



(19) **UA** (11) **53 729** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 08G 18/10, 18/28**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2000020600, 03.02.2000

(24) Дата начала действия патента: 17.02.2003

(46) Дата публикации: 15.02.2003

(72) Изобретатель:

Савельев Юрий Васильевич, UA,  
Левченко Неонила Ивановна, UA,  
Греков Анатолий Петрович, UA,  
Веселов Виталий Яковлевич, UA

(73) Патентовладелец:

ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ НАН УКРАИНЫ, UA

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНОМЕРНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

(57) Реферат:

Изобретение касается синтеза высокомолекулярных соединения, в частности иономерных водорастворимых полиуретанов, которые получают из изоцианатов и которые могут найти применение в качестве полифункциональных материалов в разных отраслях народного хозяйства.

Сущность изобретения: иономерные водорастворимые полиуретаны получают путем взаимодействия полиэфиров и диизоцианатов с образованием форполимера и его продолжением соединениями, содержащими третичный атом азота с последующим приданием ионной формы полиуретану за счет солеобразования. Новым

является то, что в качестве соединений, содержащих третичный атом азота, используют 1,1-диметилгидразин или компонент жидкого ракетного топлива "Гептил" и добавляют их в форполимер из расчета 0,66-0,75 моль последних на 1 моль полиэфира. Технический результат: придание полиуретанам водорастворимости.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 2, 15.02.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

У А 5 3 7 2 9 C 2

У А 5 3 7 2 9 C 2



(19) **UA** <sup>(11)</sup> **53 729** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 08G 18/10, 18/28**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2000020600, 03.02.2000

(24) Effective date for property rights: 17.02.2003

(46) Publication date: 15.02.2003

(72) Inventor:

Saveliev Yurii Vasyliovych, UA,  
Levchenko Neonila Ivanivna, UA,  
Hrekov Anatolii Petrovych, UA,  
Veselov Vitalii Yakovych, UA

(73) Proprietor:

INSTITUTE OF CHEMISTRY OF  
HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS OF NAS OF  
UKRAINE, UA

(54) **A PROCESS FOR PREPARATION OF IONOMER WATER-SOLUBLE POLYURETHANES**

(57) Abstract:

The invention concerns the synthesis of high-molecular compounds, particularly of ionomer water-soluble polyurethanes, being prepared from isocyanates which can be used as polyfunctional materials in different fields of national economy.

Entity of the invention: ionomer water-soluble polyurethanes are prepared by an interaction of polyethers and diisocyanates with a formation of prepolymer and extension thereof by compounds containing a tertiary atom of nitrogen giving subsequently an ionic form to polyurethane due to salification. Novelty

consists in that 1.1-dimethyl hydrazine or liquid propellant "Heptyle" component are used as compounds containing a tertiary atom of nitrogen adding them to prepolymer at the rate of 0.66-0.75 mole per 1 mole of polyether. A technical result: providing water-solubility to polyurethanes.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 2, 15.02.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 5 3 7 2 9 C 2

U A 5 3 7 2 9 C 2



(19) **UA** (11) **53 729** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 08G 18/10, 18/28**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
2000020600, 03.02.2000

(24) Дата набуття чинності: 17.02.2003

(46) Публікація відомостей про видачу патенту  
(деклараційного патенту): 15.02.2003

(72) Винахідник(и):  
Савельєв Юрій Васильович, UA,  
Левченко Неоніла Іванівна, UA,  
Греков Анатолій Петрович, UA,  
Веселов Віталій Якович, UA

(73) Власник(и):  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, UA

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ІОНОМЕРНИХ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

(57) Реферат:

Винахід стосується синтезу високомолекулярних сполук, а саме іономерних водорозчинних поліуретанів, що їх одержують з ізоціанатів і які можуть знайти застосування як поліфункціональні матеріали в різних галузях народного господарства.

Суть винаходу: іономерні водорозчинні поліуретани одержують шляхом взаємодії полієфірів та діізоціанатів з утворенням

форполімеру та його подовження сполуками, що вміщують третинний атом азоту з подальшим наданням іонної форми поліуретану за рахунок солеутворення. Новим є те, що як сполуки, що вміщують третинний атом азоту, застосовують 1,1-диметилгідразин або компонент рідкого ракетного палива "Гептил" та додають їх до форполімеру із розрахунку 0,66-0,75 моль останніх на 1 моль полієфіру. Технічний результат: надання поліуретанам водорозчинності.

У А 5 3 7 2 9 C 2

У А 5 3 7 2 9 C 2

## Опис винаходу

Винахід стосується синтезу високомолекулярних сполук, а саме іономерних водорозчинних поліуретанів, що їх одержують з ізоціанатів і які можуть знайти застосування як поліфункціональні матеріали в різних галузях народного господарства.

Іономерні поліуретани можливо отримати за рахунок введення в макроланцюг різних полярних груп:  $>N^+<$ ,  $>P^+<$ ,  $>S^+<$ . Відомий спосіб отримання іономерних поліуретанів за реакціями лінійного олігоефірдаола з надлишком діізоціанату з подальшою взаємодією макродіізоціанату, що отриманий з біфункціональними сполуками, що мають солеві групи, або групи, що здатні до солеутворення. В більшості випадків сполуками, що мають в своєму складі солеві групи є подовжувачі макроланцюгу. Останніми є біфункціональні сполуки з активним атомом водню - продукти поєднання двох молей окису етилену або окису пропилену до моноалкіламіну - N-метилдіетаноламін, N-бутилдіетаноламін, N-олеїлдіетаноламін, N-діоксетиланілін, N,N-діоксетілтолуїдін, алкілдіізопропаноламін, арілдіізопропаноламін, діоксетілпіперазін. Іона форма надається поліуретану за допомогою кислоти [1, 2, 3]. Такі поліуретани здатні утворювати водні дисперсії та полімерні плівки з них.

Також відомий спосіб одержання іономерних поліуретанів, що мають іоногенну групування в побічному ланцюзі взаємодією полігідроксильної сполуки, діізоціанату та подовжувача макроланцюга, що вміщує третинний атом азоту с подальшим диспергуванням в водних розчинах органічної або неорганічної кислот [4].

Найбільш близьким до способу, що заявляється, за складом є спосіб одержання іоногенних поліуретанів, за яким взаємодією простих або складних поліефірів з аліфатичними, ароматичними або арілаліфатичними діізоціанатами при співвідношенні  $NCO : OH = 1.25 : 2$  отримують форполімер, який подовжують діалкіламіноалкіленгідразином при температурі 5 - 30°C в середовищі органічного розчинника. Вміст третинних аміних груп в останньому складає 0,2 - 1,0% мас. Потім продукт, що вміщує третинні аміногрупи в побічному ланцюгу, диспергують в водному 0,1 - 0,3н розчині органічної або неорганічної кислот [5]. Поліуретанові іономери отримують як водні дисперсії (від латексів до паст) та еластичні полімерні плівки з них. Суттєвим недоліком даного способу є неможливість значного розведення дисперсій водою аж до отримання розчину полімерів, при збереженні їх стабільності та можливості утворення тонких плівок з них.

Завданням, на розв'язання якого спрямовано винахід є створення іономерних поліуретанів, що є водорозчинними та утворюють з розбавлених розчинів тонкі полімерні плівки.

Для досягнення завдання за способом одержання іономерних водорозчинних поліуретанів шляхом взаємодії поліефірів та діізоціанатів з утворенням форполімеру та його подовження сполуками, що вміщують третинний атом азоту з подальшим наданням іонної форми поліуретану за рахунок солеутворення, як подовжувач макроланцюгу застосовують 1,1-діметилгідразин або компонент рідкого ракетного палива "Гептил" та додають їх до форполімеру із розрахунку: подовжувач макроланцюгу - форполімер =  $1 - 1,52 \div 1,33$ , тобто із розрахунку  $0,66 \div 0,75$  моль перших на 1 моль поліефіру.

Як поліефіри застосовують прості поліефіри: поліокситетраметиленгліколь ММ 1000.

Як діізоціанати застосовують аліфатичні діізоціанати: 1,6-гексаметилендіізоціанат.

Як солеутворюючий агент застосовують органічні (оцтову) та неорганічні (соляну, сірчану) кислоти.

Досягнення водорозчинності поліуретанів, що отримуються пояснюється вірогідно тим, що 1,1-диметилгідразин або компонент рідкого ракетного палива "Гептил" відіграють не тільки роль подовжувача макроланцюгу, а й ініціатору процесу уретаноутворення. Це дозволяє отримувати поліуретани при порушенні стехіометрії процесу, співвідношенні "форполімер-подовжувачі макроланцюгу (сполуки, що вміщують третинний атом азоту)" та приводе до утворення міжмолекулярних зв'язків, що відрізняються від таких для традиційних іономерних поліуретанів. Однак цей ефект відмічен лише у вузькому інтервалі співвідношення "форполімер-подовжувачі макроланцюгу", яке дорівнює  $1 - 1,52 \div 1,33$  ( $0,66 - 0,75$  моль перших на 1 моль поліефіру). Синтез поліуретанів при співвідношенні "форполімер-подовжувач макроланцюгу", що дорівнює 1,95 та 1,11 ( $0,5$  та  $0,9$  моль подовжувача макроланцюгу на 1 моль поліефіру, відповідно) дозволяє отримати поліуретани в водно-органічному розчині, які є плівкоутворюючими (фізико-механічні показники наведені у табл.) Але при розведенні водою цих розчинів полімер випадає в осад, тобто ці полімери не є водорозчинними.

Суть винаходу пояснюється такими прикладами.

Приклад 1.

125г ( $0,125$  моль) сухого олігоокситетраметиленгліколя з ММ 1000 та 42г ( $0,25$  моль) свіжедіетильованого 1,6-гексаметилендіізоціанату переміщують в атмосфері інертного газу 2 год при температурі ( $98 \pm 2$ )°C і охолоджують до температури ( $40 \pm 2$ )°C.

До охолодженого макродіізоціанату в середовищі інертного газу при перемішуванні по краплях додають 5,62г ( $0,094$  моль) 1,1-диметилгідразину, перемішують суміш при температурі 40° C на протязі 1 год., потім підвищують температуру до 80 - 90°C і переміщують 3 год., після чого охолоджують до ( $40 \pm 2$ )°C, розбавляють отриману в'язку масу 320 г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 9,5мл 36% HCL Переміщують до однорідності і повільно додають 80мл дистильованої води. Одержаний водно-органічний розчин перемішують 30хв. при кімнатній температурі. Плівки формують на поліетиленовій підкладці при кімнатній температурі та при 60°C до постійної ваги. Фізико-механічні показники поліуретанових плівок: відносне подовження E (%), міцність на розрив  $\sigma$  (МПа), наведені у таблиці.

Приклад 2.

До 83,5г ( $0,0625$  моль) макродіізоціанату одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 2,475г

(0,04125моль) "Гептилу", із розрахунку як несиметричний диметилгідразин, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год., потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до (40 ± 2)°C, розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 4,1мл 36% HCl, перемішують до однорідності і повільно додають 50 мл дистильованої води. Одержаний водно-органічний розчин перемішують 30хв. при кімнатній температурі. Плівки формують як описано в прикладі 1.

Приклад 3.

До 83,5г (0,0625моль) макродіізоціанату одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 2,475г (0,04125моль) 1,1-диметилгідразину, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год, потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до (40 ± 2)°C, розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 2,2мл конц. сірчаної кислоти в 10мл дистильованої води. Перемішують до однорідності і повільно додають 40мл дистильованої води. Одержаний прозорий водно-органічний розчин перемішують 30хв. при кімнатній температурі і обробляють як описано в прикладі 1.

Приклад 4.

До 83,5г (0,0625моль) макродіізоціанату, одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 2,475г (0,04125моль) 1,1-диметилгідразину, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год., потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до (40 ± 2)°C, розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 2,5мл оцтової кислоти в 5мл води. Перемішують до однорідності і повільно додають 45мл дистильованої води. Одержаний водно-органічний розчин перемішують 30хв. при кімнатній температурі. Плівки формують як описано в прикладі 1.

Приклад 5.

125г (0.125 моль) сухого олігоокситетраметиленгліколя з MM 1000 та 38,8г (0,231моль) свіжедистильованого 1,6-гексаметилдіізоціанату перемішують в атмосфері інертного газу 2 год при температурі (98 ± 2)°C і охолоджують до температури (40 ± 2)°C.

До охолодженого макродіізоціанату в середовищі інертного газу при перемішуванні по краплях додають 5,22г (0,087моль) "Гептилу", із розрахунку як несиметричний диметилгідразин, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год., потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до (40 ± 2)°C, розбавляють отриману в'язку масу 320г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 8,7мл 36% HCl, перемішують до однорідності і повільно додають 50мл дистильованої води, Одержаний водно-органічний розчин перемішують 30хв, при кімнатній температурі. Плівки формують як описано в прикладі 1.

Приклад 6.

До 83,5г (0,0625моль) макродіізоціанату, одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 1,91г (0,032моль) 1,1-диметилгідразину, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год., потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до (40 ± 2)°C, розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 3,2мл 36% HCl в 10мл дистильованої води. Перемішують до однорідності і повільно додають 50мл дистильованої води. Одержаний прозорий водно-органічний розчин перемішують 30хв, при кімнатній температурі і обробляють як описано в приклада 1. При додаванні води полімер випадає як осад.

Приклад 7.

До 83,5г (0,0625моль) макродіізоціанату, одержаного як описано в прикладі 1, додають по краплях 3,435г (0,057моль) 1,1-диметилгідразину, перемішують суміш при температурі 40°C на протязі 1 год., потім підвищують температуру до 80 - 90°C і перемішують 3 год, після чого охолоджують до (40 + 2)°C, розбавляють отриману в'язку масу 200г ацетону і повільно при інтенсивному перемішуванні додають 5,7мл 36% HCl в 10мл дистильованої води. Перемішують до однорідності і повільно додають 40мл дистильованої води. Одержаний прозорий водно-органічний розчин перемішують 30хв. при кімнатній температурі і обробляють як описано в прикладі 1. При додаванні води полімер випадає як осад.

Розчини поліуретанів, що отримані за прикладами 1 - 5 були розведені дистильованою водою до вмісту сухої речовини 0,1% мас. Стабільність розчинів перевірялась на протязі 12 місяців. Полімери не випадали як осад.

Товщина полімерних плівок, що отримані з розбавлених розчинів складає: ≤0,005мм (0,5%-й розчин), 0,075 ÷ 0,010мм (5%-й розчин), 0,015 ÷ 0,020мм(10%-й розчин).

Синтез іономерних поліуретанів на основі діалкіламіноалкіленгідразину, як у прототипі, при співвідношенні подовжувач макроланцюгу - форполімер = 1 - 1,52, як у способі, що заявляється, не дає можливості утворення дисперсій, а тим більше - водних розчинів.

Предмет винаходу може знайти широке застосування як поліфункціональні матеріали в різних галузях народного господарства: антитранспіранти у сільському господарстві, плівкоутворюючі покриття для різних просочуючих складів, адгезивів, клеїв, красок, для обробки паперу, текстилю і т. і.

Синтез іономерних поліуретанів, що є водорозчинний вирішує проблему утилізації такої небезпечної речовини як компонент рідкого ракетного палива "Гептил".

Джерела використання інформації.

1. Dieterich D., Reif H. Polyurethandispersionen durch Schmelzdispersionverfahren. - Angew. makrom. Chem., 1972, 26, №85, S. 85 - 106.

2. Dieterich D., Keberle W., Witt H. Polyurethanen-Ionomers, eine neue Klasse von Sequenz-polyurethanen.

- Angew. makrom. Chem., 1970, 20, №82, S. 53 - 90.  
 3. Патент Великобританії 10782026, опубл. 09.08.67.  
 4. Патент ФРН 1184946, 25 А 25/01, опубл. 26.10.65.  
 5. А. с. СССР 589736, С08G18/32 опубл. 01.06.76 (Прототип).

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Таблиця									
Склад та властивості полімерів									
№	Форполімер, мольне співвідношення		Подовжувач макроланцюга		Кватернізуючий агент	Стабільність розчинів ПУ при розведенні водою до 0,1% мас.		Фізико-механічні показники плівок, що отримані з нерозведених розчинів ПУ	
	ДІЦ	ПЕ	1,1-ДМГ, моль	Гептил, моль		Зразу ж	Через 12 місяців	σ, МПа	Е, %
П	2	1	0,66 (прототип)		HCL	Дисперсія не утворюється			
1	2	1	0,75	-	HCL	+	+	3,0	40
2	2	1	-	0,66	HCL	+	+	5,5	40
3	2	1	0,66	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	+	3,3	25
4	2	1	0,66	-	CH <sub>3</sub> COOH	+	+	3,5	40
5	1,85	1	-	0,70	HCL	+	+	7,0	45
6	2	1	0,5	-	HCL	-	-	12,5	800
7	2	1	0,9	-	HCL	-	-	2,7	30

### Формула винаходу

Спосіб одержання іономерних водорозчинних поліуретанів шляхом взаємодії поліефірів та діізоціанатів з утворенням форполімеру та його подовження сполуками, що вміщують третинний атом азоту з подальшим наданням іонної форми поліуретану за рахунок соле-утворення, якій відрізняється тим, що як сполуки, що вміщують третинний атом азоту, застосовують 1,1-диметилгідразин або компонент рідкого ракетного палива "Гептил" та додають їх до форполімеру із розрахунку 0,66-0,75 моль останніх на 1 моль поліефіру.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 2, 15.02.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 5 3 7 2 9 C 2

U A 5 3 7 2 9 C 2