(19) **RU** (11) **2 139 852** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 C 267/00, C 08 J 3/24, C 08 K 5/29**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5011481/04, 02.04.1992

(24) Дата начала действия патента: 02.04.1992

(30) Приоритет: 03.04.1991 NL 9100578

(46) Дата публикации: 20.10.1999

(56) Ссылки: EP 0121083, 1983. EP 0241805, 1987. SU 910708 A, 1980. SP 54-18895, 1979.

(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, Союзпатент, Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
Стахл Интернейшнл Б.В. (NL)

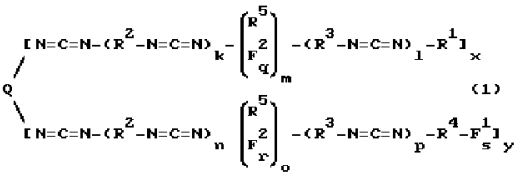
(72) Изобретатель: Лаурентиус Корнелис Йосефус Хессельманс (NL),
Йоханна Антониа Мария Ван Ден Гоорберг (NL)

(73) Патентообладатель:
Стахл Интернейшнл Б.В. (NL)

(54) СШИВАЮЩИЙ ОЛИГОМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ВОДНАЯ ЭМУЛЬСИЯ

(57) Реферат:

Сшивающий олигомерный материал включает как карбоимидные, так и другие реакционноспособные функциональные группы и необязательно гидрофильные сегментные группы, в котором соединения имеют общую формулу 1. Комбинация карбодиимидов и одной или более типов реагирующих функциональных групп в соединении формулы 1 создают увеличенную способность формирования перекрестных связей по сравнению с поликарбодиимидными сшивающими агентами. 5 с. и 7 з.п. ф-лы, 6 табл.



(1)

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

(19) **RU** (11) **2 139 852** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 C 267/00, C 08 J 3/24, C 08 K 5/29**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5011481/04, 02.04.1992

(24) Effective date for property rights: 02.04.1992

(30) Priority: 03.04.1991 NL 9100578

(46) Date of publication: 20.10.1999

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul.Il'inka, 5/2,
Sojuzpatent, Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Stakhl Internejshnl B.V. (NL)

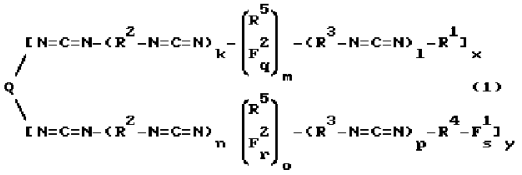
(72) Inventor: Laurentius Kornelis Josefus Khessel'mans (NL),
Jokhanna Antonia Marija Van Den Goorberg (NL)

(73) Proprietor:
Stakhl Internejshnl B.V. (NL)

(54) CROSS-LINKING OLIGOMERIC MATERIAL, METHOD OF PREPARING THEREOF, POLYMERIC COMPOSITION AND AQUEOUS EMULSION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: cross-liking oligomeric material comprises both carboamide and other reactive functional groups and optionally hydrophilic segment groups in which compounds have general formula I:



(1)

. Combination of carbodiimides and one or more types of reactive functional groups in compounds of formula I create increased power of forming cross linked bonds as compared with cross-linking polycarbodiimide agents. EFFECT: improved properties of the polymeric composition. 13 cl, 45 ex, 5 tbl

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

Изобретение относится к новому типу многофункционального диспергируемого в воде соединения, к получению такого соединения и к использованию такого соединения в качестве средства сшивающего агента в дисперсии, эмульсии или растворе полимера, содержащего карбоксильные группы.

Введение

Промышленные покрытия служат для защиты и украшения покрытых ими материалов. Первоначально эти покрытия являлись системами с несущим растворителем, но разработка водорастворимых покрытий вызывает все больший интерес по ряду причин. Основными причинами отхода от покрытий с растворителями к покрытиям на водной основе являются снижение потенциального вреда для окружающей среды и меньшая токсичность.

При разработке водорастворимых покрытий стало ясно, что качество такого покрытия часто ниже покрытий на основе растворителей. Известно, что свойства водных покрытий улучшаются в большой степени добавлением веществ, формирующих перекрестные связи. В результате появилась необходимость в диспергируемых в воде сшивающих агентах, которые безопасны в обращении. Конкретно, сшивающие агенты, должны быть малотоксичными, не мутагенными и не канцерогенными.

В течение последних десятилетий были разработаны несколько типов сшивающих агентов. В зависимости от температуры выдержки сшивающие агенты могут быть подразделены на высокотемпературные и низкотемпературные. При использовании температурно-чувствительных подложек, таких, как кожа, искусственная кожа, особо интересны низкотемпературные типы сшивающих агентов, и несколько типов их имеется в продаже. Для водных покрытий, содержащих карбоксильные группы, очень эффективными сшивающими агентами являются многофункциональные азиридиновые соединения, которые легко смешиваются с водой или водными дисперсиями. Однако такие соединения дают положительные результаты в мутагенных испытаниях. Многофункциональные азетидинные соединения могут также действовать в качестве сшивающих агентов, но такие соединения менее эффективны, чем азиридиновые соединения. Изоцианаты или блокированные изоцианаты могут действовать в качестве сшивающих агентов, так как эти соединения реагируют со свободными аминогруппами или гидроксильными группами в полимерной системе, или они могут реагировать с уретановыми или амидными функциональными группами с образованием биурета.

Альтернативные сшивающие агенты, которые не мутагенны, - это диспергируемые в воде поликарбодиимидные системы, например описанные в публикации европейской заявки на патент N 121083, 0120305 и 0274402. Так же, как азиридиновая функциональная группа, карбодиимидная функция реагирует с карбоксильными группами в полимерной системе. Поликарбодиимиды, описанные в этих патентах, основаны на моно-, ди- и трифункциональных алифатических или циклоалифатических изоцианатах, а в последнем случае на полученных в результате дегидратации или отцепления сероводорода от функциональных групп мочевины или тиомочевины соответственно. Они нуждаются во внешних поверхностно-активных веществах, полярных растворителях и перемешивании с высокими срезающими механическими воздействиями, чтобы эмульгировать их в водных дисперсиях полимеров, или эмульсиях, или растворах. Последующие разработки для получения более диспергируемых в воде и более стабильных продуктов описаны в публикации заявки на европейский патент N 0241805, которая раскрывает поверхностно-активные поликарбодиимиды, в которых для способствования эмульгированию поликарбодиимиды связаны с группами поли(оксиалкилена).

Для покрытий на коже и искусственной коже поликарбодиимидные системы кажутся менее эффективными сшивающими агентами, чем азиридиновые соединения. Считается, что это вызывается, по меньшей мере частично, более низкой функциональностью поликарбодиимидов по сравнению с функциональностью полиазиридинов (реакционные функции: 2,2-2,8 мэк/г и 6-7 мэк/г при 100% твердого вещества соответственно). Кроме того, тип перекрестных связей различен, так как функциональные группы шире разнесены в случае поликарбодиимидов, чем в полиазиридинах.

Чтобы получить более эффективное сшивание с помощью соединения, сначала было проверено, можно ли увеличить функциональность поликарбодиимидов посредством получения веществ с более высоким молекулярным весом, однако при этом получают вещества со слишком высокой вязкостью, они плохо диспергируются в воде и, таким образом, мало пригодны в качестве сшивающих агентов.

Альтернативный путь увеличения функциональности сшивающего агента - комбинирование азиридиновой функциональности с карбодиимидной функциональностью в одной молекуле. Преимущество такого соединения может ожидаться в меньшей мутагенности по сравнению с азиридиновыми сшивающего агента вследствие того, что молекула имеет более высокий молекулярный вес и меньшее содержание азиридина. Преимущество относительно карбодиимидных функциональных сшивающих агентов в том, что такое соединение имеет более высокую суммарную сшивающую функциональность со сравнимым молекулярным весом. Соединения, содержащие как карбодиимидные функции, так и азиридиновые функции, показали себя как имеющие более высокую способность к формированию перекрестных связей (сшиванию), чем можно было ожидать на основе их суммарной функциональности. Объяснение этому может заключаться в том, что азиридиновые группы в сшивающие агенты входят также в реакции самоприсоединения, кроме ожидаемых

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

реакций с карбоксильными группами в водном полимере. Это приводит к возникновению сети связанных этиленаминовых функций во всей полимерной системе с перекрестными связями. Соединения как с карбодиимидными, так и азиридиновыми функциями являются однако мутагенными.

Чтобы сильнее использовать упомянутое выше явление, был проведен поиск других возможностей получения такой сети в полимерной системе с перекрестными связями. Из литературы известно, что алкоксисилановые соединения после гидролиза вступают в реакцию конденсации друг с другом. Поэтому были изготовлены соединения, содержащие как карбодиимидные функции, так и алкоксисилановые функции. При применении этих соединений в качестве сшивающих агентов в водной дисперсии, эмульсии или растворе полимера, содержащего карбоксильные группы, карбодиимидные функции реагируют с карбоксильными группами этого полимера, тогда как алкоксисилановые группы после гидролиза реагируют друг с другом. Таким образом возникает сеть связей Si-O-Si по всему полимеру с перекрестными связями и сильно увеличивается способность формировать перекрестные связи по сравнению с поликарбодиимидными сшивающими агентами. Однако важным преимуществом соединений, содержащих как карбодиимидные функции, так и алкоксисилановые функции, является то, что эти соединения не являются мутагенными.

Таким образом, остается все же нужда в разработке высокоэффективных, низкотоксичных, низко мутагенных или вообще не мутагенных, диспергируемых в воде сшивающих агентов, пригодных для сшивания в водных дисперсиях, эмульсиях и растворах полимеров, содержащих карбоксильные группы, следующих типов: полимерные эмульсии, полученные полимеризацией эмульсии, в особенности из сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, стирола, хлорвинила, хлорвинилидена, винилацетата. Кислотные сомономеры, такие, как акриловая кислота и метакриловая кислота, также должны рассматриваться. Продукты полимеризации суспензий, водные растворы полимеров и дисперсии предварительно образованных полимеров (в особенности конденсационных полимеров в воде). Явно предпочтительными являются водные полиуретаны и водные полиэфиры.

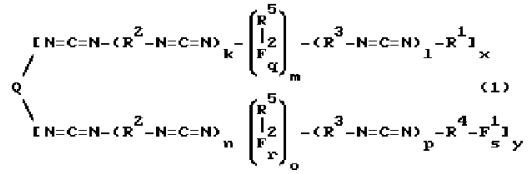
Чтобы достичь этой цели был разработан новый тип многофункционального продукта, диспергируемого в воде.

Описание изобретения

По данному изобретению предлагается композиция, являющаяся олигомерным материалом, содержащим карбодиимидные функциональности, и реагирующую функциональную группу, которая отличается от карбодиимидной функциональной группы.

Композиция является олигомерным материалом и следует иметь в виду, что в таких материалах количество каждого компонента является средней величиной.

Сшивающий олигомерный материал по данному изобретению имеют общую формулу (1):



(1)

в которой

R^1 представляет собой одновалентную органическую группу, которая не является реакционноспособной по отношению к карбоимидным функциональным группам или группам F^1 и F^2 и является фенилом, октилом, N-(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)метилен-О - пропилкарбаматом, (1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен(полиэтокси/полипропокси)-мочевино й;

R^2 представляет собой двухвалентную органическую группу, которая не является реакционноспособной по отношению к карбоимидным функциональным группам или группам F^1 и F^2 и является метилен-(1,3,3-триметил-5-циклогексиленом, смесью 2,4-толилена и 2,6-толилена или 4,4-дициклогексиленметиленом;

R^3 представляет собой двухвалентную органическую группу, включающую гидрофильные сегменты, которая не является реакционноспособной по отношению к карбоимидным функциональным группам или группам F^1 и F^2 и является N,N'-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)метилен] -О,О'-(2-полиэтоксиэтилпропилен) дикарбаматом, N, N'-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен) метилен]-О, О'-(2-полиэтоксиэтилен)-дикарбаматом, N,N-ди-[(4,4-дициклогексилен-метилен] -О, О'-(2-полиэтоксиэтилпропилен) дикарбаматом, N,N'-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-мет илен] -О,О'-[2-натрий сульфонат-полиэтоксиэтил)-пропилен]-дикарбаматом, N, N'-ди-толилен-О, О'-[2-(натрий-сульфонат-полиэтоксиэтил)пропилен]-дикарбаматом,

R^4-F^1 представляет собой органическую группу, содержащую реакционноспособную функциональную группу или циклическую систему, отличную от карбоимидной функциональной группы и является (1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(N-пропиленимино) амидом, 1-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен) -3,3-ди -(3-триметоксисилилпропил)-мочевиной, N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-(2-этиленимино этил)карбаматом, N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен) -О-глицидилкарбаматом, N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен) -О-(N-циклогексил-3-азетидинил)-карбаматом, N-(4,4'-дициклогексилен-метилен)-О-(2-этилениминоэтил)карбаматом, N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-(2-этил-3-этилен-2-метилокс азолидин)-карбаматом, (1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(4,4- диметилоксазолидино)амидом,

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-4-(этил-4-метилен-оксазолин)карбаматом,
(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(N-тиазолидино)-амидом,
(1-метилен-1,3,3-триметил-5--циклогексилен)-О-оллилкарбаматом,
N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-(2,2-метилэтилимино)карбаматом, 1-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-3-(3-триэтоксисилил- пропил)мочевиной, смесью 2,4 и 2,6 (20:80) толилен-(N--пропиленимино)-амидом;

R^5-F^2 представляет органический радикал, пригодный в качестве места разветвления между карбоимидным олигомером и группой F^2 и является 1,1'-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)метилен]
-3-(3-триметокси-силилпропил)-3,3'-этилмочевиной;

Q представляет собой остаток органической группы, выступающей в качестве функциональной группы для разветвления, и является N,N',N''-три[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)метилен]
-О,О',О''-триметиленпропанкарбаматом или является группой - R^1 или R^4-F^1;

n имеет среднее значение от 0 до 6;

k = 0;

o имеет значения 0-1;

p имеет среднее значение от 0 до 1,0;

r = 1;

s = 1,0 - 2,0;

x = 0;

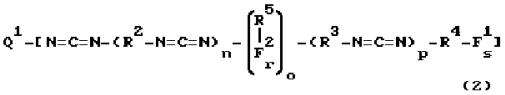
q = 1;

l = 0;

y - число, по меньшей мере равное единице, причем (x+y) соответствует валентности группы Q.

В материале общей формулы (1) R^2-N=C=N; R^3-N=C=N и R^5-F^2 присутствуют как блоки групп одинакового типа или в произвольном расположении отдельных групп или как смесь того и другого.

Группа Q является одновалентной группой $R^4F_s^1$ и композиция имеет общую формулу (2):



(2)

где Q^1= Q= R^4-F_s^1; а R^2, R^3, R^4, R^5-F_r^2, R^4-F_r^1, n, o, p, r и s имеют вышеуказанные значения, или группа Q является R^4-F_s^1, величина О равна нулю, и материал имеет общую формулу (3)

F_s^1-R^4-N=C=N-(R^2-N=C=N)$_n$-(R^3-N=C=N)$_p$-$R^4F_s^1$ (3)

где F_s^1-R^4, R^2, R^3, n, p, s имеют вышеуказанные значения, или Q является группой R^1, величина О равна нулю, и материал имеет общую формулу (4)

R^1-N=C=N-(R^2-N=C=N)$_n$-(R^3-N=C=N)$_p$-R^4-F_s^1 (4)

где R^1, R^2, R^3, R^4-F_s^1, n, p, s имеют вышеуказанные значения.

В материале количество групп гидрофильных составляет по крайней мере 2 мас.%.

Изобретение также относится к способу получения сшивающего олигомерного материала.

Взаимодействие проводят между соответствующим диизоцианатом возможно вместе с моноизоцианатом, гидрофильным диолом или диамином при температуре 80-160°С в присутствии катализатора - фосфоленоксида, необязательно в среде инертного растворителя до тех пор, пока содержание изоцианатных групп не достигнет 20 -1 мас. %, затем охлаждают реакционную смесь, содержащую оставшиеся изоцианатные группы, и подвергают взаимодействию со стехиометрическим количеством амина, который может быть 2-метил- азиридином,
ди-(3-метоксисилилпропил)-амином,
тиазолидином,
1-амино-3-(триэтоксисилил)пропаном,
ди-(3-триметоксисилилпропил)амином,
4,4-диметилоксазолидином или спиртом, который может быть аллиловым спиртом,
глицидолом,
1-(2-гидроксиэтил)-этиленамином,
N-циклогексил-3-гидрокси-азетидином,
2-этил-3-гидроксиэтил-2-метилоксазолидином, 4-этил-4- гидроксиметилоксазолином, метилэтилкетоноксимом или смесью указанного амина и диамина, который может быть
N-/3-триметоксисилил/-1,2-диамино-пропаном.

На первом этапе процесса диизоцианаты, возможно вместе с моноизоцианатами, гидрофильными диолами или диаминами и, в случае потребности в разветвленных поликарбодиимидах, полиизоцианаты или аддукты, содержащие изоцианатные группы, или предшественники таких аддуктов, нагревают вместе в присутствии катализатора для формирования функциональных групп карбодиимида с выделением углекислого газа, тогда как соединения с активным водородом включены в олигомерную систему. В качестве катализатора для этой реакции могут использоваться фосфоленоксиды. Удобным катализатором является 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксид. Температура реакции может меняться в пределах 60-180°С. Нагрев продолжают, пока в реакционной среде не получают нужное весовое содержание в процентах NCO. Конечная величина NCO вес.% определяет длину цепочки олигомера. После охлаждения вводят добавочную реагирующую функциональную группу посредством реакции остальных групп NCO с продуктом, содержащим по меньшей мере один реагирующий протон и добавочную реагирующую функциональную группу, или с продуктом, который содержит реагирующую функциональную группу, содержащую реагирующий протон. Реагирующий протон предпочтительно присутствует в гидрокси- или аминогруппе. Реакция между остаточными NCO-группами и продуктом, содержащим реагирующий протон и добавочную реагирующую функциональную группу, проводится при температуре, которая ниже температуры, используемой для образования карбодиимидных групп. Если реагирующий протон присутствует в гидроксильной группе, то используется в общем случае температура реакции по

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

меньшей мере 30°С и предпочтительными являются температуры до 100 °С, например 80°С. Если реагирующий протон находится в аминогруппе, реакцию можно проводить при примерно комнатной температуре, например 15- 30°С.

Если используют моноизоцианат, он образует продукт, содержащий группу R^1, например, композиции по общим формулам (1) - (4). Моноизоцианат может быть любым моноизоцианатом, свободным от функциональных групп, которые могут реагировать с карбодиимидными функциональными группами и другими реагирующими функциональными группами, присутствующими в продукте, и такие моноизоцианаты могут быть, например, бутилизоцианатом, октилизоцианатом и фенилизоцианатом.

Альтернативно моноизоцианат может быть получен в ходе предварительного этапа реакцией диизоцианата с соединением, имеющим реагирующий атом водорода, таким, как амин или в особенности алканоль. Диизоцианат может, но не обязательно, быть тем же диизоцианатом, который подлежит использованию для образования карбодиимидных функциональных групп, тогда как соединение, содержащее один реагирующий протон предпочтительно содержит не более десяти атомов углерода и в особенности не более шести атомов углерода, например метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол, гексанол и т.п. Реакция соединения, содержащего изоцианат, с соединением, содержащим реагирующий протон, либо в предварительном этапе по желанию или на окончательном этапе может проводиться в присутствии катализатора, который в общем случае является металло-карбоксильной солью кислоты, например оловянной, такой, как октоат олова или додеканоат дибутил-олова. Если реагирующий протон находится в аминогруппе, катализатор в общем случае не используется.

Диизоцианаты, используемые по процессу изобретения, могут быть насыщенными алифатическими диизоцианатами, циклоалифатическими диизоцианатами, или ароматическими диизоцианатами, в частности содержащими не более 20 атомов углерода, в особенности до 15 атомов углерода. Примерами подходящего диизоцианата могут служить 2,4-толуол-диизоцианат, 2,6-толуол-диизоцианат, и их смеси, дициклогексилметан-4,4'-диизоцианат, 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексилизоцианат и 1,6-диизоцианатогексан.

Гидрофильный диол или диамин дает гидрофильные сегменты в составе композиции по данному изобретению, и гидрофильные сегменты, в общем случае имеющие поли(оксиэтиленовые) цепочки, могут быть в главной цепочке диола или диамина, или в боковой цепочке диола или диамина. Как замечено выше, соединение может содержать поли(оксиалкеновую) боковую цепочку, содержащую кислотный остаток, например соль сульфоновой кислоты.

Соединение, содержащее реагирующий протон, может быть реагирующей кольцевой системой при условии, что кольцо содержит активный протон, например в 2-метилазиридине, 4,4-диметил-оксазолидине, тиазолидине и т.п. Реагирующий протон может присутствовать в амино- или гидроксилсоединении, которое связано с реагирующей функциональной группой или реагирующей кольцевой системой желательно через алкил, циклоалкил или арил группу, например, как в 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимине, глицидоле, N-циклогексил-3-гидроксиазетидине, 2-этил-3-гидроксиэтил-2-метил- оксазолидине, 4-этил-4-гидроксиметилоксазолине, аллиловом спирте, оксимном метилэтилкетоне, 1-амино-3-(триэтоксисилил)-пропане, 1-амино-3-(триметоксисилил)-пропане. Кроме того, возможно, что реагирующий протон присутствует в гидроксильном соединении или аминосоединении, которое при желании связано через алкил-, циклоалкил- или ариловую группу с более, чем одной реагирующей функциональной группой. Примером этого может служить ди(3-триметоксисилилпропил)-амин. Также соединения с двумя или больше реагирующими протонами могут добавляться во втором этапе способа, чтобы ввести группу R^5-F^2 в соединение. Примером этого может служить N-(3-триметоксисилилпропил)-1,2-диаминэтан.

Во втором этапе реакции можно ввести R^1 посредством реакции части остаточных изоцианатных функций с продуктом, содержащим по меньшей мере один реагирующий протон, таким, как гидроксильное соединение или амин. Примерами могут быть метанол, пропанол, бутанол, дибутиламин, диметиламиноэтанол, полиалкоксиамин.

Реакция между остаточными изоцианатными функциями и гидроксильными соединениями могут проводиться с катализатором, например карбоксильной металлической солью, например, олова, такими, как октоат олова или додеканоат дибутилолова.

В зависимости от присутствия и пропорций в смеси реакции упомянутых выше компонентов получают соединения формулы (1), (2), (3) или (4) или может быть смесь продуктов.

Весь процесс реакций проводится в инертных условиях ввиду высокой активности части компонентов и высокой температуры реакции на первом этапе способа. Поэтому предпочтительна инертная атмосфера, так, например, азот, гелий или аргон.

Способ по изобретению может проводиться с растворителем или системой растворителей, или без них. Также возможно проведение способа на первом этапе без растворителя и добавить растворители после образования карбодиимида. Этот растворитель или система растворителей не должны быть реагирующими с карбодиимидными функциями или другими реагирующими функциональными группами. Если растворитель или система растворителей уже использовались в первом этапе процесса, то они должны иметь достаточно высокую точку или диапазон кипения, вследствие высокой температуры реакции, например выше 120°С. Если

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

растворитель добавляют после образования карбодиимида, точка или диапазон кипения может быть ниже. Соединения по данному изобретению прежде всего нужны для использования в водных полимерных системах и поэтому предпочитают, чтобы растворитель или система растворителей были бы смешиваемыми или по меньшей мере частично смешиваемыми с водой. Примерами подходящих растворителей являются: метилацетат, этилацетат, N-метилпирролидон, диметилформамид, метоксипропилацетат, этоксипропилацетат, метоксибутилацетат, этоксибутилацетат, дигликольдиметилэфир, дигликольдиэтилэфир, метилгликольацетат, этилгликольацетат, бутилгликольацетат, ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, пропиленкарбонат и родственные растворители.

Композиции по данному изобретению, которые содержат карбодиимидные функциональности, гидрофильные сегменты и реагирующие функциональные группы и/или кольцевые реагирующие системы, могут использоваться в качестве низкотемпературно выдерживаемых сшивающих агентов для систем, содержащих карбоксильные группы, таких, как водные дисперсии, эмульсии, растворы полимеров, содержащие карбоксильные группы, включая полиуретаны, полиакрилаты и полиметакрилаты.

Комбинация карбодиимидов и одной или более типов реагирующих функциональных групп в соединении по формуле (1), (2), (3) и (4) создают увеличенную способность формирования перекрестных связей по сравнению с поликарбодиимидными сшивающими агентами. Как карбодиимидные функции, так и реагирующие функциональные группы способствуют формированию перекрестных связей, как описано выше.

В соединении по изобретению наличие гидрофильных сегментов и полярных гетероатомов в реагирующих функциональных группах увеличивает диспергируемость систем с водой или полимерными дисперсиями, эмульсиями или растворами. Если используют в качестве сшивающих агентов соединения по формулам (1), (2), (3) и (4), реагирующие функциональные группы должны быть способными реагировать с функциональными группами полимерной системы или друг с другом, прежде чем основная часть гидролизуется. Однако в большом количестве случаев функциональная группа реагирует с водой до образования перекрестных связей. Примерами таких функциональных групп являются нитрилы, диалкилацетали, дитиоалкилацетали, алкоксисиланы и алкилалкоксисиланы. Удобными реагирующими функциональными группами являются азиридиновые или эпоксидные кольца, или алкоксисилановые или алкил-алкоксисилановые функции. Присутствие азиридинов в качестве реагирующих кольцевых систем дает в комбинации с карбодиимидными функциональностями улучшенный эффект при использовании для формирования перекрестных связей в водных полимерных системах, содержащих карбоксильные группы. Как уже указывалось, это вызывается образованием сети этилено-аминных функциональных групп с помощью сшитых систем и тем, что при сравнимом молекулярном весе присутствуют более реагирующие функциональные группы. Продукты, содержащие алкоксисиланы предпочтительны вследствие их низкой токсичности и отсутствия мутагенного действия. Продукты с химическим составом по формулам (1), (2), (3) или (4) с алкоксисилановыми функциями для формирования перекрестных связей даже лучше продуктов, содержащих азиридины. При применении олигомера в качестве сшивающего агента карбодиимиды реагируют с карбоксильными группами водных полимеров, тогда как алкоксисилановые функции той же молекулы сначала гидролизуются, после чего в реакции конденсации образовавшихся силанолей создают связи типа Si-O-Si с соседними молекулами.

Процедура применения сшивающего агента по изобретению очень проста. Олигомерные соединения по формулам (1), (2), (3) и (4) с функциональными группами-азиридинами, эпоксидами, азетидинами или алкоксисиланами, используемыми для сшивания, хорошо диспергируются в воде или дисперсиях, эмульсиях или растворах полимеров, содержащих карбоксильные группы.

Концентрация композиции по изобретению при использовании в качестве сшивающего агента некритична. Подходящие концентрации от 0,5 по 30%, предпочтительно 2-15 вес.%.

В большинстве случаев, особенно в продуктах с низким молекулярным весом, сшивающие агенты замешиваются вручную в воде или полимерных дисперсиях, эмульсиях, растворах без использования вспомогательных поверхностно-активных веществ. Однако присутствие поверхностно-активных веществ или растворителей для эмульгирования других добавок проблем не вызывает, при условии что нет помех действию функциональных групп, присутствующих в композиции.

Многие добавочные компоненты могут также присутствовать на этапе формирования перекрестных связей, например наполнители, красители, пигменты, силиконы и т.п. Эти добавочные компоненты могут использоваться в комбинации с композициями по изобретению, когда нет или мало взаимных помех формированию перекрестных связей, или, если есть взаимодействие, то оно способствует оптимальному результату использования. Композиции по изобретению могут также использоваться для реализации перекрестных связей в полимерах в растворах в неводных растворителях, содержащих карбоксильные группы, и в таких системах сшивание обычно проходит быстрее, чем в водных системах.

Растворы, дисперсии или эмульсии полимеров, включающих композиции данного изобретения в качестве сшивающих агентов, могут быть выполнены в виде пленки посредством заливки жидкого полимера на подложку с последующим испарением жидкого растворителя или жидкости суспензии, в то время как в полимере формируются перекрестные связи. Таким

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

образом, покрытия могут наноситься на такие подложки, как кожу и искусственную кожу.

Сшивающие агенты по изобретению могут использоваться в качестве клеев, герметизирующих составов, типографской краски и для покрытий. Кроме того, полимеры с перекрестными связями могут использоваться на следующих поверхностях: металлов (особенно, стали и алюминия), дерева, пластмасс (особенно полиэтилена, полипропилена, полиэфира), картона и уже упоминавшейся кожи.

В составах, наносимых на поверхности, кроме сшивающих агентов по изобретению и дисперсии полимера, или эмульсии, или раствора, также без проблем могут быть другие компоненты, такие как связующие, красители, пигменты или силиконы. Условие одно - чтобы они не влияли на формирование перекрестных связей или, если влияли, то в сторону оптимального результата.

Различные аспекты данного изобретения иллюстрируются последующими примерами. Во всех примерах, где приготовлялись олигомерные соединения по формулам (1), (2), (3) и (4), над реакционной смесью пропускали газообразный азот. Эти примеры являются лишь иллюстрацией изобретения, но не ограничивают его относительно формулы изобретения.

Пример 1

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1 представляет N-(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен-O-пропилкарбамат, R^2 представляет 1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен, R^4-F^1 представляет (1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-(N-пропиленимино)-амид, n=2, p=0, s= 1.

В атмосфере азота 21,0 г (0,35 моля) 1-пропанола добавляли в течение 6-8 часов при размешивании к 77,7 г (0,35 моля) 3-изоцианатметил-3,5,5-триметилциклогексил изоцианата (продаваемого фирмой Huls под названием "изофоронедиизоцианат" и далее обозначаемого "IPDI") и 0,01 г октоата олова при 20-25°C. После оставления смеси на ночь добавили 233,1 (1,05 моля) IPDI 2,4 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксид а (продается фирмой Merck) и 122,4 г диэтиленгликольдиметилэфира и нагревали смесь при размешивании до 150°C. Размешивание и нагревание при 150°C продолжали, пока содержание изоцианата не стало 3,6-4% в смеси реакции. Смесь реакции была охлаждена до 20°C. После повторного определения содержания изоцианата было добавлено эквивалентное количество 2-метил-азиридина при помешивании и к реакционной смеси добавили до содержания твердого вещества 50% путем добавления диэтилгликольдиметилэфира. Смесь размешивали еще 15 минут при комнатной температуре.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с 2-метилазиридином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$. Готовый продукт представляет собой полимерную композицию формулы (4) со средней молекулярной массой 930; средней функциональностью 3 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 азиридиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов равно 50% и вязкость равна 300 сПз при 25°C.

Концентрацию карбодиимида определяли по методу, описанному J.E. Zarembo и M. M. Waits (Microchem.J. 591 (1962), и она составила 1,50 meq/г (93% от теоретического значения, равного 1,61 meq/г).

Пример 2

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 представляет 1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен, R^4-F^1 представляет (1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-(N- пропиленимино)-амид, n=2, p=0, s=1.

Смесь 222 г (1 моль) IPDI и 2,4 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфонол-1-оксида в 189 г метоксипропилацетата нагревали при размешивании до 150°C. Размешивание и нагревание продолжалось при 150°C, пока не было получено содержание изоцианата 5,5-6% в смеси реакции. Смесь была охлаждена до 20°C. После повторного определения содержания изоцианата добавляли эквивалентное количество 2-метилазиридина при размешивании и наконец добавляли твердое вещество до содержания 50% путем добавления дополнительного метоксипропилацетата. Смесь размешивалась еще 15 минут при комнатной температуре.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с 2-метилазиридином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт представляет собой полимерную композицию формулы (4) со средней молекулярной массой 870; средней функциональностью 3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 азиридиновые группы на молекулу. Количество твердых продуктов равно 50% и вязкость равна 400 сПз при 25°C.

Концентрация карбодиимида составляла 1,62 meq/г (94% от теоретического значения равного 1,72 meq/г).

Пример 3

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 представляет 1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен, R^4-F^1 представляет (1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-(N- пропиленимино)-амид, n=2, p=0, s=1.

Повторили процедуру примера 2 за исключением того, что не использовали растворитель и реакция при 150 °C продолжалась до остаточного содержания изоцианата 12-13% по весу.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с 2-метилазиридином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт представляет собой полимерную композицию формулы (3) со средней молекулярной массой 820; средней функциональностью 2,7 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 азиридиновых групп на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 100% и

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

вязкость равна 1600 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,50 meq/г (91% от теоретического значения, равного 1,65 meq/г).

Пример 4

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 представляет 1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен, R^4-F^1 представляет (1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-3,3-ди(3- триметоксисилилпропил)мочевину, n=2, p=0, s=2.

Была повторена процедура примера 2 за тем исключением, что вместо пропиленимина использовалось эквивалентное количество ди-(3-триметоксисилилпропил)-амина (продается фирмой Юнион Карбайд Корпорейшн под маркой "Силан У-9492").

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с ди-(3-триметоксисилилпропил) амином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт представляет собой полимерную композицию формулы (3) со средней молекулярной массой 1440; средней функциональностью 3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 4 триметоксисилановые группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 100% и вязкость равна 1600 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,96 meq/г (92% от теоретического значения, равного 1,04 meq/г).

Пример 5

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1, R^2 имеют значения, как в примере 1, R^3 представляет N,N'-ди[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)метилен-О, O'-(2-полиэтоксиэтилпропилен)дикарбамат, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-О-(2-этиленимино-этил)- карбамат, n=0,94, p=0,17, s=1.

В атмосфере азота 21,3 г (0,355 моля) 1-пропанола добавляли в течение 6-8 часов к 78,7 г (0,355 моля) 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексилизоцианата (продается фирмой Huls под названием "Изофорондиизоцианат", далее называемый "IPDI") и 0,01 г октоата олова при 20-25°С при размешивании. После оставления на ночь добавили 196,3 г (0,884 моля) IPDI, 74,1 г (0,063 моля) 2- (гидроксиметил)- 2-[(оксиэтилированного)-гидроксиметил]-бутан-1-ола с молекулярным весом примерно 1180 и продаваемого фирмой Т.Гольдшмидт АГ под торговой маркой "Тегомер D3403" (далее называемого "Тегомер D3403") и 2,4 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида (продается фирмой Merck) и смесь была нагрета при размешивании до 150°С. Размешивание при подогреве при 150°С продолжали, пока содержание изоцианата не достигло 6,5-7 вес.% смеси реакции. Затем добавили 333 г метоксипропилацетата и смесь охладили до 80°С. После проверки содержания изоцианата добавили эквивалентное количество 1-(2-гидрокси- этил)-этиленамина, затем добавили 0,075г додеканоата дибутилолова и смесь отрегулировали до содержания 50% твердых веществ посредством добавления дополнительного количества метоксипропилацетата. После перемешивания в течение часа при 80 °С смесь охладили. Анализ посредством джи-эл-си показал остаточное содержание 1-(2-гидроксиэтил)-этиленамина менее 50 частей на миллион. В инфракрасной части спектра наблюдался малый остаточный сигнал изоцианата, который исчез через 7 дней. Результаты испытаний способности формирования перекрестных связей представлены в примерах 37 и 39, а результаты испытания на реакцию представлены в примере 8.

ИК-спектр полимерной пленки показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт представляет собой полимерную композицию формулы (4) со средней молекулярной массой 920; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 азиридиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов равно 50% и вязкость равна 300 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,99 meq/г (91% от теоретического значения, равного 1,09 meq/г).

Пример 6

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1, R^2, R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-О-(2- этилениминоэтил)-карбамат, n=0,94, p=0,17, s=1.

Процесс примера 5 был повторен за исключением того, что вместо метоксипропилацетата использовался диэтиленгликольдиметилэфир. Был получен сравнимый продукт в смысле реактивности и устойчивости.

ИК-спектр полимерной пленки показал наличие N=C=N- сигнала при 2110-2080 см $^{-1}$. Готовый продукт представляет собой полимерную композицию формулы (4) со средней молекулярной массой 920; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 азиридиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов равно 50% и вязкость равна 280 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,01 meq/г (93% от теоретического значения, равного 1,09 meq/г).

Пример 7

Получение олигомера согласно общей формуле (4) с карбодиимидными группами и гидрофильными сегментами, но без дополнительных реакционноспособных групп или системы колец. В этом соединении R^1, R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-О-(диметиламиноэтил)-карбамат, n=0,94, p=0,17.

Этот сравнимый продукт был приготовлен, как сравнительный материал, при испытаниях продуктов примеров 5, 10, 11, 12, 18, 19, 29, 30, 31, 35 и 36.

Процедура была подобна процедуре примера 5 за исключением того, что вместо диметилэтаноламина использовался

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

1-(2-гидроксиэтил)этиленамин. Результаты испытаний формирующих перекрестные связи свойств представлены в примерах 37, 38, 40 и 41, а испытание реагирующей способности - в примере 8.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с диметилэтаноламином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт представляет собой полимерную композицию формулы (3) со средней молекулярной массой 920; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу. Количество твердых продуктов равно 50% и вязкость равна 350 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,01 meq/г (93% от теоретического значения, равного 1,09 meq/г).

Пример 8

Оценивалась способность к реакциям продуктов примеров 5 и 7.

Способности к реакциям продуктов примеров 5 и 7 и азиридинового сшивающего агента, продаваемого фирмой ICI Resins B.V., под названием CX-100, сравнивались в реакции продуктов с группой карбоновой кислоты в уксусной кислоте.

Продукты примеров 5 и 7 и CX-100 (50 г) смешивали при 21°С с 70% раствором уксусной кислоты в воде (5 г) или с водой (5 г). Через 3 минуты замеряли температуру смесей и уменьшение карбодиимидной функциональности методами инфракрасной спектроскопии. Результаты приведены в таблице 1.

Результаты таблицы 1 показывают, что присутствие карбодиимидных функциональностей и азиридиновых функций в одном и том же продукте (пример 5) дает улучшенный эффект в смысле способности к реакции, на что указывает:

- после добавления уксусной кислоты получается более высокое увеличение температуры, когда в молекуле присутствуют обе функциональности, по сравнению с продуктами с только одним типом функциональности или по сравнению со смесью азиридинового сшивающего агента (CX-100) и поликарбоимидного сшивающего агента (пример 7);

уменьшение в карбодиимидной функциональности происходит быстрее в присутствии обеих функциональностей в одной молекуле по сравнению с продуктами с только одним типом функциональности или по сравнению со смесью азиридинового сшивающего агента и поликарбодиимидного сшивающего агента.

Пример 9

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1 и R^2 имеют значения, как в примере 1, R^3 представляет N,N'-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен] -O, O'-(2-полиэтоксиэтилен)-дикарбамат, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-O-глицидил-карбамат, n= 0,94, p=0,17, s=1.

В атмосфере азота 21,3 г (0,355 моля) 1-пропанола добавляли в течение 6-8 часов к 78,7 г (0,355 моля) IPDI и 0,01 г октоата олова при 20-25°С при размешивании. После оставления на ночь добавили 240,1 г (1,082 моля) IPDI, 72 г (0,048 моля) поли(оксиэтилен) гликоля со средним молекулярным весом (вычтенным из числа OH) примерно 1500 и продаваемого фирмой Хехст под названием PEG-1500S, и 2,4 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида, смесь нагрели при размешивании до 150 °С. Размешивание с подогревом при 150 °С продолжалось до достижения содержания изоцианата 4,5-5 вес.% от веса смеси реакции. Затем добавили 376 г метоксипропилацетата и смесь была охлаждена до 80°С. После повторной проверки количества изоцианата добавили 0,95 от эквивалентного количества 1-(2-гидроэтил)-этиленамина, затем 0,075 г додеканоата дибутилолова и смесь отрегулировали на содержание 50% твердого вещества добавлением дополнительного метоксипропилацетата. После размешивания в течение 1 часа при 80°С смесь охладили. Анализ по джи-эл-си показал остаточное количество 1-(2-гидроксиэтил)- этиленимина менее 50 частей на миллион, в инфракрасном спектре наблюдался малый сигнал остаточного изоцианата, который исчез в течение 7 дней.

ИК-спектр полимерной пленки, кроме того, показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт представляет собой полимерную композицию формулы (4) со средней молекулярной массой 1100; средней функциональностью 2,9 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 азиридиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 600 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,22 meq/г (92% от теоретического значения, равного 1,32 meq/г).

Пример 10

Этот пример иллюстрирует приготовление продукта по общей формуле (4), в котором реагирующая функциональная группа является эпоксидным кольцом.

Была повторена процедура примера 5 с тем исключением, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина было введено эквивалентное количество глицидола. Результаты испытания на формирование перекрестных связей представлены в примере 37.

Пример 11.

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1, R^2, R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-(N-пропиленимино)-амид, n=0,94, p=0,17, s=1.

Была повторена процедура примера 5 за тем исключением, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина было введено эквивалентное количество 2-метилазиридина и реакция с 2-метилазиридином проводилась при 25-30 °С. Добавление додеканоата олова было при этом не нужно.

Результаты испытаний на свойства формирования перекрестных связей приведены в примере 37.

ИК-спектр полимерной пленки показал

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с 2-метилазиридином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (4) со средней молекулярной массой 890; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 азиридиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 300 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,00 meq/г (89% от теоретического значения, равного 1,12 meq/г).

Пример 12

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1, R^2, R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен) -O-(N-циклогексил-3-азетидинил)-карбамат, n=0,94, p=0,17, s=1.

Была повторена процедура примера 5 за исключением того, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина было введено эквивалентное количество N-циклогексил-3-гидроксиазетидина. Результаты испытаний по формированию перекрестных связей представлены в примере 37.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с N-циклогексил-3-оксиазетидином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (4) со средней молекулярной массой 990; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 азетидиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 300 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,93 meq/г (92% от теоретического значения, равного 1,01 meq/г).

Пример 13

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1 имеет значение, как в примере 1, R^2 представляет (4,4-дициклогексиленметилен), R^3 представляет N, N'-ди[(4,4'-дициклогексиленметилен)-O, O'-(2-полиэтоксиэтилпропилен) -дикарбамат, R^4-F^1 представляет N-(4,4'-дициклогексиленметилен)-O-(2-этилен иминоэтил)карбамат, n=0,94, p=0,17, s=1.

Была повторена процедура примера 5 за исключением того, что после реакции 1-пропанола с IPDI 233,7 г (0,892 моля) дициклогексилметан-4,4'-диизоцианата было заменено на IPDI, тогда как количество "Тегомера D3403" было 74,1 г (0,063 моля).

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с 1-(2-оксиэтил)-этиленимином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (4) со средней молекулярной массой 1150; средней функциональностью 2,4 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 азиридиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 700 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,95 meq/г (91% от теоретического значения, равного 1,04 meq/г).

Пример 14

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1, R^2, R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен) -O-(2-этил-3-этилен-2-метилоксазолидин)-карбамат, n= 0,94, p=0,17, s=1.

Была повторена процедура примера 5 за исключением того, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина было проведено эквивалентное количество 2-этил-3-гидроксиэтил-2-метилоксазолидина.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с 2-этил-3-оксиэтил-2- метилоксазолидином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N- сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (4) со средней молекулярной массой 990; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 оксазолидиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 400 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,94 meq/г (93% от теоретического значения, равного 1,01 meq/г).

Пример 15

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1, R^2, R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет (1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-(4,4- диметилоксазолидино)-амид, n=0,94, p=0,17, s=1.

Была повторена процедура примера 5 за исключением того, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина было введено эквивалентное количество 4,4-диметилоксазолидина и его введение производилось при 25-30°С без добавления додеканоата олова в качестве катализатора.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с 4,4-диметилоксазолидином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (4) со средней молекулярной массой 940; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 оксазолидиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 300 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,96 meq/г (91% от теоретического значения, равного 1,06 meq/г).

Пример 16

Получение олигомера согласно общей

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

формуле (4), в которой R^1, R^2, R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен) -О-этил-4-метилен- оксазолин)-карбамат, n= 0,94, p= 0,17, s=1.

Была повторена процедура примера 5, но вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина вводилось эквивалентное количество 4-этил-4-гидроксиметилоксазолина.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с 4-этилоксазолином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (4) со средней молекулярной массой 950; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 оксазолиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 350 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,94 meq/г (89% от теоретического значения, равного 1,05 meq/г).

Пример 17

Получение олигомера согласно общей формуле (4), в которой R^1, R^2, R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет (1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-(N-тиазолидино)-амид, n=0,94, p=0,17, s=1.

Была повторена процедура примера 5 за исключением того, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина вводилось эквивалентное количество тиазолидина и это производилось при 25-30°С без добавления додеканоата олова в качестве катализатора.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с тиазолидином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (4) со средней молекулярной массой 920; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 1 тиазолидиновая группа на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 360 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,00 meq/г (92% от теоретического значения, равного 1,09 meq/г).

Пример 18

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2, R^3 и R^4-F^1 имеют значения, как в примере 5, n=1,48, p=0,28, s=1.

Смесь из 222 г (1 моль) IPDI, 81,4 г (0,069 моля) "Тегомер D3404", 1,8 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида в 260 г метоксипропилацетата нагревалась до 150°С при размешивании. Размешивание при подогреве продолжалось, пока не было достигнуто содержание изоцианата 3,5-4 вес.% от веса смеси реакции, и смесь охладили до 80°С. После проверки содержания изоцианата добавили 95% эквимолярного количества 1-(2-гидроксиэтил)- этиленимина, затем 0,075 г додеканоата дибутилолова и смесь была отрегулирована на содержание 50% твердого вещества добавлением метоксипропилацетата. После размешивания в течение 1 часа при 80°С смесь охладили. Анализ по джи-эл-си показал остаточное количество 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина менее 50 частей на миллион. В инфракрасном спектре наблюдался малый остаточный сигнал от изоцианата, который исчез в течение 7 дней. Результаты испытаний на формирование перекрестных связей представлены в примере 37.

ИК-спектр полимерной пленки, кроме того, показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1440; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 азиридиновые группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 360 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,04 meq/г (90% от теоретического значения, равного 1,15 meq/г).

Пример 19

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2, R^3 и R^4-F^1 имеют значения, как в примере 5, n=5,00, p=0,56, s=1.

Процедура была подобной описанной в примере 18 за тем исключением, что формирование карбодиимида продолжалось, пока количество изоцианата не достигло 1,8-2,2 вес. % от веса смеси реакции. Результаты испытания на формирование перекрестных связей представлены в примере 37.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с 1-(2-оксиэтил)-этиленимином.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 2350; средней функциональностью 6,8 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 азиридиновые группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 320 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,32 meq/г (91% от теоретического значения, равного 1,45 meq/г).

Пример 20

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 имеет значение, как в примере 1, n=1,48, p= 0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 18 за исключением того, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина вводилось эквивалентное количество 2-метилазиридина, причем это производилось при 25-30°С без добавления додеканоата олова в качестве катализатора.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с 2-метилазиридином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110- 2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

молекулярной массой 1380; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 азиридиновые группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 350 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,14 meq/г (95% от теоретического значения, равного 1,20 meq/г).

Пример 21

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен) -О-аллилкарбамат, n=1,48, p=0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 18 с тем исключением, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)этиленимина вводилось эквивалентное количество аллилового спирта.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с аллиловым спиртом. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1380; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 аллильные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 350 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,10 meq/г (92% от теоретического значения, равного 1,20 meq/г).

Пример 22

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен) -О-(2,2-метил-этил-имино)- карбамат, n=1,48, p=0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 18 за исключением того, что 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимин был заменен эквивалентным количеством оксима метилэтилкетона. Добавление последнего проводилось при 20°С, после чего перемешивание продолжалось еще один час при температуре 55-60°С.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с метилэтилкетоноксимом. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1420; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 кетоксимные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 320 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,06 meq/г (91% от теоретического значения, равного 1,16 meq/г).

Пример 23

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, R^4-F^1 представляет 1-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен) -3-(3-триэтоксисилилпропил) -мочевина, n=1,48, p=0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 18 с тем исключением, что вместо 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина вводилось эквивалентное количество 1-амино-3-(триэтоксисилил)-пропан (продается фирмой Юнион Карбайд Корп. Под маркой Силан А-1100). Реакция с последним проводилась без катализатора при 25- 30°С.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с 1-амино-3-(триэтоксисилил)- пропаном. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1530; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 триэтоксисилильные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 500 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,97 meq/г (90% от теоретического значения, равного 1,08 meq/г).

Пример 24

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, и R^4-F^1 представляет 1-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-циклогексилен) -3-(3- триметоксисилилпропил)-мочевина, n=1,48, p=0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 23 за исключением того, что вместо Силана А-1100 вводилось эквивалентное количество 1-амино-3- (триметоксисилил)-пропана (продаваемого фирмой Юнион Карбайд Корп., под маркой "Силан А-1110").

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с 1-амино-3-(триметоксисилил)- пропаном. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1500; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 триметоксисилильные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 350 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,02 meq/г (93% от теоретического значения, равного 1,10 meq/г).

Пример 25

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, и R^4-F^1 имеет значение, как в примере 4, n=1,48, p=0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 23 за исключением того, что вместо 1-амино-3-(триэтоксисилил)-пропана вводили эквивалентное количество ди-(3-триметоксисилилпропил)-амина (продается фирмой Юнион Карбайд Корп. под

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

маркой Силан У-9492).

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с ди-(3-триметоксисилилпропил)- амином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1820; со средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 4 триметоксисилильные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 250 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,84 meq/г (92% от теоретического значения, равного 0,91 meq/г).

Пример 26

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, и R^4-F^1 представляет 1:1 смесь групп, как в примере 4 и примере 24, n=1,48, p=0,28, s=1,5.

Процедура примера 23 была повторена за исключением того, что вместо полного количества Силана А-1100 вводили половину эквивалента Силана А-1100 и половину эквивалента Силана А-1110.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции со смесью 1-амино-3-(триметоксисилил)-пропана и 1-амино-3-(триэтоксисилил)-пропана. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1520; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 2 триметоксисилильные группы на молекулу, функциональностью 2 триэтоксисилильные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 250 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,97 meq/г (89% от теоретического значения, равного 1,09 meq/г).

Пример 27

Получение олигомера согласно общей формуле (2), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 5, и R^4-F^1 имеет значение, как в примере 23, Q= R^4-F_s^1, $(R^5\text{-}F^2)_0$ представляет 1,1'-ди[(1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-метилен] -3-(3-триметоксисилилпропил) -3,3'-этилмочевина, n=3,96, p=0,56, s= 1, o=1.

Была повторена процедура примера 18 за исключением того, что образование карбодиимида продолжалось до получения остаточного содержания изоцианата 5,5-6% от первоначального количества и что эквимолярное количество 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина было замещено половиной эквивалентного количества N-(3-триметоксисилилпропил)-1,2-диаминэтана (продукт фирмы Юнион Карбайд Корп. под маркой Силан А-1120), далее называемый просто "Силан А-1120"), плюс половина эквимолярного количества Силана А-1110 и добавление Силанов производилось без добавления катализатора (дибутилоктоата олова) при 25-30°С.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции со смесью 1-амино-3-(триметоксилил)-пропана и N-(3-триметоксисилилпропил)-1,2-диаминоэтана. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (2) со средней молекулярной массой 2100; средней функциональностью 3,1 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 концевые триметоксисилильные группы на молекулу, средней функциональностью 1 триметоксисилильная группа на молекулу в виде боковой цепи. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 2200 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,69 meq/г (93% от теоретического значения, равного 0,74 meq/г).

Пример 28

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^4-F^1 имеют значения, как в примере 5, R^3 представляет N,N'-ди[(1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-метилен] -O, O'-(2-натрийсульфонатполиэтоксиэтил)-пропиленд] дикарбамат, R^4-F^1 представляет N-(1-метилен-1,3,5-триметил-5-цикло-гексилен)-O-(2-этилениминоэтил)-карбамат, n=1,48, p=0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 18 за исключением того, что Тегомер D3403 был заменен эквимолярным количеством 2-гидроксиметил-2-/заканчивающийся сульфонатом натрия, оксиалкилированным [отношение EO/PO по весу 85/15]-гидроксиметилбутан-1-ола с молекулярным весом около 1340 и известным под товарным знаком Тегомер DS-3117 фирмы Т.Гольдшмидт АГ, далее называемым "Тегомер DS-3117".

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с 1-(2-оксиэтил)-этиленимином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1460; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 азиридиновые группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 320 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,01 meq/г (89% от теоретического значения, равного 1,13 meq/г).

Пример 29

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 28, и R^4-F^1 имеет значение, как в примере 24, n= 1,48, p=0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 24 за исключением того, что в этом случае Тегомер D3403 был заменен эквивалентным количеством Тегомера DS-3117.

Результаты испытаний формирующих

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

свойств по перекрестным связям представлены в примере 38.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с 1-амино-(3-триметоксисилил) -пропаном. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1520; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 триметоксисилильные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 250 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 1,03 meq/г (95% от теоретического значения, равного 1,09 meq/г).

Пример 30

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 28, и R^4-F^1 имеет значение, как в примере 25, n= 1,48, p=0,28, s=2.

Была повторена процедура примера 25 за тем исключением, что вместо Тегомера D3403 использовалось эквивалентное количество Тегомера DS-3117.

Результаты испытаний на формирование перекрестных связей продукта представлены в примерах 38, 40 и 41.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с ди-(3-триметоксисилилпропил)-амином. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1840; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 4 триметоксисилильные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 250 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,84 meq/г (93% от теоретического значения, равного 0,90 meq/г).

Пример 31

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 28, и R^4-F^1 имеет значение, как в примере 23, n= 1,48, p=0,28, s=1.

Была повторена процедура примера 23 за исключением того, что Тегомер D3403 был заменен эквивалентным количеством Тегомера DS-3117.

Результаты испытаний на формирование перекрестных связей представлены в примере 40.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ во время реакции с 1-амино-(3-триэтоксисилил)- пропаном. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1550; средней функциональностью 3,3 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 триэтоксисилильные группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 380 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,98 meq/г (92% от теоретического значения, равного 1,07 meq/г).

Пример 32

Получение олигомера согласно общей формуле (3), в которой R^2 представляет смесь 2:3 толилен и N,N-дитолилен-O,O'-этилендикарбамата, R^3 представляет N, N'-дитолилен-O, O'-(2-натрийсульфонатполиэтоксиэтил)пропилен]-дикарбамат, R^4-F^1 представляет толилен-(N-пропиленимино)-амид (толилен представляет 2,4/2,6 смесь 20:80), n=2,5, p=0,7, s=1.

18,6 г (0,3 моля) этенедиола добавляли при размешивании в течение часа к 174 г (1 моль) коммерческой смеси 2,4- и 2,6- толуола диизоцианата (продукт фирмы Эмерикэн Цианамид) в 293 г метоксипропилацетата, поддерживая температуру ниже 40°С. После размешивания в течение 15 минут добавили 118 г (0,1 моля) Тегомера D3403 и температуру повысили до 90°С. После 1,5 часа размешивания при 90 °С было добавлено 0,3 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида и началось выделение CO_2. Размешивая при подогреве при 90 °С, реакцию продолжали до достижения содержания изоцианата 2,8-3,2 вес.% от веса смеси реакции, добавили 146 г диметилформамида и смесь охладили до 20 °С. После повторной проверки содержания изоцианата добавили эквивалентное количество 2-метилазиридина. Размешивание производилось 15 минут. В инфракрасном спектре наблюдался слабый сигнал остаточного изоцианата, который исчез в течение 7 дней.

Кроме того, ИК-спектр полимерной пленки показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (3) со средней молекулярной массой 1580; средней функциональностью 2 карбодиимида на молекулу; функциональностью 2 азиридиновые группы на молекулу. Количество твердых продуктов составляет 40% и вязкость равна 380 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,47 meq/г (92% от теоретического значения, равного 0,51 meq/г).

Пример 33

Получение олигомера согласно общей формуле (1), в которой R^2, R^3 и R^4-F^1 имеют значения, как в примере 5, Q= N,N',N''-три-(1,3,5-триметил-5-циклогексилен)-метилен] -O,O',O''- триметиленпропанкарбамат, n=0, p=0,16, s=1, o= 0, x=0, y=3.

Смесь из 13,4 г (0,1 моля) триметилолпропана, 144,3 г (0,65 моля) IPDI и 59 г (0,05 моля) Тегомера D3403 в 300 г метоксипропилацетата нагревали при размешивании при 90°С в течение одного часа. 1,2 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида было добавлено и температура повышена до 150°С. Размешивание с подогревом при этой температуре продолжалось до

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

достижения содержания количества изоцианата 2,0-2,2% в смеси реакции. Смесь затем охлаждали до 80°С. После повторной проверки содержания изоцианата добавили 95% эквивалентного количества 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина, затем 0,075 г дибутилдодеканоата олова и смесь регулировалась на 30% содержания твердых веществ добавлением дополнительного количества метоксипропилацетата. После размешивания в течение одного часа при 80 °С смесь охлаждали. Анализ посредством джи-эл-си показал остаточное содержание 1-(2-гидроксиэтил)-этиленимина менее 50 миллионных частей. В инфракрасном спектре наблюдался малый сигнал остаточного изоцианата, который исчез в течение 7 дней.

Кроме того, ИК-спектр полимерной пленки показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (1) со средней молекулярной массой 2000; средней функциональностью 3 карбодиимида на молекулу; средней функциональностью 3 азиридиновые группы на молекулу, средняя степень разветвления 1. Количество твердых продуктов составляет 30% и вязкость равна 500 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,41 meq/г (91% от теоретического значения, равного 0,45 meq/г).

Пример 34

Получение олигомера согласно общей формуле (1), в которой R^2 и R^3 имеют значения, как в примере 9, R^4-F^1 имеет значение, как в примере 26, Q имеет значение, как в примере 33, R^5-F^2 представляет 1,1'-ди-[(1,3,5-триметил-5-циклогексилен) метилен] -3-(3-триметоксисилилпропил)-3,3'-этилмочевина, n= 1,76, p=0,55, s=1, o=1, y=3.

Смесь из 4 г (0,03 моля) триметилолпропана, 122,1 г (0,55 моля) IPDI и 66,7 г (0,05 моля) Тегомера D-3117 в 157 г метоксипропилацетата нагревали при размешивании до температуры 90°С. Размешивание продолжалось в течение 1 часа и температура была повышена до 150 °С. Добавили 1,2 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида и подогрев при 150 °С продолжался до достижения количества изоцианата 3,6 вес.% от смеси реакции. Смесь охладили до 20°С. После повторной проверки количества изоцианата добавили половину молярного эквивалента Силана А-1120 плюс половину эквивалентного количества Силана А-1110. Смесь реакции была доведена до содержания твердого вещества 30% добавлением добавочного количества метоксипропилацетата. Размешивание продолжалось в течение получаса.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции со смесью 1-амино-3-(триметоксисилил)-пропана и N-(3-триметоксисилилпропил)-1,2-диаминоэтана. Кроме того, ИК-спектр показал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$.

Готовый продукт является полимерной композицией формулы (1) со средней молекулярной массой 3400; средней функциональностью 6 карбодиимидов на молекулу; средней функциональностью 2,2 концевых триметоксисилильных групп на молекулу, средней функциональностью 1 триметоксисилильная группа на молекулу в виде боковой цепи. Количество твердого продукта составляет 30% и вязкость равна 1200 сПз при 25°С.

Концентрация карбодиимида составляла 0,49 meq/г (92% от теоретического значения, равного 0,53 meq/г).

Пример 35

Получение олигомера без карбодиимидных групп, а с триметоксисилановыми группами в качестве концевых групп. Этот продукт получают для сравнения с испытываемыми продуктами примера 30 и 31 в примере 40 и он имеет сравнимую триметоксисилановую группу, как продукт примера 30. Продукт представляет 3:2 смесь N, N'-[1,1-ди(3-триметоксисилилпропил)-2-(1,3,5-5-циклогексен)- мочевина] -О, О'-(2-карбокси-2-метилпропилен)-карбамат и N,N'-[1,1-ди-(3-триметоксисилилпропил)-2-(1,3,5-5- циклогексен)-мочевина] -О, О'-пропиленполипропоксипропиленкарбамат.

Смесь из 199,8 г (0,9 моля) IPDI, 40,2 г (0,3 моля) диметилолпропионовой кислоты и 200 г (0,2 моля) полипропоксидиола со средним молекулярным весом 1000, имеющийся в продаже фирмой Воранол под названием PPG-1025, в 110 г метоксипропилацетата нагревалась при размешивании до температуры 100°С в течение двух часов. Смесь была охлаждена до 20°С и после определения количества изоцианата добавили эквивалентное количество Силана У-9492 при 20°С. Смесь была доведена до содержания твердого вещества 50% добавлением добавочного количества метоксипропилацетата. Размешивание смеси продолжалось 30 минут.

Полученный продукт имеет тот же средний молекулярный вес, что и продукт по примеру 30 и также ту же концентрацию триметоксисилана. Результаты испытаний в части формирования перекрестных связей представлены в примере 40.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции с ди-(3-триметоксисилилпропил) -амином. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 600 сПз.

Пример 36

Получение олигомера без карбодиимидных групп, а с триметоксисилановыми группами в качестве концевых групп. Этот продукт получают для сравнения с испытываемыми продуктами примера 30 и 31 в примере 40 и он имеет сравнимую триэтоксисилановую группу, как продукт Примера 30. Продукт представляет 3:2 смесь N, N'-[1,1-ди-(3-триэтоксисилилпропил)-2-(1,3,5-5-циклогексен)-мочевина] -О,О'-(2-карбокси-2-метилпропилен)-карбамат и N,N'-[1,1-ди-(3-триэтоксисилилпропил)-2-(1,3,5-5-циклогексен)-мочевина] -О, О'-пропиленполипропоксипропиленкарбамат.

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

Была повторена процедура примера 35 за тем исключением, что Силан У-9492 был заменен эквивалентным количеством Силана А-1100.

Полученный продукт имеет тот же средний молекулярный вес, что и продукт примера 31, и также ту же концентрацию триэтоксисилана. Результаты испытаний этого продукта представлены в примере 40.

ИК-спектр полимерной пленки показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ во время реакции со смесью 1-амино-3-(триметоксисилил)-пропана. Количество твердых продуктов составляет 50% и вязкость равна 700 сПз.

Пример 37

Этот пример касается оценки свойств формирования перекрестных связей продуктов примеров 5, 7, 10, 11, 12, 18 и 19 в дисперсии полиуретана.

Продукты указанных примеров были разведены в равном объеме воды. Дисперсии получались размешиванием вручную полиуретановой водной дисперсии, содержащей полиуретан, производимой фирмой Штах Холланд Б. В. под маркой RU-4385 (далее называемой "RU-4385") в различных концентрациях. Приготовлялись пленки толщиной 200 мкм и 600 мкм и выдерживались при комнатной температуре. Определялись механические свойства, точки плавления и процент набухания в этаноле этих пленок. В сравнительных испытаниях использовались азиридиновый формирователь перекрестных связей CX-100 (ICI Resins) и также поликарбодиимидный формирователь перекрестных связей Байдерм Фикс PCL (фирмы Байер) и Usar XL 25 SE (фирма Юнион Карбайд Корп.).

Полученные результаты отражены в таблице 2, где все цифры являются средними для двух экспериментов.

Эти результаты показывают, что продукты, формирующие перекрестные связи, состоящие из химической композиции карбодиимидных функциональностей, гидрофильных сегментов и реагирующих функциональных групп влияют на формирование перекрестных связей пленок из RU-4385 относительно стандартных поликарбодиимидных формирователей перекрестных связей, что выражается в том, что:

- при эквивалентных количествах функций, формирующих перекрестные связи, получают увеличенную деформацию пленки;
- при эквивалентных количествах этих функций происходит меньшее поглощение этанола;
- при эквивалентных количествах этих функций наблюдается повышение точки плавления.

Пример 38

Этот пример касается оценки свойств формирователя перекрестных связей продуктов примеров 7, 29 и 30 в полиуретановой дисперсии.

Продукты примеров 7, 29 и 30 разводились в равном объеме воды. Дисперсии перемешивались вручную с водным продуктом RU-4385 различной концентрации, содержащим водные карбоксильные группы. Приготовлялись пленки толщиной 200 мкм и 600 мкм и выдерживались при комнатной температуре. Определялись механические свойства, точки плавления и процент набухания в этаноле выдержанных пленок. Результаты приведены в таблице 3, где все цифры являются средними из двух экспериментов.

Результаты показывают, что наличие как карбодиимидных, так и триметоксилилильных функциональных групп в одной и той же молекуле (продукты по примерам 29 и 30) вызывает увеличение сшивающего эффекта в пленках RU-4385 по отношению к поликарбодиимидным сшивающим агентам (продукт по примеру 7), что подтверждается следующим:

- при сравнимых концентрациях карбодиимида получено увеличенное растяжение пленок;
- пленки RU - 4385, содержащие продукты по примерам 29 и 30, не имеют точки плавления, но становятся коричневыми и ломкими при температурах выше 220°C.

Пример 39

Этот пример касается оценки свойств формирователя перекрестных связей продукта примера 5 в эмульсиях полиакрилата/полиметакрилата.

Продукт примера 5 был разведен в равном объеме воды. Дисперсия размешивалась вручную либо в RA-38, либо в Ri-193 (водный полиакрилат) полиметакрилатовых эмульсиях, содержащих карбоксильные группы, продаваемых фирмой Штахл Холланд Б.В. Были приготовлены пленки толщиной 200 и 600 мкм, высушены и выдержаны при комнатной температуре. Определялись механические свойства, точки плавления и процентное набухание пленок в этаноле, азиридиновый формирователь перекрестных связей CX-100 испытывался для целей сравнения. Полученные результаты сведены в таблицу 4.

Результаты в таблице 4 показывают, что формирователь перекрестных связей примера 5 может с успехом применяться в эмульсиях акрилата, хотя он несколько менее эффективен, чем азиридиновый формирователь перекрестных связей CX-100. Получается увеличенное удлинение, более высокая точка плавления и лучшее сопротивление действию растворителей, чем у стандартных акрилатовых дисперсий.

Пример 40

Этот пример иллюстрирует оценку свойств формирователей перекрестных связей продуктов примеров 7, 30, 31, 35 и 36.

В этом примере олигомеры с конечными алкоксисилановыми функциями без карбодиимидных функций сравнивались с олигомерами, имеющими как карбодиимидные, так и алкоксисилановые функции.

Продукты примеров 7, 30, 31, 35 и 36 разводились в равных объемах воды. Дисперсии размешивались вручную с полиуретановой дисперсией RU-4385, содержащей карбоксильные группы, в нескольких концентрациях. Приготовлялись пленки толщиной 200 мкм, сушились и выдерживались при комнатной температуре.

Измерялось процентное набухание в этаноле выдержанной пленки. Результаты сведены в таблицу 5.

Результаты таблицы 5 показывают, что олигомеры с конечными алкоксисилановыми без карбодиимидных функций не могут

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

формировать перекрестные связи в полиуретане, содержащем карбоксильные группы. Это следует из того факта, что пленка из полиуретана, содержащая продукт без карбодиимидных функций (продукт из примера 35 или 36) в спирте поглощает столько спирта, что становится желеобразной и практически не имеет прочности. Однако если в этой пленке используется продукт, содержащий как карбодиимидные, так и алкоксисилановые функции, эта пленка лишь слегка набухает.

Пример 41

Этот пример иллюстрирует оценку свойств формирователя перекрестных связей продуктов примеров 7 и 30 в полиметакрилатовой дисперсии.

Продукты примеров 7 и 30 были разведены в равном объеме воды. Дисперсии размешивались вручную в карбоксильных группах (продаваемых фирмой Штахл Холланд Б. В.). Были приготовлены пленки толщиной 200 и 600 мкм, высушены и выдержаны при комнатной температуре. Измерялись механические свойства, точки плавления и процентное набухание в этаноле выдержанных пленок. Для сравнения испытывался также азиридиновый сшивающий агент CX-100. Результаты приведены в таблице 6.

Результаты показывают, что присутствие карбодиимидных функций и триметоксисилиловых функций в одной и той же молекуле (продукт из примера 30), в то время как используется сравнимая суммарная концентрация карбодиимидных групп, дает увеличение сшивающих способностей в пленках из Ri-193 по отношению к поликарбодиимидным сшивающим агентом. Это следует из того, что:

- при сравнимых концентрациях карбодиимидных функций получается большее напряжение при растяжении пленок;
- при эквивалентных количествах карбодиимидных функциональных групп получен пониженный захват этанола.

Эта увеличенная активность в образовании перекрестных связей может быть объяснена формированием сети связей типа Si-O-Si по всей полимерной системе с перекрестными связями.

Пример 42

Этот пример иллюстрирует получение олигомера, соответствующего формуле (4), в которой R^1 является фенилом, R^2 и R^3 такие, как в примере 5, R^4-F_s^1 является (1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(N-пропиленимино)-амидом, n=2, p=0,1, s=1.

В атмосфере азота смесь, состоящую из 36,3 г (0,3 моля) фенилизоцианата (доступного от Aldrich), 213,1 г IPDI (0,96 моля) и 35,4 г (0,03 моля) Тегомера D-3403 и 2,4 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида в 244 г метоксипропилацетата нагревали до 150°C при перемешивании. Нагревание и перемешивание продолжали до тех пор, пока количество NCO не составило 2,6-2,7. Реакционную смесь охлаждали до 20°C. После повторного контроля количества NCO добавляли эквивалентное количество 2-метилазиридина при перемешивании и путем добавления дополнительного количества метоксипропилацетата достигали содержания твердого вещества в реакционной смеси 50%. Смесь перемешивали в течение дополнительных 15 минут при комнатной температуре. Инфракрасный спектр полимера показал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ в процессе реакции с 2-метилазиридином. Инфракрасный спектр далее показывал наличие N= C=N сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$. Концентрация карбодиимида составляла 1,44 meq/г (92% от теоретического значения, равного 1,78 meq/г).

Конечный продукт был олигомером со средним молекулярным весом 870; средней функциональностью равной 3,1 карбодиимидных функциональных групп на молекулу; функциональностью азиридина 1 на молекулу. Содержание твердых веществ было 50% и вязкость 450 сПз при 25°C.

Пример 43

Пример иллюстрирует получение олигомера в соответствии с формулой (4), в которой R^1 является октилом, R^2 и R^3 такие, как в примере 5, R^4-F_s^1 является (1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(N-пропиленимино)-амидом, n=2, p= 0,1, s=1.

Повторяли процедуру примера 42 за исключением того, что вместо 36,3 г (0,3 моля) фенилизоцианата использовали 47,1 г (0,3 моля) октилизоцианата (доступного от Aldrich), количество метоксипропилацетата составляло 255 г и образование карбодиимида продолжалось до тех пор, пока количество NCO не достигало 2,6-2,45.

ИК-спектр полимера показывал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 $см^{-1}$ в процессе реакции с 2-метилазиридином. ИК-спектр далее показывал наличие N= C= N сигнала при 2110-2080 $см^{-1}$. Концентрация карбодиимида составляла 1,59 meq/г (92,3% от теоретического значения, равного 1,71 meq/г).

Конечный продукт был олигомером со средним значением молекулярного веса 906; средней функциональностью 3,1 карбодиимидных функциональных групп на молекулу; функциональностью азиридина 1 на молекулу. Содержание твердых веществ составляло 50% и вязкость 400 сПз при 25°C.

Пример 44

Пример иллюстрирует получение олигомера в соответствии с 3:1 смеси соединений формулы (3) и (4), в которых R^1 является (1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен-(полиэтокси/полипропокси=18:3 с молекулярным весом 1170) - мочевиной, R^2 и R^3 такие, как в примере 5, R^4-F_s^1 является (1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(N-пропиленимино)-амидом, n=1,25, p=0,075, s=1.

В атмосфере азота 117 г (0,1 моля) - (полиэтокси/полипропокси=18:3 с молекулярным весом 1170)-амина (доступного от Huntsman как Jeffamine JM-1000) добавляли к 22,2 г IPDI в 300 г метоксипропилацетата, при этом температуру поддерживали ниже 15°C. После перемешивания в течение 30 минут добавляли 279,7 г IPDI (1,26 моля), 35,4 г (0,03 моля) Тегомера D3403 и 2,8 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида и смесь нагревали до 150°C при перемешивании. Нагревание и

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

перемешивание продолжали до тех пор, пока количество NCO не достигало 4,3-4,1. Реакционную смесь охлаждали до 20°C. После повторного контроля количества NCO добавляли эквивалентное количество 2-метилазиридина при перемешивании и путем добавления дополнительного количества метоксипропилацетата достигали содержания твердого вещества в реакционной смеси 50%. Смесь перемешивали еще 15 минут при комнатной температуре.

ИК-спектр полимера показывал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ в процессе реакции с 2-метилазиридином. ИК спектр далее показывал наличие N= C= N-сигнала при 2110-2080 см$^{-1}$. Концентрация карбодиимида составляла 0,96 meq/г (93% от теоретического количества равного 1,03 meq/г).

Конечный продукт был олигомером со средним значением молекулярного веса 1130; средней функциональностью, равной 2,325 карбодиимидных функциональных групп на молекулу; функциональностью азирина 1,75 на молекулу. Содержание твердых веществ 50% и вязкость 350 сПз при 25°C.

Пример 45

Пример иллюстрирует получение олигомера в соответствии с формулой (1), в которой R^1, R^2, R^3 такие, как в примере 9, R^4-F_s^1 такие, как в примере 26, Q такой, как в примере 33, $(R^5\text{-}F^2)_0$ является ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен]-3-(3-триметоксисилилпропил)-3,3'-этиленмочевиной,

$(n+k) \bullet (x+y) = 4,57$, $(o+m) \bullet (x+y) = 2,25$,

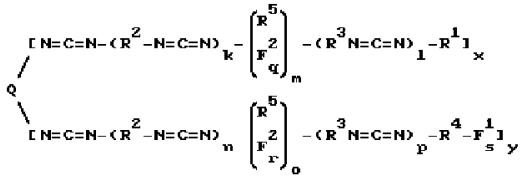
$(l+p) \bullet (x+y) = 0,57$, $s = 2$, $x+y = 3$.

В атмосфере азота смесь, состоящую из 2,68 г (0,02 моля) триметилолпропана, 71,04 г (0,32 моля) IPDI и 26,68 г (0,02 моля) Тегомера 3117 в 93 г метоксиэтиламин нагревали при перемешивании до 90°C. Перемешивание продолжали в течение часа и температуру повышали до 150°C. Добавляли 1 г 2,5-дигидро-3-метил-1-фенилфосфол-1-оксида и нагревание продолжали до тех пор, пока количество NCO не составило 4,0-4,2% мас. реакционной смеси. Смесь охлаждали до 20°C. После повторного контроля количества NCO добавляли 1/2 эквивалентного количества Силана А-1120 + 1/4 эквивалентного количества Силана У-9492 + 1/4 эквивалентного количества метоксиэтиламина. Реакционную смесь доводили до содержания твердых веществ 30% путем добавления N-метилпирролидона. Перемешивание продолжали в течение 30 мин.

ИК спектр полимерной пленки показывал исчезновение NCO-сигнала при 2240-2260 см $^{-1}$ в процессе реакции со смесью ди-(3-триметоксисилилпропил)-амина, N-(3-триметоксисилилпропил)-1,2-диаминоэтана и метоксиэтиламина. ИК спектр далее показывал наличие N=C=N-сигнала при 2110-2070 см$^{-1}$. Концентрация карбодиимида составляла 0,37 meq/г (90% от теоретического количества равного 0,41 meq/г). Конечный продукт был олигомером со средним значением молекулярного веса 3800; средней функциональностью 5,14 карбодиимидных функциональных групп на молекулу; средней функциональностью 2,25 триметоксисилильных групп на молекулу в виде боковой цепи, функциональностью 6 конечных триметоксисилильных групп на молекулу.

Формула изобретения:

1. Сшивающий олигомерный материал, включающий как карбодимидные функциональные группы, так и другие реакционноспособные функциональные группы и необязательно гидрофильные сегментные группы, в котором соединения имеют общую формулу 1



в которой R^1 представляет собой одновалентную органическую группу, которая не является реакционноспособной по отношению к карбодимидным функциональным группам или группам F^1 и F^2 и является фенилом, октилом, N-(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)метилен-O-пропилкарбаматом, (1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен(полиэтокси/полипропокси)-мочевиной;

R^2 представляет двухвалентную органическую группу, которая не является реакционноспособной по отношению к карбодимидным функциональным группам или группам F^1 и F^2 и является 1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексиленом, смесью 2,4-толилена и 2,6-толилена или 4,4'-дициклогексиленметиленом;

R^3 представляет собой двухвалентную органическую группу, включающую гидрофильные сегменты, которая не является реакционноспособной по отношению к карбодимидным функциональным группам или группам F^1 и F^2 и является N, N'-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен]-O,O'-(2-полиэтоксиэтилпропилен)-дикарбаматом, N,N'-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен]-O, O'-(2-полиэтоксиэтилен)-дикарбаматом, N,N'-ди-[(4,4-дициклогексилен)-метилен]-O, O'-(2-полиэтоксиэтилпропилен)дикарбаматом, N,N'-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-метилен]-O, O'-[2-(натрий сульфонатполиэтоксиэтил)-пропилен]-дикарбаматом, N,N'-ди-толилен-O,O'-[2-(натрий сульфонатполиэтоксиэтил)-пропилен]-дикарбаматом;

R^4-F^1 представляет собой органическую группу, содержащую реакционноспособную функциональную группу или циклическую систему, отличную от карбодимидной функциональной группы и является (1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(N-пропиленимино)-амидом, 1-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-3,3-ди-(3-триметоксисилилпропил)-мочевиной, N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-O-(2-этилениминоэтил)-карбаматом,

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-глицидил-карбаматом,
N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-(N-циклогексил-3-азетидинил)-карбаматом,
N-(4,4'-дициклогексилен-метилен)-О-(2-этилен иминоэтил)-карбаматом,
N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-(2-этил-3-этилен-2-метилоксазолидин)-карбаматом,
(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(4,4-диметилоксазолидино)-амидом,
N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-4-этил-4-метилен-оксазолин)-карбаматом,
(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-(N-тиазолидино)-амидом,
(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-аллилкарбаматом,
N-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-О-(2,2-метилэтилимино)-карбаматом,
1-(1-метилен-1,3,3-триметил-5-циклогексилен)-3-(3-триэтоксисилил-пропил)мочевиной,
смесью 2,4 и 2,6 (20:80) толилен-(N-пропиленимино)-амидом;

R^5-F^2 представляет органический радикал, пригодный в качестве места разветвления между карбодимидным олигомером и группой F^2 и является
1,1-ди-[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен)метилен]
-3-(3-триметокси-силилпропил)-3,3-этилмочевиной;

Q представляет собой остаток органической группы, выступающей в качестве функциональной группы для разветвления, и является
N,N',N''-три[(1,3,3-триметил-5-циклогексилен) метилен] --О,
О',О''-триметиленпропанкарбаматом или является группой - R^1 или R^4-F^1;

n имеет среднее значение от 0 до 6;

к = 0;

о имеет значения 0-1;

р имеет среднее значение от 0 до 1,0;

r = 1;

s = 1,0-2,0;

x = 0;

q = 1;

l = 0;

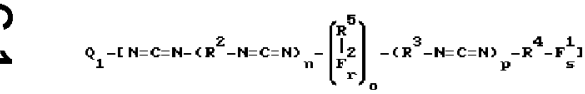
y - число, по меньшей мере, равное единице,

причем (x + y) соответствует валентности группы Q.

2. Материал по п.1, в котором количество групп гидрофильных сегментов составляет, по крайней мере, 2 мас.%.

3. Материал по п.1, в котором R^2-N=C=N, R^3-N=C=N и R^5F^2 присутствуют как блоки групп одинакового типа или в произвольном расположении отдельных групп, или как смесь того и другого.

4. Материал по п.1, в котором группа Q является одновалентной группой R $^4F^1_s$ и композиция имеет общую формулу 2



где Q_1= Q= $R^4F^1_s$, а R^2, R^3, R^4, R^5-F^2_r, R^4-F^2_r, n, o, p, r и s имеют вышеуказанные значения.

5. Материал по п.1, в котором группа Q является R $^4F^1_s$, величина о равна нулю, и материал имеет общую формулу 3

$F_s{}^1$-R^4-N=C=N-(R^2-N=C=N)$_n$-(R^3-N=C=N)$_p$ -$R^4F^1_s$,

где F^1-R^4, R^2, R^3, n, p, s имеют вышеуказанные значения.

6. Материал по п.1, в котором Q является группой R^1, величина о равна нулю, и материал имеет общую формулу 4

R^1-N=C=N-(R^2-N=C=N)$_n$-(R^3-N=C=N)$_p$-R^4-F^1_s,

где R^1, R^2, R^3, R^4-F^1_s, n, p, s имеют вышеуказанные значения.

7. Водная эмульсия, содержащая материал по любому из пп.1-6, в концентрации более 5%.

8. Полимерная композиция, представляющая собой водный раствор, дисперсию или эмульсию полимера, содержащего группы карбоновой кислоты, отличающаяся тем, что в качестве сшивающего агента она содержит от 0,5 до 30 мас.% материала по пп.1-6.

9. Полимерная композиция по п.8, отличающаяся тем, что содержит 2-15 мас.% сшивающего агента.

10. Способ сшивания полимера, содержащего группы карбоновой кислоты, отличающийся тем, что в качестве сшивающего агента используют эффективное количество материала по любому из пп.1-6.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что полимером является полиуретан, полиакрилат или полиметакрилат или их смесь.

12. Способ получения сшивающего олигомерного материала по пп.1-6, отличающийся тем, что проводят взаимодействие между соответствующими диизоцианатом возможно вместе с моноизоцианатом, гидрофильным диолом или диамином при 80-160°С в присутствии катализатора - фосфоленоксида, необязательно, в среде инертного растворителя до тех пор, пока содержание изоцианатных групп не достигнет 20-1 мас.% затем охлаждают реакционную смесь, содержащую оставшиеся изоцианатные группы, и подвергают взаимодействию со стехиометрическим количеством амина, который может быть 2-метил-азиридином, ди-(3-метоксисилилпропил)-амином, тиазолидином,
1-амино-3-(триэтоксисилил)пропаном,
ди-(3-триметоксисилилпропил)амином,
4,4-диметилоксазолидином или спиртом, который может быть аллиловым спиртом, глицидолом,
1-(2-гидроксиэтил)-этиленамином,
N-циклогексил-3-гидроксиазетидином,
2-этил-3-гидроксиэтил-2-метилоксазолидином, 4-этил-4-гидроксиметилоксазолином,
метилэтилкетоноксимом или смесью указанного амина и диамина, который может быть
N-/3-триметоксисилил/-1,2-диаминопропаном.

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

Таблица 1

Сшивающий агент (a)	Добавка (b)	Темп. Через 3 мин°С	Относительная концентрация карбодиимида через			
			5 мин	15 мин	30 мин	100 мин
5	H_2O	22	100	100	100	100
5	HAc	60	19	12	4	2
7	H_2O	22	100	100	100	100
7	HAc	32	30	16	7	2
CX-100	H_2O	21				
CX-100	HAc	28				
Пр.7+CX-100	H_2O	22	100	100	100	100
Пр.7+CX-100	HAc	40	28	16	7	2

Примечания к таблице 1:

(a) 5-Продукт примера 5.

7-Продукт примера 7.

CX-100 - азиридиновый формирователь перекрестных связей.

Пр.7 + CX-100 - смесь 7 и CX-100 в равных пропорциях по весу.

(b) HAc - 70% раствор уксусной кислоты в воде по весу.

(c) Уменьшение содержания карбодиимида сопровождается уменьшением абсорбционного сигнала, определяемого в инфракрасном спектре при 2124 $см^{-1}$. 100% соответствует сигналу с той же концентрацией продукта примера 5 или 7 в инертном растворителе метоксипропилацетате.

Таблица 2

Формиров.		Механические св-ва				Удлин.	Темп. Плавл.	Увел. веса
Вес.%	Тип	(МПа)		(d)		(%)	(°C)	(%)
(a)	(c)	M100	M200	M200	M400	(e)	(f)	(g)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
-	--	1,8	2,5	3,3	3,8	560	200	d
1	CX-100c	2,9	4,8	7,2	-	290	245	140
8	XL 25SE	2,7	3,7	4,9	6,9	450	230	260
6	Fix PCL	2,5	3,4	4,5	6,2	420	215	270
7	Пр. 7 с)	2,7	3,5	4,6	6,3	450	230	230
9	Пр. 5	4,2	6,2	-	-	300	245	110
6	Пр. 5 с)	3,8	5,5	8,1	12,9	340	240	180
3	Пр. 5	2,9	4,1	5,5	6,2	400	225	290
1,5	Пр. 5	2,4	3,4	4,3	5,1	500	215	540
6	Пр. 10 с)	3,0	4,4	6,3	9,1	450	235	270
6	Пр. 11 с)	3,1	4,6	6,2	8,5	510	235	200
6	Пр. 12 с)	3,7	5,4	7,9	12,7	360	235	170
6	Пр. 18 с)	4,0	6,2	9,3	-	280	240	166
6	Пр. 19 с)	4,3	7,2	11,6	-	350	240	117

Примечание к таблице 2
(a) как определено в таблице 1
(c) с) при использованном уровне, итоговая функциональность эквивалента концентрации карбонильных групп в дисперсии полиуретана RU-4385 (продукт ф-мы Штахл Холланд Б.В.
XL 25SE является карбодиимидным формирователем перекрестных связей "Юкар Экс Эл 25 Эс И", продукт фирмы Юнион Карбайд Корп.
Fix PCL является карбодиимидным формирователем перекрестных связей "Бейдер Фикс ПиСиЭл", продукт фирмы Байер.
(d) МПа - это мегапаскаль (10^6 Н/$м^2$). Механические свойства и удлинение измерялись на пленках, вытянутых при толщине 600 мкм на машине Инстрон 1025 Тенсайл Тестер. Величины при M100, M200, M300, M400 дают прочность на разрыве пленки при растяжении их соответственно на 100, 200, 300 и 400%.
Прочерки в графах таблицы: пленка разрывалась
(e) Удлинение - максимальное удлинение до разрыва пленки, измеряюсь на машине Инстрон 1026 Тенсайл Тестер.
(f) Т. плавл. - это точка плавления пленки, измеренная прибором Кофлер Блок Тайп ДиблК) Эм И.
(g) Увел веса - пропорциональное удлинение веса пленки, вытянутой на 200 мкм, которая после высушивания и выдерживания лежала в спирте, в течение 20 мин при 20°С; буква d в этой графе обозначает, что пленка растворяется.

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1

Таблица 3

Формиров.		Механические свойства				Удлин.	Темп. Плавл.	Увел. весса
Вес.%	Тип	(МПа)		(d)		(%)	(°C)	(%)
	(h)	M100	M200	M200	M400	(e)	(f) (i)	(g)
7	Пр. 7 c)	2,8	3,6	4,8	6,5	420	230	230
12	Пр. 29	5,2	7,8	12,7	19,3	350	b & b	161
10	Пр. 29 c)	4,7	6,9	10,5	16,0	500	b & b	176
6	Пр. 29	3,1	4,9	7,1	8,5	550	b & b	219
12	Пр. 30 c)	4,6	7,9	-	-	273	b & b	127
-	-	2,2	2,9	3,9	4,5	700	200	d

Примечание к таблице 3
(c), (d), (e), (f) и (g) - как они определены в примечании к таблице 2
(h) 7,29 и 30 - это продукты примеров 7, 29 и 30.
(i) b & b - пленка стала ломкой и коричневой между 220°C и 260°C, но не плавилась.

Таблица 4

Полимер	Формиров. перекрестков		Механические свойства (МПа)			Механические свойства (d)			Удлин. (%)	Темп. плавл/Темп. размягч. (°C)	Увел.вес (%) (g) (k)
	Вес.%	Тип (a)	M100	M200	M300	M400	M500	(c)	(f)	
RA-38	-	-	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21	>3000	168/95	у
-"-	6	Пр. 8	0,59	0,89	1,38	1,75	2,23	600	>260/185	97
-"-	1	CX-100	2,26	6,20	-	-	-	240	>260/220	60
Ri-193	-	-	0,28	0,31	0,36	0,42	0,46	1100	>260/220	у
-"-	6	Пр. 8	0,74	1,19	1,87	-	-	340	>260/260	41
-"-	1	CX-100	1,48	-	-	-	-	80	>260/260	20

Примечания к таблице
(a) - как определено в примечаниях к таблице 1.
(d), (e) и (g) - как определены в примечаниях к таблице 2.
(j) Т.пл.пл. и Т. размягч. согласно стандарту, точка плавления и точка размягчения определяются с помощью прибора Хайбридж Кофлер Системз Ранж Дибри-Ю-Эм III.
(k) - у обозначает, что пленка поглощает этанол и обращается в желеобразную массу.

Таблица 5

Формирователь		Увеличение веса, %	
Вес.%	Тип (a)	(g)	(h)
7	Пример 7	220	
10	Пример 31	204	
10	Пример 36	g	
20	Пример 36	g	
12	Пример 30	167	
12	Пример 35	g	
24	Пример 35	g	

Примечание к таблице 5
(a) - Примеры 7, 31, 36, 30 и 35 являются продуктами из примеров 7, 31, 36, 30 и 35, соответственно.
(g) и (h) определены в таблице 4.

Таблица 6

Формирователь		Механические свойства				Удлин.	Темп.	Увел.
Вес.%	Тип	(МПа)		(d)		%	плавл/Темп.	веся %
	(a)	M100	M200	M300	M400	(e)	размягч. (f)	(g)
-	--	0,5	0,7	1,1	1,5	740	>260/220	g
1c)	CX-100	1,7	--	--	--	180	>260/>260	27
4	Пр. 7	1,0	1,5	2,3	3,5	400	>260/>260	100
7c)	Пр. 7	1,5	2,5	3,6	--	335	>260/>260	88
4	Пр. 30	0,6	1,1	1,9	2,9	460	>260/>260	133
7	Пр. 30	1,2	1,9	2,9	--	360	>260/>260	84
12c)	Пр. 30	2,1	4,0	--	--	240	>260/>260	44

Примечание к таблице 6.
(a) - Примеры 7 и 30 обозначают продукты примеров 7 и 30.
(c) - При этих концентрациях карбодиимидная функциональность составляет 0,75 эквивалента концентрация карбоксильных групп в R;-193.
(d), (e), (f) и (g) - как они определены в примечании к таблице 2.

RU 2139852 C1

RU 2139852 C1