sẵn có.

Các dấu ngoặc đơn sẽ được sử dụng để chỉ 1) một cái gì đó là sự có mặt tùy ý sao cho (các) monome có nghĩa là một monome hoặc nhiều monome hoặc (meth)acrylat có nghĩa là methacrylat hoặc acrylat, 2) để làm rõ hoặc định nghĩa thêm một thuật ngữ đã được đề cập trước đó, hoặc 3) để liệt kê các phương án hẹp hơn.

Polyeste polyol, và thường là các TPU được chế tạo từ các polyol này, có các tính chất cơ học và sức kháng UV tốt, nhưng chúng chịu sức kháng thủy phân kém. Polyete polyol, và TPU tạo thành, có tính ổn định thủy phân tốt hơn của polyeste, nhưng không đạt được sức kháng UV. Polycarbonat polyol, và TPU tạo thành, có sức kháng thủy phân được cải thiện hơn polyeste với một số mức độ độ cứng tăng lên, nhưng chúng đắt hơn nhiều lần các polyol khác. Polydien polyol hữu dụng nhưng quá kỵ nước để tương tác tốt với các chất nền phân cực. Một số polydien polyol được hydro hóa để làm giảm các cơ chế thoái biến dựa vào sự không bão hòa còn lại từ monome dien. Do đó, một nhóm polyamit telechelic mới sẽ giúp khắc phục các vấn đề này.

Các oligome polyamit có nhóm amin cuối mạch đã được phát hiện ra hiện nay có độ nhớt thấp, nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thấp, độ kết tinh bị ức chế, số độ axit

thấp, với các tỉ lệ trọng lượng nitơ hoặc amit:hydrocarbon (hoặc cân bằng ura nước/ky nước) khác nhau, và với số nhóm amit liên kết hydro hoặc không liên kết hydro được kiểm soát.

Một loạt các oligome polyamit từ các axit hoặc amin hai chức thông dụng được điều chế. Các nhóm tận cùng amin chứa trong các oligome ban đầu và trong phản ứng với các diisoxyanat tạo ra trực chính polyamit-polyurea. Tuy nhiên, sự có mặt của liên kết hydro mạnh trong các cấu trúc này khiến cho chúng trở nên rất cứng (nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh cao) thậm chí ở khối lượng phân tử thấp và do đó không thích hợp cho sự biến đổi cấu trúc tiếp theo hoặc sự điều chế các polyme có khối lượng phân tử cao hơn hoặc các mạng lưới được liên kết ngang. Người ta đã phát hiện ra rằng sự thay thế các nhóm N-alkyl trên các polyme này khiến cho chúng trở nên mềm và dễ xử lý.

Sáng chế đề cập đến chế phẩm TPU được điều chế từ các oligome polyamit hoặc polyamit telechellic, có sức kháng sự phân cắt mạch, ví dụ bởi sự phân hủy do thủy phân hoặc UV, hữu dụng làm các monome lớn, tiền polyme hoặc các đoạn polyme để tạo ra các polyme có khối lượng phân tử cao hơn và/hoặc các mạng lưới polyme được liên kết ngang. Chế phẩm TPU tạo thành có độ ổn định nhiệt tốt hơn của các polyme tương tự hoặc các mạng lưới từ polyete và/hoặc polyeste do sự ổn định nhiệt cao hơn của các liên kết amit. Các polyme được tạo ra từ các oligome polyamit có khối lượng phân tử vừa phải và các chất đồng phản ứng mà có thể tạo thành các liên kết hóa học với các nhóm đồng phản ứng ở điểm cuối của các oligome. Các polyme này có nhiều tính chất của các oligome polyamit mà từ đó chúng được tạo thành vì các oligome tạo ra một phần trăm khối lượng đáng kể của polyme cuối cùng. Việc thay đổi khối lượng phân tử và hợp chất của các oligome có thể được sử dụng để đạt được các tính chất mong muốn. Hợp chất có thể chứa một lượng nhỏ các polyme khác và các nguyên liệu hoặc dưới dạng hỗn hợp vật lý hoặc nơi mà các polyme hoặc các nguyên liệu khác có thể được cùng phản ứng vào polyamit.

Thuật ngữ oligome polyamit sẽ đề cập đến một oligome với hai hoặc nhiều liên kết amit, hoặc đôi khi số lượng liên kết amit sẽ được chỉ định. Một tập hợp con của các

oligome polyamit sẽ là các polyamit telechelic. Các polyamit telechelic sẽ là các oligome polyamit với các tỉ lệ phần trăm cao, hoặc tỉ lệ phần trăm được chỉ định, hai nhóm chức của một loại hóa học duy nhất, ví dụ hai nhóm amin cuối mạch (có nghĩa là hoặc bậc một, bậc hai, hoặc hỗn hợp), hai nhóm carboxyl cuối mạch, hai nhóm hydroxyl cuối mạch (lại có nghĩa là bậc một, bậc hai, hoặc hỗn hợp), hoặc hai nhóm isoxyanat cuối mạch (có nghĩa là béo, thơm, hoặc hỗn hợp). Phạm vi phần trăm các nhóm hai chức được ưu tiên để đạt được định nghĩa về telechelic ít nhất là 70 hoặc 80, mong muốn hơn là ít nhất 90 hoặc 95 %mol các oligome là hai chức khi trái ngược với độ chức cao hơn hoặc thấp hơn. Các polyamit telechelic có tận cùng là nhóm amin phản ứng sẽ là các oligome polyamit telechelic mà các nhóm tận cùng đều là loại amin, hoặc bậc một hoặc bậc hai và hỗn hợp của chúng, tức là ngoại trừ các nhóm amin bậc ba.

Sáng chế bao gồm việc sử dụng các oligome polyamit đã mô tả hoặc các polyamit telechelic để điều chế các chế phẩm TPU. Các oligome polyamit hoặc các polyamit telechelic có thể được sử dụng làm thành phần polyol trong phản ứng tạo ra TPU.

Sáng chế bao gồm sự thay thế các đoạn polyamit cho các đoạn mềm polyeste, polyete, hoặc polycarbonat trong các oligome telechelic. Sự thay đổi hoặc thay thế các đoạn polyamit cho các đoạn polyeste, polyete, hoặc polycarbonat này có thể là một phần hoặc hoàn toàn. Sức kháng với môi trường tối ưu, bao gồm độ ổn định nhiệt, sẽ tạo ra từ sự thay thế hoàn toàn các đoạn polyeste và polyete, do khả năng phân cắt mạch dễ dàng hơn trong polyete và polyeste. Trong một số phương án, một số đoạn polyeste và/hoặc đoạn polyete có thể sẽ được giữ lại trong polyamit telechelic hoặc oligome polyamit để tạo ra khả năng làm mềm phần đàn hồi hoặc biến đổi khả năng tương thích của polyme tạo thành với các bề mặt polyme khác. Khi polyme từ polyeste hoặc polyete bị phân hủy bởi sự thủy phân hoặc sự phân cắt mạch được hoạt hóa bởi tia UV, khối lượng phân tử của polyme giảm xuống sao cho polyme, hoặc đoạn, sớm mất đi độ bền kéo, độ giãn dài đến lúc đứt, sức kháng dung môi, v.v. của nó.

Một lợi ích thứ hai của sáng chế, khi thay thế các đoạn polyamit mềm cho các đoạn polyete hoặc polyeste mềm, ở chỗ các đoạn polyamit có xu hướng thúc đẩy sự thấm ướt và sự bám dính tốt hơn vào một loạt các chất nền phân cực, chẳng hạn như thủy tinh, nylon, và các kim loại so với các polyme dựa trên polyeste hoặc polyete. Tính chất kỵ nước/ưa nước của polyamit có thể được điều chỉnh bằng cách sử dụng các tỉ lệ trọng lượng khác nhau của hydrocarbon so với các liên kết amit, hoặc các nguyên tử nitơ, trong polyamit. Các diaxit, diamine, axit aminocarboxylic, và lactam với các phần hydrocarbon béo liên quan đến phần liên kết amit có xu hướng là kỵ nước. Khi tỉ lệ trọng lượng hydrocarbon so với liên kết amit, hoặc các nguyên tử nitơ, càng nhỏ, polyamit càng ưa nước. Việc gia tăng lượng polyamit trong polyme có thể làm tăng độ bám dính với các chất nền có bề mặt tương tự hoặc tương thích với polyamit.

TPU được sản xuất từ các đoạn polyamit đã mô tả có thể có sức kháng dung môi tốt. Các dung môi có thể làm biến dạng và làm căng phồng polyme do đó gây ra sự hỏng trước hạn của polyme. Các dung môi có thể tạo ra một lớp phủ để làm căng phồng và phân tách một chất nền ở mặt phân cách giữa hai chất nền.

Cần phải lưu ý rằng có nhiều polyamit thuộc tình trạng kỹ thuật là các polyamit tinh thể có điểm nóng chảy cao chẳng hạn 6-nylon, 6,6-nylon, 6,10-nylon nóng chảy ở nhiệt độ quá cao, ví dụ vượt quá 100°C, để dùng làm các đoạn mềm nếu mong muốn có polyme dẻo nhiệt có khối lớn. Trong một số công bố thuộc tình trạng kỹ thuật, polyamit, thường là loại polyamit tinh thể hoặc có Tg cao, được bổ sung vào chỉ đơn thuần để tăng sự tương tác bề mặt với chất nền mà đã được tương thích với polyamit. Để tạo ra polyme có Tg thấp, polyeste, polyete hoặc polycarbonat mềm (Tg thấp) được bổ sung vào đoạn polyamit để tạo ra một đoạn đàn hồi có Tg kết hợp thấp hơn. Trong các công bố khác thuộc tình trạng kỹ thuật, chỉ có một vài liên kết polyamit được đưa vào polyme để biến đổi độ phân cực của polyme, để làm tăng sức kháng dung môi, hoặc để làm tăng nhiệt độ mềm hóa.

Một mục đích của sáng chế là sử dụng tỉ lệ phần trăm cao các liên kết amit trong oligome telechelic chứa một hoặc nhiều đoạn polyamit để tạo ra sức kháng sự

phân cắt mạch do thủy phân và/hoặc sự phân cắt mạch được hoạt hóa bởi tia UV. Do đó nhiều phương án sẽ mô tả các đoạn mềm với tỉ lệ phần trăm cao tổng số các liên kết giữa các đơn vị lặp trong các đoạn mềm là các liên kết amit. Một số phương án có thể tính đến một số liên kết giữa các đơn vị lặp khác ngoài các liên kết amit.

Một sự biến đổi quan trọng từ các polyamit thông thường để có được các đoạn mềm polyamit có T_g thấp là sử dụng các monome có các nhóm cuối mạch là amin bậc hai trong khi tạo thành polyamit. Liên kết amit được tạo ra từ amin bậc hai và một nhóm loại axit carboxylic được gọi là liên kết amit bậc ba. Các amin bậc một phản ứng với các nhóm loại axit carboxylic để tạo ra amit bậc hai. Nguyên tử nitơ của amit bậc hai có một nguyên tử hydro kèm theo thường liên kết hydro với một nhóm carbonyl của amit lân cận. Các liên kết H nội phân tử làm giảm độ kết tinh với điểm nóng chảy cao và có thể hoạt động như các liên kết ngang làm giảm độ linh động của mạch. Với các nhóm amit bậc ba, hydro trên nitơ của liên kết amit được loại bỏ cùng với liên kết hydro. Liên kết amit bậc ba mà có một nhóm alkyl bổ sung được gắn trên đó khi so sánh với nhóm amit bậc hai, mà có hydro được gắn trên đó, đã giảm tương tác phân cực với các nhóm amit lân cận khi polyme tồn tại trong một lượng lớn mẫu polyme. Tương tác phân cực giảm có nghĩa là pha giống thủy tinh hoặc pha tinh thể mà bao gồm liên kết amit nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn so với nhóm amit tương tự là các nhóm amit bậc hai. Một cách để tạo ra chất phản ứng amin bậc hai, một tiền chất cho các liên kết amit bậc ba, là thay thế (các) nguyên tử nitơ của monome chứa amin bằng một nhóm alkyl. Một cách khác để tạo ra chất phản ứng amin bậc hai là sử dụng một phân tử dị vòng trong đó nitơ của amin là một phần của cấu trúc vòng. Piperazin là một diamin vòng thông dụng trong đó cả hai nguyên tử nitơ đều là loại bậc hai và là một phần của dị vòng.

Một sự biến đổi khác để làm giảm T_g của các đoạn mềm polyamit là sử dụng ít nhất một monome bổ sung ngoài số lượng monome tối thiểu để tạo ra polyamit. Do đó để một polyamit được tạo thành từ sự trùng hợp lactam chẳng hạn từ N-methyl-dodexyl lactam, sự trùng hợp sẽ bao gồm một lactam bổ sung, axit aminocarboxylic, diamine, hoặc axit dicarboxylic trong các monome trong quá trình trùng hợp để thay đổi khoảng cách (giữa các đơn vị lặp) giữa các liên kết amit được tạo thành bởi monome sao cho

khoảng cách giữa các liên kết amit trong polyamit là không đều dọc theo trục chính, ví dụ không có khoảng cách giống nhau đối với một số đơn vị lặp trong mỗi oligome. Đối với quá trình trùng hợp axit aminocarboxylic, sẽ bao gồm lactam bổ sung, axit aminocarboxylic, diamine, hoặc axit dicarboxylic (với khoảng cách vật lý khác nhau giữa các nhóm phản ứng bậc nhất của monome) trong hỗn hợp monome cho quá trình trùng hợp để thay đổi khoảng cách giữa các đơn vị lặp giữa các liên kết amit. Sự chuyển mạch các nhóm tận cùng trên các monome cũng có thể phá vỡ tính quy luật về khoảng cách của các liên kết amit phân cực và làm giảm Tg hiệu quả của copolyme. Do đó việc đồng trùng hợp một axit amino carboxylic C_6 với một phần nhỏ diacid C_6 và diamine C_6 có thể phá vỡ tính quy luật của các liên kết amit vì các đơn vị diacid và diamine sẽ chuyển đổi hướng của liên kết amit từ hướng đầu đến cuối sang hướng từ cuối đến đầu, phá vỡ một chút tính đồng nhất về khoảng cách của các liên kết amit dọc theo trục chính của polyamit. Thông thường khi theo quy trình này, người ta sẽ cố gắng bổ sung một monome gây phá vỡ mà đã làm tăng hoặc giảm số lượng các nguyên tử giữa các nhóm cuối mạch tạo ra amit của (các) monome được sử dụng làm monome bậc nhất trong polyamit. Người ta cũng có thể sử dụng một monome gây phá vỡ thứ hai có cấu trúc vòng, chẳng hạn piperazine, một monome diamine vòng trong đó hai nguyên tử metylen tạo thành nửa trên của vòng và hai nguyên tử metylen tạo thành nửa dưới của vòng, để phá vỡ tính quy luật của polyamit được tạo thành từ diacid phản ứng với monome diamine với hai nguyên tử metylen ở giữa các nguyên tử nitơ của diamine.

Một cách khác để thể hiện việc sử dụng phương pháp đồng trùng hợp để làm giảm Tg và độ cứng do đó của polyamit là ở chỗ polyamit được đặc trưng là nằm trong (a), (b) hoặc (c): (a) khi các liên kết amit này được tạo ra từ sự trùng hợp một hoặc nhiều monome và nhiều hơn 90 phần trăm mol các monome này được tạo ra từ sự trùng hợp các monome được chọn từ monome lactam và axit aminocarboxylic, sau đó polyamit này được xác định là một copolyme của ít nhất hai monome khác nhau (có nghĩa là các monome này được đặc trưng như là ít nhất hai monome khác nhau bởi vì chúng có phần hydrocarbyl có chiều dài khoảng cách khác nhau giữa các nhóm amin và axit carboxylic, trong đó mỗi một trong số ít nhất hai monome khác nhau này có mặt ở nồng độ mol bằng ít nhất 10%, mong muốn hơn là bằng ít nhất 20 hoặc 30%

tổng số các monome lactam và/hoặc monome axit aminocarboxylic trong polyamit nêu trên); hoặc (b) khi các liên kết amit nêu trên được tạo ra từ sự trùng hợp hai hoặc nhiều monome và nhiều hơn 90 phần trăm mol các monome này được tạo ra từ sự trùng hợp các monome axit dicarboxylic và diamin, sau đó polyamit nêu trên được xác định là một terpolyme của ít nhất ba monome khác nhau (có nghĩa là các liên kết amit nêu trên được tạo ra từ ít nhất ba monome khác nhau được chọn từ nhóm gồm các monome axit dicarboxylic và diamin trong đó ít nhất ba monome khác nhau này được đặc trưng là khác nhau bởi nhóm hydrocarbyl có chiều dài khoảng cách khác nhau giữa các nhóm axit carboxylic của axit dicarboxylic, hoặc chiều dài khoảng cách khác nhau giữa các nhóm amin của diamine, trong đó mỗi một trong số ba monome khác nhau nêu trên có mặt với nồng độ bằng ít nhất 10 mol%, mong muốn hơn là bằng ít nhất 20 hoặc 30 mol phần trăm, của tổng toàn bộ monome trong polyamit nêu trên); hoặc (c) với điều kiện là nếu các liên kết amit nêu trên được tạo ra từ sự trùng hợp hỗn hợp gồm các monome axit dicarboxylic, diamin và hoặc lactam và/hoặc axit aminocarboxylic sao cho tổng (các) monome axit dicarboxylic và (các) monome diamin có mặt trong hỗn hợp monome với nồng độ bằng ít nhất 10 phần trăm mol, mong muốn hơn là bằng ít nhất 20 hoặc 30 phần trăm mol, và tổng các monome lactam và axit aminocarboxylic có mặt trong hỗn hợp monome với nồng độ bằng ít nhất 10 %mol, mong muốn hơn là bằng ít nhất 20 hoặc 30 phần trăm mol, sau đó không có hạn chế nào đòi hỏi các monome bổ sung khác nhau.

Thông thường có một lượng gần bằng nhau của hai hay nhiều monome tạo amit khác nhau dẫn tới khoảng cách khác nhau giữa các liên kết amit dọc theo trục chính của polyamit và tạo ra sự giảm tối ưu nhiệt độ nóng chảy tinh thể và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh. Ví dụ, sẽ mong muốn có hỗn hợp tỉ lệ mol 50:50 của hai diamin khác nhau. Hỗn hợp tỉ lệ mol 50:50 của hai diacid khác nhau sẽ được mong muốn. Hỗn hợp tỉ lệ mol 33:33:33 của lactam với diacid và diamin sẽ được mong muốn.

Các tác giả sử dụng thuật ngữ nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh, T_g thấp, mặc dù họ nhận ra rằng hầu hết các đoạn polyamit có khối lượng phân tử ban đầu thấp và sẽ không dễ dàng có thể đo được T_g của các oligome có khối lượng phân tử thấp, giá trị đo được sẽ bị ảnh hưởng đáng kể bởi khối lượng phân tử. Các polyme có T_g cao, ví dụ

có giá trị T_g trên 70°C , 80°C , hoặc 90°C khi được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai (differential scanning calorimetry (DSC)), sẽ có xu hướng tạo ra các chất rắn hoặc gel ngay cả ở khối lượng phân tử thấp. Do đó các oligome polyamit, polyamit telechelic, và thậm chí các oligome từ polyamit telechelic hoặc oligome polyamit thường được mô tả trong bản mô tả này với độ nhớt của chúng ở các nhiệt độ cụ thể. Các oligome polyamit có T_g thấp sẽ được định nghĩa là các hợp chất mà có T_g , nếu khối lượng phân tử trên 20.000 g/mol, dưới 50°C , mong muốn hơn là dưới 25°C hoặc 0°C .

Trong một phương án, oligome telechelic hoặc polyamit telechelic sẽ có độ nhớt được đo bằng máy đo độ nhớt đĩa tròn Brookfield với sự chuyển động quay của đĩa tròn là 5 vòng/phút nhỏ hơn 100 Pas (100.000 cps) ở nhiệt độ 70°C , mong muốn hơn là nhỏ hơn 15 hoặc 10 Pas (15.000 hoặc 10.000 cps) ở nhiệt độ 70°C , mong muốn hơn nữa là nhỏ hơn 100 Pas (100.000 cps) ở nhiệt độ 60 hoặc 50°C , và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 15 hoặc 10 Pas (15.000 hoặc 10.000 cps) ở nhiệt độ 60°C ; và tiếp tục tốt hơn nữa là nhỏ hơn 15 hoặc 10 Pas (15.000 hoặc 10.000 cps) ở nhiệt độ 50°C . Những độ nhớt mong muốn này là độ nhớt của các tiền polyme telechelic hoặc oligome polyamit nguyên chất mà không có dung môi hoặc chất dẻo hóa. Những giá trị độ nhớt này sẽ tạo thuận lợi cho việc trộn polyamit telechelic với các chất đồng phản ứng và/hoặc các vật liệu hạt dưới các điều kiện thích hợp mà các phản ứng mong muốn xảy ra ở tốc độ hợp lý và các phản ứng không mong muốn, ví dụ các phản ứng phụ, không xảy ra với mức độ đáng kể bất kỳ. Trong một số phương án, polyamit telechelic có thể được pha loãng với dung môi để đạt được độ nhớt trong phạm vi này.

Nhiều oligome, telechelic, và polyme trong bản mô tả sáng chế này được điều chế bằng các phản ứng ngưng tụ của các nhóm phản ứng trên (các) monome được mong muốn. Sự trùng hợp lactam thành polyamit tạo ra các liên kết amit tương tự bởi quy trình trùng hợp mạch và đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật. Các phản ứng trùng ngưng này giữa các nhóm axit carboxylic và các nhóm amin hoặc hydroxyl đã được biết đến và được điều khiển bởi sự loại nước và/hoặc chất xúc tác. Sự tạo thành các amit từ phản ứng của các nhóm axit carboxylic và các nhóm amin có thể được xúc tác bởi axit boric, este của axit boric, boran, axit phosphor, phosphat, este phosphat,

amin, axit, bazơ, silicat, và silsesquioxan. Các chất xúc tác bổ sung, các điều kiện, v.v. là sẵn có trong các tài liệu chuyên ngành chẳng hạn “Comprehensive Organic Transformations” bởi Larock.

Phản ứng trùng ngưng của các nhóm phản ứng sẽ được định nghĩa là sự tạo ra các liên kết hóa học giữa các monome. Phần monome được đưa vào oligome hoặc polyme sẽ được định nghĩa là đơn vị lặp từ monome đặc biệt. Một số monome, chẳng hạn axit aminocarboxylic, hoặc một phần cuối của diaxit phản ứng với một phần cuối của diamine, mất một phân tử nước vì monome đi từ một monome đến một đơn vị lặp của polyme. Các monome khác, chẳng hạn các lactam, isoxyanat, amin được phản ứng với các isoxyanat, các nhóm hydroxyl được phản ứng với isoxyanat, v.v. không giải phóng một phân tử vào môi trường mà đúng hơn là giữ lại tất cả monome trong polyme tạo thành.

Các tác giả sẽ định nghĩa oligome polyamit là một phân tử có khối lượng phân tử dưới 20.000 g/mol, ví dụ thường là dưới 10.000; 5.000; 2.500; hoặc 2000 g/mol, có hai hoặc nhiều liên kết amit trong mỗi oligome. Sau đó các tác giả sẽ xác định tỉ lệ phần trăm các liên kết amit hoặc các monome được ưu tiên cung cấp trên trung bình một liên kết amit ở mỗi đơn vị lặp trong các phân tử oligome khác nhau. Một tập con của oligome polyamit sẽ là oligome telechelic. Polyamit telechelic có khối lượng phân tử trung bình ưa thích là giống hệt với khối lượng phân tử của oligome polyamit trên đây. Thuật ngữ telechelic đã được định nghĩa sớm hơn. Các oligome nhiều polyamit hoặc các polyamit telechelic có thể được liên kết bằng các phản ứng ngưng tụ để tạo ra các polyme, thường là trên 100.000 g/mol.

Thông thường, các liên kết amit được tạo thành từ phản ứng của một nhóm axit carboxylic với một nhóm amin hoặc sự trùng hợp mở vòng lactam, ví dụ khi một liên kết amit trong một cấu trúc vòng được chuyển đổi thành liên kết amit trong polyme. Trong một phương án được ưu tiên, phần lớn các nhóm amin của các monome là các nhóm amin bậc hai hoặc nitơ của lactam là một nhóm amit bậc ba. Các nhóm amin bậc hai tạo ra các nhóm amit bậc ba khi các nhóm amin phản ứng với axit carboxylic để tạo ra amit. Vì mục đích của sáng chế này, nhóm carbonyl của amit, ví dụ dưới dạng

lactam, sẽ được coi là được dẫn xuất từ nhóm axit carboxylic. Liên kết amit của lactam được tạo thành từ phản ứng của nhóm carboxylic của axit aminocarboxylic với nhóm amin của cùng axit aminocarboxylic đó. Trong một phương án, các tác giả muốn rằng ít hơn 20, 10 hoặc 5 phần trăm mol các monome được sử dụng để tạo ra polyamit có độ chức trong quá trình trùng hợp các liên kết amit là bằng 3 hoặc lớn hơn. Điều này sẽ làm giảm sự phân nhánh trong oligome polyamit hoặc polyamit telechelic.

Các oligome polyamit và các polyamit telechelic theo sáng chế có thể chứa lượng nhỏ các liên kết este, các liên kết ete, các liên kết uretan, các liên kết ure, vv... nếu các monome bổ sung được sử dụng để tạo ra các liên kết này là hữu ích cho mục đích sử dụng của các polyme. Điều này cho phép các monome và các oligome khác được bao gồm trong polyamit để cung cấp các tính chất cụ thể, mà có thể là cần thiết và không thể đạt được với 100% oligome có đoạn polyamit. Đôi khi polyete, polyeste, hoặc polycarbonat được bổ sung cung cấp các đoạn mềm hơn, ví dụ Tg thấp hơn. Đôi khi người ta mong muốn chuyển hóa các nhóm carboxylic cuối mạch hoặc các nhóm amin bậc một hoặc bậc hai cuối mạch của polyamit thành các nhóm chức cuối mạch khác có khả năng trùng hợp ngưng tụ. Một polyamit telechelic với các nhóm carboxylic cuối mạch có thể được chuyển hóa thành một oligome với các nhóm hydroxyl cuối mạch bằng phản ứng của polyamit telechelic với polyete có hai nhóm hydroxyl cuối mạch hoặc với polyete có một nhóm amino, bậc một hoặc bậc hai cuối mạch, và một nhóm hydroxyl cuối mạch. Các oligome hoặc polyme với các đoạn polyete có tính nhạy với sự đứt mạch do tiếp xúc với tia UV. Ảnh hưởng của việc tiếp xúc với tia UV trên các copolyme của copolyme khối nylon 6-polyetylen glycol được báo cáo trong Gauvin, Pascal; Lemaire, Jacques in Makromolekulare Chemie (1987), 188(5), 971-986. Đôi khi một chất khơi mào cho sự trùng hợp dây chuyền oligome của lactam được sử dụng mà không tạo ra liên kết amit. Đôi khi polyete có thể được sử dụng làm một đoạn hoặc một phần của polyamit để làm giảm Tg, hoặc tạo ra một đoạn mềm, của oligome polyamit tạo thành. Đôi khi một đoạn polyamit, ví dụ có thể là hai chức với các nhóm axit carboxylic hoặc nhóm amin cuối mạch, có thể được chức hóa với hai đoạn polyete cuối mạch (chẳng hạn từ JeffamineTM D230) để tiếp tục làm giảm Tg của, hoặc tạo ra đoạn mềm trong, oligome polyamit và tạo ra polyamit telechelic với các nhóm amin hoặc hydroxyl cuối mạch. Đôi khi một đoạn polyamit telechelic có

tận cùng bằng axit carboxylic được chức hóa bằng cách phản ứng với một rượu amino, ví dụ N-metylaminooetanol, có thể tạo ra polyamit telechelic với các nhóm hydroxyl cuối mạch. Trong một phương án, các nhóm chức amin bậc một hoặc bậc hai của polyamit telechelic được phản ứng với một lacton có 2, 3 hoặc 4 đến 10 nguyên tử cacbon (ví dụ a , butyro-, valero-, hoặc caprolacton) và/hoặc axit hydroxyl carboxylic có 3 đến 30 nguyên tử cacbon để tạo ra một hoặc hai nhóm chức hydroxyl cuối mạch được dẫn xuất từ lacton hoặc axit hydroxyl carboxylic đã nêu trên polyamit telechelic. Tối ưu chỉ có một đơn vị lặp từ lacton hoặc axit hydroxyl carboxylic được bổ sung vào mỗi đầu của polyamit telechelic nêu trên.

Như đã chỉ ra trước đây, nhiều monome tạo amit tạo ra trung bình một liên kết amit trên mỗi đơn vị lặp. Các monome này bao gồm các diacid và diamine khi được phản ứng với nhau, các axit aminocarboxylic, và các lactam. Các monome này, khi được phản ứng với các monome khác trong cùng một nhóm, cũng tạo ra các liên kết amit ở cả hai đầu của các đơn vị lặp được tạo thành. Do đó, các tác giả sẽ sử dụng cả phần trăm các liên kết amit và phần trăm mol và phần trăm khối lượng của các đơn vị lặp từ các monome tạo amit. Các monome tạo amit sẽ được sử dụng để đề cập đến các monome mà tạo ra trung bình một liên kết amit trên mỗi đơn vị lặp trong các phản ứng liên kết ngưng tụ tạo amit bình thường.

Trong một phương án, mong muốn là ít nhất 10 phần trăm mol, mong muốn hơn là ít nhất 25, 45 hoặc 50, và mong muốn hơn nữa là ít nhất 60, 70, 80, 90, hoặc 95 %mol tổng số các liên kết chứa dị tố kết nối với các liên kết loại hydrocarbon được đặc trưng là các liên kết amit. Các liên kết chứa dị tố là các liên kết như amit, este, uretan, ure, ete trong đó một dị tố kết nối hai phần của một oligome hoặc polyme mà thường được đặc trưng là các hydrocarbon (hoặc có liên kết cacbon với cacbon, chẳng hạn liên kết hydrocacbon). Khi số lượng liên kết amit trong polyamit tăng, số lượng đơn vị lặp từ các monome tạo amit trong polyamit cũng tăng lên.

Trong một phương án, mong muốn ít nhất là 25% trọng lượng, mong muốn hơn là ít nhất 30%, 40%, 50%, mong muốn hơn nữa là ít nhất 60%, 70%, 80%, 90%, hoặc 95% trọng lượng oligome polyamit hoặc polyamit telechelic là các đơn vị lặp từ các

monome tạo amit, cũng được xác định là các monome mà tạo ra liên kết amit ở cả hai đầu của đơn vị lặp. Các monome này bao gồm các lactam, axit aminocarboxylic, axit dicarboxylic và diamin.

Trong một phương án, mong muốn ít nhất là 50, 65, 75, 76, 80, 90, hoặc 95 phần trăm mol các liên kết amit trong oligome polyamit hoặc polyamit telechelic là các liên kết amit bậc ba. Như đã được giải thích trên đây, các liên kết amit bậc ba được tạo ra từ sự trùng hợp mở vòng lactam với amit bậc ba hoặc phản ứng của các amin bậc hai với các nhóm axit carboxylic.

Phần trăm các liên kết amit bậc ba trong tổng số các liên kết amit được tính bởi công thức sau:

$$\% \text{ liên kết amit bậc ba} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{tertN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)} \times 100$$

trong đó: n là số lượng các monome; chỉ số i để cập đến một monome nhất định; w_{tertN} là số lượng các nguyên tử nitơ trung bình trong một monome mà tạo ra hoặc là một phần của các liên kết amit bậc ba trong phản ứng trùng hợp, (lưu ý: các amin tạo ra nhóm cuối mạch không tạo ra các nhóm amit trong suốt quá trình trùng hợp và số lượng của chúng được loại trừ ra khỏi w_{tertN}); w_{totalN} là số lượng các nguyên tử nitơ trung bình trong một monome mà tạo ra hoặc là một phần của các liên kết amit bậc ba trong phản ứng trùng hợp, (lưu ý: các amin tạo ra nhóm cuối mạch không tạo ra các nhóm amit trong suốt quá trình trùng hợp và số lượng của chúng được loại trừ ra khỏi w_{totalN}); và n_i là số mol của monome có chỉ số i .

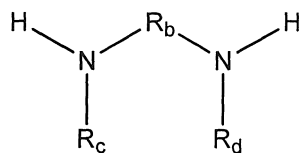
Phần trăm các liên kết amit trong tổng số tất cả các liên kết chứa dị tố (kết nối với các liên kết hydrocarbon) được tính bởi công thức sau:

$$\% \text{ liên kết amit} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalS,i} \times n_i)} \times 100$$

trong đó: w_{totals} là tổng của số liên kết trung bình chứa dị tố (kết nối với liên kết hydrocarbon) trong một monome và số liên kết chứa dị tố (kết nối với liên kết hydrocarbon) tạo ra từ monome đó bởi phản ứng với monome mang axit carboxylic trong suốt quá trình trùng hợp polyamit; và tất cả các biến khác như được định nghĩa ở trên. Thuật ngữ “liên kết hydrocarbon” khi được sử dụng ở đây chỉ là phần hydrocarbon của mỗi đơn vị lặp được tạo ra từ các liên kết cacbon-cacbon liên tục (tức là không có các dị tố chẳng hạn nitơ hoặc oxy) trong một đơn vị lặp. Phần hydrocarbon này sẽ là phần etylen hoặc propylen của etylen oxit hoặc propylen oxit; nhóm undecyl của dodecylactam, nhóm etylen của etylendiamin, và nhóm $(CH_2)_4$ (hoặc butylen) của axit adipic.

Các monome tạo amit bậc ba hoặc amit được ưu tiên bao gồm axit dicarboxylic, diamin, axit aminocarboxylic và lactam. Các axit dicarboxylic là các axit mà phần alkylen của axit dicarboxylic là một alkylen vòng, mạch thẳng, hoặc mạch nhánh (tùy ý bao gồm các nhóm thơm) có từ 2 đến 36 nguyên tử cacbon, tùy ý bao gồm 1 dị tố trên mỗi 3 hoặc 10 nguyên tử cacbon của diacid, tốt hơn là 4 đến 36 nguyên tử cacbon (diacid sẽ gồm có 2 nguyên tử cacbon nữa ngoài phần alkylen). Các axit này bao gồm các axit béo dime, axit dime được hydro hóa, axit sebacic, v.v.. Thông thường, các tác giả thích các diacid với các nhóm alkylen lớn vì điều này thường tạo ra các đơn vị lặp polyamit có giá trị T_g thấp hơn.

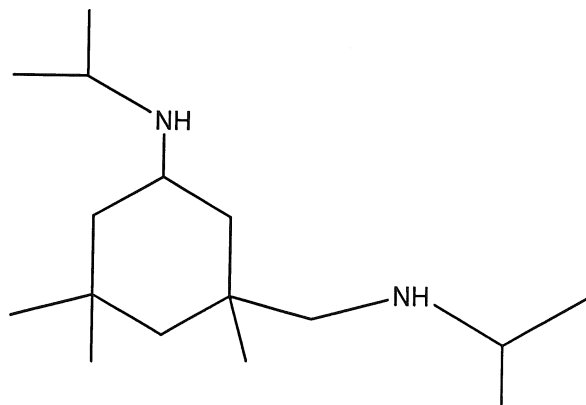
Các diamin được ưu tiên bao gồm các diamin có tới 60 nguyên tử cacbon, tùy ý bao gồm một dị tố (ngoài hai nguyên tử nitơ) cho mỗi 3 hoặc 10 nguyên tử cacbon của diamin và tùy ý bao gồm một loạt các nhóm vòng, thơm hoặc dị vòng miễn là một hoặc cả hai nhóm amin là amin bậc hai, một công thức được ưu tiên là:



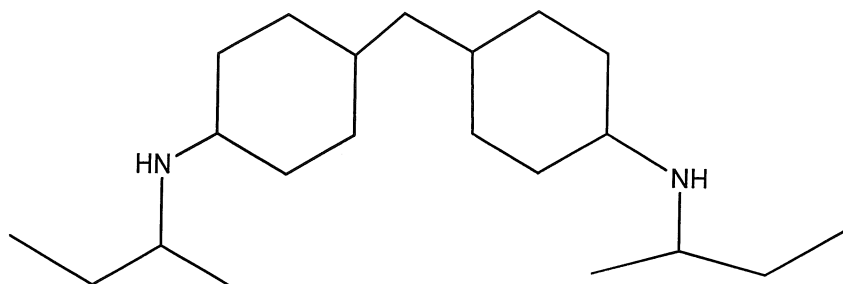
trong đó: R_b là một liên kết trực tiếp hoặc một nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh (tùy ý là hoặc bao gồm (các) phần mạch vòng, dị vòng hoặc thơm) (tùy ý chứa từ 1 hoặc 3 dị tố cho mỗi 10 nguyên tử cacbon của diamin) có 2 đến 36 nguyên tử

cacbon và tốt hơn là 2 hoặc 4 đến 12 nguyên tử cacbon; và R_c và R_d riêng biệt là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1 hoặc 2 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc R_c và R_d kết nối cùng nhau để tạo ra một nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh duy nhất có 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc tùy ý một trong số R_c và R_d được kết nối với R_b ở vị trí nguyên tử carbon atom, mong muốn hơn là R_c và R_d có 1 hoặc 2 đến 4 nguyên tử cacbon.

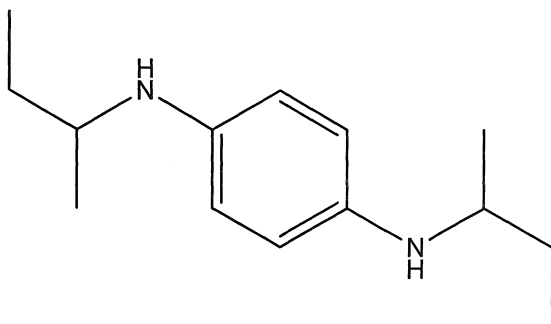
Các diamin này bao gồm EthacureTM 90 từ Albermarle (được cho là N,N'-bis(1,2,2-trimetylpropyl)- 1,6-hexanediamin); ClearlinkTM 1000 từ Dorfketal, hoặc JefflinkTM 754 từ Huntsman; N-metylaminoetanol; poly(alkyleneoxit) có nhóm dihydroxy cuối mạch, nhóm hydroxyl và amin cuối mạch hoặc nhóm diamin cuối mạch trong đó alkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon và có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 40 hoặc 100 đến 2000; N,N'-diisopropyl-1,6-hexanediamin; N,N'-di(sec-butyl) phenylenediamin; piperazin;, homopiperazin; và metyl-piperazin. JefflinkTM754 có cấu tạo:



trong khi ClearlinkTM 1000 có cấu tạo:



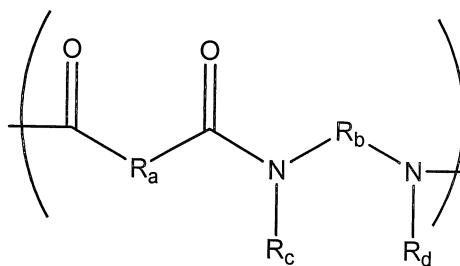
trong khi diamin khác với một nhóm thơm là: N,N'-di(sec-butyl) phenylendiamin, có cấu tạo sau:



trong đó các diamin được ưu tiên là các diamin mà cả hai nhóm amin là amin bậc hai.

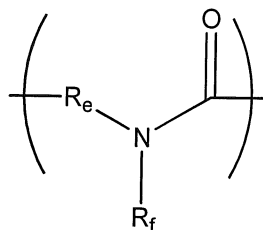
Các lactam được ưu tiên là các lactam bao gồm các đoạn alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh trong đó có 4 đến 12 nguyên tử cacbon sao cho cấu trúc vòng không chứa các nhóm thế trên nitơ của lactam có tổng cộng 5 đến 13 nguyên tử cacbon (khi một cấu trúc vòng chứa carbonyl) và nhóm thế trên nitơ của lactam (nếu lactam là một amit bậc ba) là một nhóm alkyl có 1 đến 8 nguyên tử cacbon và mong muốn hơn là một nhóm alkyl có 1 đến 4 nguyên tử cacbon. Dodexyl lactam, dodecyl lactam được thế bởi alkyl, caprolactam, caprolactam được thế bởi alkyl, và các lactam khác với các nhóm alkylen lớn hơn là các lactam được ưu tiên vì chúng cung cấp các đơn vị lặp có giá trị Tg thấp hơn. Các axit aminocarboxylic có cùng số nguyên tử cacbon như của các lactam. Mong muốn là số nguyên tử cacbon trong nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh giữa nhóm amin và axit carboxylic của axit aminocarboxylic là từ 4 đến 12 và nhóm thế trên nitơ của nhóm amin (nếu đó là nhóm amin bậc hai) là một nhóm alkyl có 1 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có 1 hoặc 2 đến 4 nguyên tử cacbon. Các axit aminocarboxylic với các nhóm amin bậc hai là được ưu tiên.

Trong một phương án, mong muốn là có ít nhất 50 % trọng lượng, mong muốn hơn nữa là ít nhất 60, 70, 80 hoặc 90 % trọng lượng của oligome polyamit nêu trên hoặc polyamit telechelic chứa các đơn vị lặp từ các diacid và diamin có cấu trúc đơn vị lặp là:



trong đó: R_a là phần alkylen của axit dicarboxylic và là một alkylen vòng, mạch thẳng hoặc mạch nhánh (tùy ý bao gồm các nhóm thơm) có 2 đến 36 nguyên tử cacbon, tùy ý bao gồm 1 dị tố cho mỗi 3 hoặc 10 nguyên tử cacbon của diacid, tốt hơn nữa là từ 4 đến 36 nguyên tử cacbon (diacid sẽ bao gồm 2 nguyên tử cacbon hơn phần alkylen); và R_b là một liên kết trực tiếp hoặc là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh (tùy ý là hoặc bao gồm các phần mạch vòng, dị vòng, hoặc các phần thơm) (tùy ý chứa 1 đến 3 dị tố cho mỗi 10 nguyên tử cacbon) có 2 đến 36 hoặc 60 nguyên tử cacbon và tốt hơn là 2 hoặc 4 đến 12 nguyên tử cacbon và R_c và R_d riêng biệt là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là 1 hoặc 2 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc R_c và R_d kết nối với nhau để tạo thành một nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh duy nhất có 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc tùy ý một trong hai nhóm R_c và R_d được kết nối với R_b ở vị trí nguyên tử cacbon, mong muốn hơn là R_c và R_d là một nhóm alkyl có 1 hoặc 2 đến 4 nguyên tử cacbon.

Trong một phương án, mong muốn là ít nhất 50 % trọng lượng, mong muốn hơn nữa là ít nhất 60, 70, 80 hoặc 90 % trọng lượng của oligome polyamit oligome hoặc polyamit telechelic nêu trên chứa các đơn vị lặp từ các lactam hoặc axit amino carboxylic có cấu tạo:



Các đơn vị lặp có thể nằm trong một loạt các định hướng trong oligome được dẫn xuất từ các lactam hoặc axit amino carboxylic phụ thuộc vào loại chất khơi mào, trong đó mỗi R_e độc lập là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 4 đến 12 nguyên tử

cacbon và mỗi R_f độc lập là một nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 8, mong muốn hơn là 1 hoặc 2 đến 4 nguyên tử cacbon.

Các oligome polyamit và polyamit telechelic được mô tả ở trên là hữu dụng để sản xuất các polyme bằng cách cho phản ứng oligome polyamit hoặc polyamit polyamit với các chất đồng phản ứng có hai hoặc nhiều nhóm phản ứng mà có thể tạo ra các liên kết hóa học khi được phản ứng với các nhóm chức của oligome polyamit hoặc polyamit telechelic (ví dụ các nhóm chức này của polyamit gồm có nhóm amin bậc một hoặc bậc hai, nhóm hydroxyl bậc một hoặc bậc hai, hoặc nhóm axit carboxylic). Các nhóm phản ứng trên các chất đồng phản ứng có thể là isoxyanat, hoặc với các polyamit telechelic đặc biệt chúng có thể là các nhóm hydroxyl, amin hoặc axit carboxylic.

Trong khi không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, người ta tin rằng các polyamit telechelic được mô tả ở đây là phù hợp duy nhất để sử dụng trong việc điều chế các polyme, bao gồm TPU. Điều này chủ yếu là do các tính chất về độ nhớt của chúng và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh tương đối thấp của chúng. Các tính chất này khiến cho các polyamit telechelic được mô tả trong sáng chế dễ dàng hơn nhiều trong việc sử dụng và xử lý ở các điều kiện thường được dùng để điều chế các polyme như TPU, do đó khắc phục được rào cản đáng kể trong việc sử dụng các nguyên liệu polyamit mà trước đây là rất khó khăn để điều chế hiệu quả TPU khi sử dụng các nguyên liệu polyamit này.

Các polyme của sáng chế cũng có thể được trộn với một hoặc nhiều polyme thông thường. Ví dụ, một hoặc nhiều polyme của sáng chế có thể được trộn một cách vật lý với một TPU polyeste, TPU polyete, TPU polycarbonat, hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

Khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) của các polyme theo sáng chế có thể nằm trong khoảng từ 80.000 đến 600.000 g/mol, hoặc nằm trong khoảng từ 100.000 đến 300.000, hoặc từ 80.000 đến khoảng 250.000 g/mol. M_w của polyme được đo theo phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) so với chuẩn polystyren.

Các polyme TPU theo sáng chế có thể được trộn với các chất phụ gia thông thường khác nhau hoặc các tác nhân hóa hợp, chẳng hạn các chất độn, chất chống oxy hóa, chất chống ozon hóa, chất chống thủy phân, chất hỗ trợ ép đùn, chất ổn định tia UV, chất kết thúc mạch, chất ổn định ánh sáng, chất tạo màu, chất kéo dài, chất nhuộm màu, chất bôi trơn, chất dẻo hóa, chất làm chậm cháy, chất hấp thụ tia UV, và các chất tương tự. Các chất độn có thể được sử dụng bao gồm talc, silicat, đất sét, canxi carbonat, và các chất tương tự. Lượng chất phụ gia sẽ phụ thuộc vào tính chất cuối cùng và giá của ứng dụng sử dụng cuối cùng được mong muốn, được biết rõ bởi các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật chế tạo chế phẩm TPU. Các chất phụ gia có thể được bổ sung trong suốt quá trình phản ứng tạo ra TPU, hoặc trong bước hóa hợp thứ hai.

Các chất chống oxy hóa thương mại ngăn chặn hoặc kết thúc các phản ứng oxy hóa mà dẫn đến sự thoái biến của sản phẩm polyuretan qua tuổi thọ của sản phẩm. Các chất chống oxy hóa thông thường bao gồm xeton, aldehyt, và aryl amin, cũng như là các hợp chất phenolic. Các ví dụ cụ thể về hợp chất này bao gồm etylenbis(oxyetylen)bis(3-t-butyl-4-hydroxy-5-metylxinnamat và tetrakis[metylen(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydroxinnamat)]metan. Ví dụ về chất chống oxy hóa thương mại thích hợp gồm có Irganox 1010, Irganox 1098, Irganox 565, và Irganox 1035 (Ciba-Geigy Corp., Ardsley, N.Y.).

Các chất chống ozon hóa ngăn chặn hoặc làm giảm thiệt hại gây ra bởi ozon và các chất chống thủy phân ngăn chặn hoặc làm giảm thiệt hại gây ra bởi nước và các hợp chất gây thủy phân khác. Ví dụ về các chất chống ozon hóa thích hợp gồm có các dẫn xuất p-phenylendiamin. Các chất chống thủy phân gồm có, ví dụ, Stabaxol P và Stabaxol P-200 (Rhein Chemie, Trenton, N.J.).

Chất hỗ trợ ép đùn tạo thuận lợi cho sự di chuyển của polyuretan qua máy ép đùn. Sáp ong, chẳng hạn Wax E (Hoechst-Celanese Corp., Chatham, N.J.), Acrawax (Lonza Inc., Fair Lawn, N.J.) và polyetylen bị oxy hóa 629A (Allied-Signal Inc., Morristown, N.J.), là các chất hỗ trợ ép đùn thích hợp. Các chất hỗ trợ ép đùn này

cũng có thể hoạt động như là các chất tháo khuôn hoặc các chất tháo khuôn bổ sung có thể được thêm vào chế phẩm.

Các chất kết thúc mạch được sử dụng để kiểm soát khối lượng phân tử. Ví dụ về các chất kết thúc mạch gồm có các hợp chất rượu đơn chức có 8 hoặc nhiều hơn 8 nguyên tử cacbon.

Các chất ổn định ánh sáng ngăn chặn hoặc làm giảm sự thoái biến của sản phẩm polyme do ánh sáng nhìn thấy hoặc ánh sáng tia tử ngoại. Ví dụ về các chất ổn định ánh sáng thích hợp gồm có benzotriazol, chẳng hạn Tinuvin P, và các chất ổn định ánh sáng cản trở amin, chẳng hạn Tinuvin 770.

Nói chung, các chế phẩm theo sáng chế tập trung vào các polyurethane dẻo nhiệt. Trong một số phương án, các chế phẩm theo sáng chế về cơ bản là không có và thậm chí không có các polyuretan rắn nhiệt, đó là những vật liệu không thể được nấu chảy lại hoặc xử lý lại, ví dụ do sự liên kết ngang đáng kể hoặc phản ứng tương tự mà là một đặc điểm của vật liệu rắn nhiệt.

Các polyme theo sáng chế hữu dụng trong một loạt các ứng dụng, và đặc biệt là trong các ứng dụng mà các polyme thông thường, và cụ thể hơn là các TPU thông thường, không có các mức cần thiết về sức kháng dung môi, độ ổn định thủy phân, độ ổn định oxy hóa, độ ổn định nhiệt, và/hoặc độ bám dính vào các vật liệu phân cực.

Các polyme có thể được sử dụng trong việc xây dựng các túi khí màn bên cạnh, khi lớp được sử dụng với Nylon 6,6, một vật liệu thường được sử dụng trong túi khí màn bên cạnh nhưng vật liệu này có độ bám dính kém với TPU thông thường, ngăn chặn việc sử dụng rộng rãi hơn nếu TPU thông thường được sử dụng trong ứng dụng này. Các polyme theo sáng chế có thể được sử dụng trong các ứng dụng lớp phủ, kết hợp với Mylar™ và/hoặc cải PET. Các polyme theo sáng chế có thể được sử dụng trong các ứng dụng túi nhiên liệu và/hoặc các ứng dụng cáp chịu nhiệt cao mà đòi hỏi độ ổn định hóa học, độ ổn định nhiệt, và/hoặc độ ổn định thủy phân được cải thiện. Các polyme theo sáng chế có thể được rút thành sợi. Các polyme theo sáng chế có thể

được sử dụng kết hợp với vải Nylon và/hoặc sợi Nylon mà đòi hỏi độ bám dính giữa các vật liệu được cải thiện.

Trong khi một số phương án đại diện và các chi tiết được chỉ ra nhằm mục đích minh họa sáng chế, sáng chế sẽ được hiểu rõ ràng bởi những chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật rằng những thay đổi và biến thể khác nhau có thể được thực hiện trong sáng chế mà không rời xa khỏi phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa thêm bởi những ví dụ sau, các ví dụ này trình bày các phương án đặc biệt có lợi. Trong khi các ví dụ được cung cấp để minh họa sáng chế, chúng không có ngụ ý giới hạn sáng chế.

Ví dụ 1

Polyamit telechelic được điều chế bằng quy trình sau: 246,6g axit sebacic, 240,6g axit dodecandioic, 92,0g piperazin, 300g nước được nạp vào một bình phản ứng dưới không khí N₂. Bình phản ứng được đun nóng đến nhiệt độ 100°C và nước được làm bay hơi. Tiếp tục đun nóng đến 180°C và nhiệt độ này được duy trì trong 3 giờ. Sản phẩm tạo thành là một chất bột nhão màu trắng ở nhiệt độ phòng với các nhóm axit carboxylic cuối mạch và khối lượng phân tử trung bình số bằng khoảng 450, với 100% liên kết amit bậc ba và 100% liên kết amit.

Ví dụ 2

Polyamit telechelic được điều chế bằng quy trình sau: polyamit telechelic của Ví dụ 1 được kết hợp với 503,7g polytetrametylen ete glycol có khối lượng phân tử trung bình số bằng 270 trong một bình phản ứng. Bình phản ứng được đun nóng đến nhiệt độ 180°C và hỗn hợp được phản ứng trong 3 giờ ở áp suất khí quyển. 0,15g chất xúc tác dibutyltin dilaurat được bổ sung và áp suất của bình phản ứng được giảm xuống 1-30 mbar. Phản ứng được tiếp tục trong 4 giờ nữa ở nhiệt độ 180°C và sau đó thêm 4 giờ ở nhiệt độ 200°C. Sản phẩm tạo thành là một chất bột nhão màu trắng ở

nhiệt độ phòng với các nhóm ancol bậc một cuối mạch và khối lượng phân tử trung bình số bằng khoảng 1500, với 100% liên kết amit bậc ba và 23% liên kết amit.

Ví dụ 3

Polyme được điều chế bằng quá trình trùng hợp nóng chảy ở nhiệt độ cao thông thường dùng để tổng hợp TPU. Nguyên liệu ở Ví dụ 2 (189,0g) được nấu chảy trong bình phản ứng ở nhiệt độ 120°C và được trộn với 1,4-butandiol (10,51g) trong 20 phút. Sau đó hỗn hợp này được phản ứng với chất nóng chảy của 4,4'-metylenbis-(phenyl isoxyanat) (70,30g) ở nhiệt độ này trong 2 phút. TPU cuối cùng được hóa rắn trong một lò sưởi thông thường ở 105°C trong 2 giờ.

Polyme tạo thành có các tính chất hữu dụng được mong đợi của một TPU polyete và/hoặc TPU polyeste nhưng cũng cung cấp độ ổn định thủy phân, độ ổn định oxy hóa và/hoặc độ ổn định nhiệt được cải thiện cùng với độ bám dính vào các vật liệu phân cực được cải thiện chẳng hạn các polyamit hoặc polyeste, ví dụ Nylon-6,6.

Mỗi tài liệu đề cập ở trên được đưa vào đây bằng cách tham chiếu. Ngoại trừ trong các Ví dụ, hoặc khi có chỉ định rõ ràng, tất cả các số lượng bằng số trong bản mô tả này quy định về lượng, điều kiện phản ứng, khối lượng phân tử, số nguyên tử cacbon, v.v., được hiểu là được điều chỉnh bởi từ "khoảng". Trừ khi có chỉ định khác, tất cả phần trăm và các giá trị công thức là dựa trên cơ sở mol. Trừ khi có chỉ định khác, tất cả khối lượng phân tử là khối lượng phân tử trung bình số. Trừ khi có chỉ định khác, mỗi hóa chất hoặc hợp chất được đề cập trong tài liệu này nên được hiểu là một nguyên liệu hạng thương phẩm, chúng có thể chứa các đồng phân, các sản phẩm phụ, các dẫn xuất, và các nguyên liệu khác này thường được hiểu là có mặt trong hạng thương phẩm. Tuy nhiên, hàm lượng mỗi thành phần hóa học có mặt ngoại trừ bất kỳ dung môi hoặc dầu pha loãng nào, có thể thường có mặt trong hạng thương phẩm, trừ khi có chỉ định khác. Cần hiểu rằng số lượng, phạm vi, và các giới hạn tỉ lệ trên và dưới được đưa ra trong tài liệu này có thể được kết hợp một cách độc lập. Tương tự, phạm vi và số lượng mỗi thành phần trong sáng chế có thể được sử dụng cùng với phạm vi hoặc số lượng của bất kỳ thành phần nào khác. Khi được sử dụng trong tài liệu này, khái niệm "chủ yếu bao gồm" cho phép bao gồm các hợp chất mà không ảnh

hưởng thiết yếu đến các đặc tính cơ bản và mới của hợp chất được xem xét. Tất cả các phương án của sáng chế được mô tả trong tài liệu này đã được dự tính và có thể được đọc từ cả cái nhìn không hạn chế và toàn diện (tức là, sử dụng ngôn ngữ “bao gồm”) và cái nhìn khép kín và độc quyền (tức là, sử dụng ngôn ngữ “gồm có”). Khi được sử dụng trong tài liệu này, các dấu ngoặc đơn được sử dụng để chỉ 1) một cái gì đó là sự có mặt tùy ý sao cho (các) monome có nghĩa là một monome hoặc nhiều monome hoặc (met)acrylat có nghĩa là methacrylat hoặc acrylat, 2) để làm rõ hoặc định nghĩa thêm một thuật ngữ đã được đề cập trước đó, hoặc 3) để liệt kê các phương án hẹp hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt chứa sản phẩm phản ứng của: (i) thành phần polyol chứa polyamit telechelic; và (ii) thành phần polyisoxyanat; và tùy ý (iii) thành phần chất kéo dài mạch;

trong đó polyamit telechelic:

(a) có các đơn vị lặp được kết nối bởi các liên kết, trong đó các liên kết bao gồm các liên kết chứa dị tố, và có các nhóm chức cuối mạch được chọn từ carboxyl hoặc amin bậc một hoặc bậc hai, trong đó ít nhất 70 phần trăm mol polyamit telechelic có chính xác hai nhóm chức cuối mạch của cùng một loại chức được chọn từ nhóm gồm có các nhóm cuối mạch amin hoặc axit carboxylic;

(b) có một đoạn polyamit chứa ít nhất hai liên kết amit được dẫn xuất từ phản ứng của một amin với một nhóm carboxyl, trong đó đoạn polyamit này chứa các đơn vị lặp được dẫn xuất từ hai hoặc nhiều monome được chọn từ các lactam, axit aminocarboxylic, axit dicarboxylic, và diamin;

(c) trong đó ít nhất 10 phần trăm tổng số các liên kết chứa dị tố là các liên kết amit; và

(d) trong đó ít nhất 50 phần trăm các liên kết amit là các liên kết amit bậc ba.

2. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó đoạn polyamit nêu trên của dấu hiệu (b) có ít nhất một trong các dấu hiệu sau:

(i) các liên kết amit nêu trên được dẫn xuất từ sự trùng hợp các monome tạo amit và ít nhất 90 phần trăm mol các monome nêu trên được lựa chọn từ nhóm gồm có các lactam và axit aminocarboxylic sao cho polyamit nêu trên là một copolyme của ít nhất hai monome khác nhau; hoặc

(ii) các liên kết amit nêu trên được dẫn xuất từ sự trùng hợp các monome tạo amit và ít nhất 90 phần trăm mol các monome này là các lượng kết hợp của các

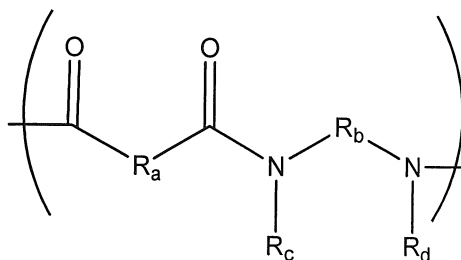
monome axit dicarboxylic và diamin sao cho polyamit nêu trên là một copolyme của ít nhất ba monome khác nhau; hoặc

(iii) các liên kết amit nêu trên được dẫn xuất từ sự trùng hợp hỗn hợp gồm các monome axit dicarboxylic, diamin và hoặc lactam và/hoặc axit aminocarboxylic sao cho tổng số (các) monome axit dicarboxylic và (các) monome diamin có mặt với lượng 10 phần trăm mol hoặc nhiều hơn và tổng số các monome lactam và/hoặc axit aminocarboxylic có mặt trong hỗn hợp monome với lượng 10 phần trăm mol hoặc nhiều hơn.

3. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó ít nhất 50 phần trăm khối lượng của polyamit telechelic nêu trên được tạo thành bởi các đơn vị lặp dẫn xuất từ các monome được lựa chọn từ nhóm gồm có các monome lactam, monome axit aminocarboxylic, monome axit dicarboxylic, và monome diamin.

4. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó ít nhất 10 phần trăm khối lượng của polyamit telechelic nêu trên được tạo thành bởi các đơn vị lặp được dẫn xuất từ các monome được lựa chọn từ nhóm gồm có các monome lactam, monome axit aminocarboxylic, monome axit dicarboxylic, và monome diamin.

5. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó ít nhất 50 phần trăm khối lượng của đoạn polyamit nêu trên chứa các đơn vị lặp có cấu tạo sau:

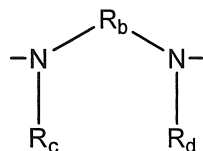


trong đó R_a là phần alkylen của axit dicarboxylic và là một alkylen vòng, mạch thẳng, hoặc mạch nhánh có từ 2 đến 36 nguyên tử cacbon, tùy ý bao gồm 1 dị tố cho mỗi 3 hoặc 10 nguyên tử cacbon của diacid; và

trong đó R_b là một liên kết trực tiếp hoặc là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 2 đến 60 nguyên tử cacbon và R_c và R_d riêng biệt là nhóm alkyl mạch

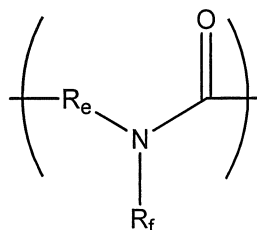
thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc R_c và R_d kết nối với nhau để tạo thành một nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon.

6. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 5, trong đó đơn vị:



trong cấu trúc đơn vị lặp của đoạn polyamit nêu trên được dẫn xuất từ sự trùng hợp các monome diamine bao gồm piperazin.

7. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó ít nhất 50 phần trăm khối lượng của đoạn polyamit nêu trên chứa các đơn vị lặp có cấu tạo:



trong đó các đơn vị lặp này được dẫn xuất từ các monome được chọn từ nhóm gồm có các monome lactam và monome axit amino carboxylic; trong đó mỗi R_e độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh chứa từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon, và mỗi R_f độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh chứa từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon.

8. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó ít nhất 80 phần trăm các nhóm chức cuối mạch của polyamit telechelic của thành phần (i) là các nhóm amin bậc hai.

9. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó ít nhất 80 phần trăm các nhóm chức cuối mạch của polyamit telechelic của thành phần (i) là các nhóm cuối mạch carboxyl bậc một hoặc bậc hai.

10. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó polyamit telechelic có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 200 đến 10.000g/mol; và

trong đó polyamit telechelic này, không chứa dung môi bất kỳ, có độ nhớt nhỏ hơn 100 Pas ở nhiệt độ 70°C khi được đo bằng máy đo độ nhớt đĩa tròn Brookfield với sự chuyển động quay của đĩa tròn là 5 vòng/phút.

11. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó polyamit telechelic nêu trên còn chứa ít nhất một đoạn oligome được chọn từ nhóm gồm có đoạn polyeste, đoạn polyete, đoạn polycarbonat, hoặc kết hợp của chúng.

12. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó thành phần (ii), thành phần polyisoxyanat, chứa một diisoxyanat thơm, một diisoxyanat béo, hoặc hỗn hợp của chúng.

13. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó thành phần (ii), thành phần polyisoxyanat, chứa diphenyl metan-4, 4'-diisoxyanat (MDI), H₁₂ MDI, m-xylylene diisoxyanat (XDI), m-tetrametyl xylylen diisoxyanat (TMXDI), phenylen-1, 4'-diisoxyanat (PPDI), 1,5-naphthalen diisoxyanat (NDI), diphenylmetan-3, 3'-dimetoxy-4, 4'-diisoxyanat (TODI), isophoron diisoxyanat (IPDI), 1,4-xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), hexametylen diisoxyanat (HDI), 1,6-diisoxyanato-2,2,4,4-tetrametyl hexan (TMDI), 1,10-decan diisoxyanat, trans-dixyclohexylmetan diisoxyanat (HMDI), hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

14. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1 trong đó thành phần (iii), thành phần kéo dài mạch, chứa một hoặc nhiều glycol mạch ngắn có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon.

15. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1 trong đó thành phần (iii), thành phần kéo dài mạch, chứa etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, trietylen glycol, các đồng phân cis-trans xyclohexyl dimetylol, neopentyl glycol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,3-butandiol, và 1,5-pentandiol, benzen glycol (HQEE), xylylen glycol, resorcinol, bis(beta-hydroxyethyl) ete, catechol, hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

16. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó ít nhất 75 phần trăm các liên kết amit là các liên kết amit bậc ba.

17. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó ít nhất 85 phần trăm các liên kết amit là các liên kết amit bậc ba.