



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

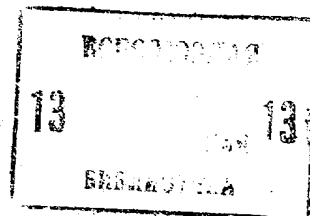
(19) **SU** (11) **1099846** **A**

3 (51) C 08 G 18/22

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



(21) 2739601/23-05 (РСТ/ЕР 78/00006)
(22) 15.02.79 (07.08.78)
(31) 77.10502-1
(32) 20.09.77
(33) Швеция
(46) 23.06.84. Бюл. № 23
(72) Ханс-Дитер Леманн (ФРГ)
(71) Гамбро Диализаторен ГмбХ унд Ко,
КГ (ФРГ)
(53) 678.664(088.8)
(56) 1. Патент ФРГ № 2340661,
кл. В 01 D 31/00, опублик. 1970.
2. "Chemical Abstr". V.84, 1976,
р. 61474 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕ-
СТИМЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ путем взаимодейст-
вия изоцианатного компонента с полио-
лом с последующим отверждением реак-
ционной композиции в присутствии ка-
тализатора отверждения, о т л и ч а-
ю щ и й с я тем, что, с целью интен-
сификации процесса отверждения и
снижения токсичности конечного про-
дукта, в качестве катализатора от-
верждения используют 0,1-2,0% от
массы реакционной композиции сорби-
новой или коричной кислоты и процесс
отверждения проводят при 18-70° С.

(19) **SU** (11) **1099846** **A**

Изобретение относится к получению нетоксичного биосовместимого полиуретанового материала и может быть использовано в области медицины.

Известен способ получения биосовместимых полиуретанов путем взаимодействия изоцианатного компонента с полиолом с последующим отверждением. Процесс отверждения проводят в отсутствие катализатора, так как формовочная масса по целевому назначению не должна содержать никаких токсикологически опасных активных частей [1].

Недостатком такого способа является большая продолжительность процесса отверждения и необходимость применения высоких температур, причем процесс отверждения без катализатора осуществим лишь при определенном подборе состава формованной массы.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения биосовместимых полиуретанов путем взаимодействия изоцианатного компонента с полиолом с последующим отверждением реакционной композиции в присутствии катализатора отверждения, в качестве которого используют, например, октановую кислоту [2].

Однако известный катализатор обладает слабым действием, что приводит к снижению производительности труда.

Цель изобретения — интенсификация процесса отверждения и снижение токсичности конечного продукта.

Указанная цель достигается тем, что при получении биосовместимых полиуретанов путем взаимодействия изоцианатного компонента с полиолом с последующим отверждением реакционной композиции в присутствии катализатора отверждения в качестве катализатора отверждения используют 0,1–2% от массы реакционной композиции сорбиновой или коричной кислоты и процесс отверждения проводят при 18–70 °С.

По предлагаемому способу каталитического отверждения полиуретановых формовочных масс необходимо получить изделия, которые не ядовиты и биосовместимы и при контакте с кровью или другими жидкостями организма не выделяют никаких физиологически опасных веществ. При этом необходимо ускорить их извлечение из формы.

Способ каталитического отверждения полиуретановых формовочных масс, содержащих диизоцианаты и полиолы (и/или полиуретановые формолимеры с изоцианатными или гидроксильными группами), осуществляется с помощью сорбиновой, т.е. 2,4-гексациеновой кислоты, (может добавляться также в виде внутримолекулярного продукта присоединения в виде парасорбиновой кислоты) или коричной кислоты.

Используемые карбоновые кислоты не ядовиты, без запаха и не образуют пен. Например, сорбиновая кислота применяется в качестве добавки к пищевым продуктам. Используемые карбоновые кислоты растворимы в полиольной компоненте, что облегчает ее переработку.

Отверждение с помощью сорбиновой или коричной кислоты можно осуществлять при 18–24 °С или при повышенных температурах (до 70 °С).

Сорбиновую или коричную кислоту можно применять либо индивидуально, либо вместе с содержащими тяжелые металлы катализаторами, поскольку смеси карбоновых кислот с этими содержащими тяжелые металлы катализаторами биосовместимы.

Реакционноспособными органическими полифункциональными полиолами, которые используются при получении полиуретанов путем введения во взаимодействие полиола с пригодным изоцианатным соединением, являются полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, полибутиленгликоль, политетраметиленгликоль, полигексаметиленгликоль и т.п.

Простые полиалкиленариленаэфиры гликоля, которые имеют высокий молекулярный вес (400–10000), но отличаются от описанных алкиленгликолей тем, что содержат ариленовые остатки (фенильные или нафтиленовые) или при известных условиях замещенные ариленовые остатки, например замещенные алкильными или арильными группами, или подобные ариленовые остатки вместо некоторых из алкиленовых остатков в полиалкиленгликолях, также могут применяться в качестве полиольной компоненты реакции. Полиалкиленариленаэфиры обычно для этой цели типа содержат, по крайней мере, один остаток простого алкиленаэфира с мол. весом пример-

но 500 на имеющийся ариленовый остаток.

Линейные сложные полиэфиры, которые содержат несколько реакционно-способных по отношению к изоцианатам гидроксильных групп, представляют собой другой класс реакционно-органических полифункциональных полиолов, которые могут использоваться при получении полиуретана.

Линейные или с разветвленной цепью сложные полиэфиры, которые обычно используются для получения полиуретановых смол, имеют мол. вес в пределах 750-3000. Кроме того, они имеют относительно низкие кислотные числа, например, не превышающие 60, относительно высокие гидроксильные числа, например около 30-700.

Другой класс пригодных органических полифункциональных полиольных компонентов реакции включает простые полиалкиленэфиры полиолов с более, чем двумя реакционноспособными гидроксильными группами, такими, как простой полиалкиленэфир, триолы, тетраолы и т.п., которые получают, например, путем взаимодействия полиолов, таких, как глицерин, триметилоэтан, триметилолпропан, пентаэритрит, дипентаэритрит, сорбит и т.п., с низкомолекулярными алкиленоксидами, такими, как этиленоксид, пропиленоксид и т.п.

В качестве полиольной компоненты можно использовать касторовое масло и полиолы на основе касторового масла, которые получают, например, путем химической модификации из касторового масла.

Можно применять также смеси различных описанных реакционноспособных органических полифункциональных полиолов при получении полиуретановых форполимеров, которые необходимы для осуществления предлагаемого способа.

Кроме того, сложные или простые полиэфиропалиолы могут комбинироваться с небольшим избытком любого полиизоцианата, чтобы дать полиуретановый форполимер.

Предпочтительными полиизоцианатами являются, например, 1-метоксифенил-2,4-диизоцианат, 1-метил-4-метоксифенил-2,5-диизоцианат, 1-этоксифенил-2,4-диизоцианат, 1,3-диметок-

сифенил-4,6-диизоцианат, 1,4-диметилфенил-2,5-диизоцианат, 1-пропоксифенил-2,4-диизоцианат, 1-изобутоксифенил-2,4-диизоцианат, 1,4-диэтоксифенил-2,5-диизоцианат, толуол-2,4-диизоцианат, толуол-2,6-диизоцианат, дифениловый эфир-2,4-диизоцианат, нафталин-1,4-диизоцианат, 1,1-динафталин-2,2-диизоцианат, бифенил-2,4-диизоцианат, 3,3-диметилдифенил-4,4'-диизоцианат, 3,3'-диметоксифенил-4,4'-диизоцианат, дифенилметан-4,4'-диизоцианат, дифенилметан-2,2'-диизоцианат, 3,3'-диметоксидифенилметан-4,4'-диизоцианат, бензофенон-3,3'-диизоцианат, этилендиизоцианат, пропилендиизоцианат, бутилендиизоцианат, амилендиизоцианат, метилбутилендиизоцианат, тетраметилендиизоцианат, пентаметилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат, дипропилдиизоцианат-простой эфир, гексаметилендиизоцианат, 2,2-диметиламилендиизоцианат, 3-метоксигексаметилендиизоцианат, октаметилендиизоцианат, 2,2,4-триметиламилендиизоцианата, 3-бутоксигексаметилендиизоцианат, 1,3-диметилдиизоцианата, 1,4-диметилбензолдиизоцианат, 1,2-диметилциклогександиизоцианат, 1,4-диметилциклогександиизоцианат, 1,4-диэтиленбензолдиизоцианат, 1,4-диметилнафталиндиизоцианат, 1,5-диметилнафталиндиизоцианат, циклогексан-1,3-диизоцианат, циклогексан-1,4-диизоцианат, 1-метилциклогексан-2,4-диизоцианат, 1-метилциклогексан-2,5-диизоцианат, 1-этилциклогексан-2,4-диизоцианат, дициклогексилметан-4,4'-диизоцианат, дициклогексиметилметан-4,4'-диизоцианат, дициклогексилдиметилметан-4,4'-диизоцианат, 2,2-диметилдициклогексилметан-4,4'-диизоцианат, 3,3',5,5'-тетраметилдициклогексилметан-4,4'-диизоцианат, 4,4'-метилен-бис-циклогексидиизоцианат, этилидиндиизоцианат, пропилен-1,2-диизоцианат, 4,4'-дифенилдиизоцианат, дианизидиндиизоцианат, 1,5-нафталиндиизоцианат, 4,4'-дифеноловый эфир-диизоцианат, м- и п-фенилендиизоцианат, 4,4'-толуидиндиизоцианат, изопропилиден-бис-(фенил- или циклогексил-изоцианат), 1,3-циклоамилендиизоцианат, 1,3-циклогексилендиизоцианат, 1,4-циклогексилендиизоцианат, хлордифенилдиизоцианат, 4,4',4''-трифенилме-

тантриизоцианат, 1,3,5-триизоцианат-бензол или фенилэтилендиизоцианат.

Количества добавляемых катализаторов отверждения составляют обычно 0,1-2,0%, предпочтительно 0,4-1,0% от формовочной массы. Время, по истечении которого отверждающая смесь при температуре окружающей среды или при повышенной температуре (примерно 40°С) достигает значения твердости по Шору А, равного 20-30, и затем может выниматься из формы, зависит от концентрации катализатора, массы и вида полиуретановой системы. Оно составляет для малых масс (10-50 г) величину от нескольких минут до двух часов, например 15-30 мин. Целевых твердостей этих литевых масс достигают при комнатной температуре за время от нескольких часов до нескольких дней.

Предлагаемый способ может использоваться для изготовления используемых в медицине изделий, например для заливки и связывания отдельных частей устройств для диализа и диалитризации. Так как необходимая для изъятия из формы твердость достигается относительно быстро, то с помощью этого способа можно достичь высокой производительности.

Примеры 1 и 2. 64 вес.ч. содержащей катализатор полиольной компоненты, состоящей из 90% касторового масла, 10% простого полиэфира (мол. вес. 2600) и 0,5% испытуемой кислоты, смешивают с 36 вес.ч. форполимера на основе дифенилметан-4,4'-диизоцианат-простого полиэфира и смесь дегазируют в вакууме. 40 г пробы выливают в бумажный стакан и отверждают при 40°С. При этой температуре спустя 30 мин измеряют твердость по Шору А. При изъятии из формы в качестве критической величины рассматривают твердость по Шору А.

В случае октановой и олеиновой кислот наблюдается сильное пенообразование. Это объясняет также низкие конечные твердости. Сорбиновая и о-толиловая кислоты практически не приводят к образованию пузырьков.

Интенсивность процесса отверждения полиуретанов в присутствии предлагаемых катализаторов дана в таблице.

Данные таблицы показывают, что спустя 30 мин только с помощью сорбиновой и коричной кислоты достигается критическое для изъятия из формы значение твердости, равное 25.

Пример 3. 90 вес.ч. касторового масла и 10 вес.ч. полиэфира (мол. масса 2600), нагретых до 70°С, смешивают с 2 вес.% сорбиновой кислоты (в расчете на общий вес массы). 64 вес.ч. этого катализаторсодержащего полиольного компонента смешивают с 36 вес.ч. дифенилметан-4,4'-диизоцианатполиэфирного форполимера и смесь обезгаживают в вакууме. По 40 г полученной смеси разливают в бумажные стаканчики и проводят отверждение при 18°С. Примерно через 6 мин достигается критическая для извлечения из формы твердость массы по Шору А, равная 25. Вспенивания отвержденной массы не наблюдается.

Пример 4. Повторяют те же операции, что и в примере 3, но вместо сорбиновой берут 2,0 вес.% (в расчете на вес формовочной массы) коричной кислоты. Отверждение проводят также при 18°С. Критическая для удаления из формы твердость массы по Шору А, равная 25, достигается через 8 мин. При этом вспенивания не наблюдается.

Пример 5. Повторяют те же операции, что и в примере 3, но со следующими изменениями: к смеси касторового масла и полиэфира добавляют 0,1 вес.% (в расчете на вес массы) сорбиновой кислоты в качестве катализатора. Отверждение проводят при 70°С. При этой температуре критическая для удаления из формы твердость массы по Шору А, равная 25, достигается примерно через 30 мин. Вспенивания отвержденного образца не наблюдается.

Пример 6. Повторяют те же операции, что и в примере 5, но вместо сорбиновой берут 0,1% коричной кислоты (в расчете на вес формовочной массы). Отверждение проводят при 70°С. И в этом случае критическая для извлечения из формы твердость массы по Шору А достигается через 30 мин. Пенообразования не наблюдается и в этом случае.

7 1099846 8		
Пример	Катализатор	Твердость по Шору А спустя 30 мин
1	Сорбиновая кислота	27
2	Коричная кислота	25
1 ^x	Олеиновая кислота	Не измерима
2 ^x	Октановая кислота	15
3 ^x	2-Метоксибензойная кислота	Не измерима
4 ^x	о-Толиловая кислота	22
5 ^x	м-Толиловая кислота	20
6 ^x	п-Толиловая кислота	15

Примеры 1-6 - сравнительные.

Составитель С.Пурина
 Редактор Н.Егорова Техред Л.Микеш Корректор В.Бутяга

Заказ 4412/46 Тираж 469 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4