

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 99753

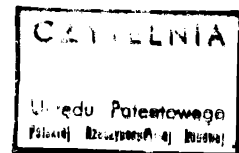
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.12.75 (P. 186114)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980



Int. Cl.² C08K 5/00

Twórca wynalazku: Henryk Wójcikiewicz, Zbigniew Roślaniec
Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska,
Szczecin (Polska)

Sposób stabilizacji termoplastycznych poliuretanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizacji poliuretanów termoplastycznych, zwłaszcza elastomerów włóknotwórczych, w celu przeciwdziałania ich zmianie barwy i własności fizycznych.

Dotychczas znany sposób stabilizacji poliuretanów polegał na wprowadzeniu do masy polimeru określonych dodatków związków małocząsteczkowych spełniających rolę przeciwutleniaczy, absorbentów ultrafioletu, dezaktywatorów stanów wzbudzonych, stabilizatorów rozkładu cieplnego itp. (Pat. Jap. 7041109, Pat. Jap. 7124154). Związki te stosowane niezależnie lub mieszane ze sobą w określonej proporcji mogą, w określonych warunkach, znacznie przedłużyć czas eksploatacji materiałów i wyrobów poliuretanowych.

Powszechnie znanymi stabilizatorami uodparniającymi tworzywa poliuretanowe na działanie promieniowania ultrafioletowego są połączenia zawierające ugrupowanie hydroksybenzofenonu (np. 2,2-dwuhydroksybenzofenonu) i połączenia zawierające ugrupowanie o-alkilofenolu (np. 2,6-dwu-IIIrz.-butylo-4-metylofenol). Efektywność działania tego typu stabilizatorów zależy jednak nie tylko od skutecznego przerywania lub opóźniania łańcuchowej reakcji utleniania skutecznej absorpcji szkodliwego zakresu długości fal światła ultrafioletowego itp. ale również od innych czynników.

Inny znany sposób stabilizacji polega na zastosowaniu stabilizatorów wielkocząsteczkowych (polimeryzowanych pochodnych winylowych Pat. USA 3629197 lub oligourethanów Pat. USA 3536663) oraz na wbudowaniu stabilizatora w łańcuch polimeru (pochodna hydroksybenzofenonu, Pat. USA 3391110).

Wadą dotychczas znanych sposobów stabilizacji jest zmniejszenie lub całkowity zanik efektywności działania dodatków stabilizujących, na skutek ich łatwego ulatniania i wymywania się z polimeru. Ograniczona rozpuszczalność stabilizatorów w polimerze często powoduje ich nierównomiernie rozprowadzenie w masie. Zjawiska te są szczególnie istotne w warunkach eksploatacji gumowych elementów konstrukcyjnych, lakierów i włókien elastomerowych. Opisane dotychczas sposoby polegające na domieszaniu pochodnych wielkocząsteczkowych fenoli lub wbudowanie ich w makrocząsteczkę poliuretanów są mało skuteczne ze względu na stosowanie tylko jednego rodzaju stabilizatora.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych wad związanych ze stosowaniem stabilizatorów małocząstecz-

kowych i podniesienie efektywności stabilizacji poliuretanów poprzez wbudowanie stabilizatorów w makrocząsteczkę polimeru na etapie syntezy polimerycznego materiału konstrukcyjnego.

Sposób stabilizacji poliuretanów termoplastycznych, zwłaszcza elastomerów włóknotwórczych, według wynalazku polega na wprowadzeniu jako stabilizatora pochodnej hydroksybenzofenonu o wzorze 1 przedstawionym na rysunku, oraz pochodną III-rzędowej aminy i/lub tioeteru i/lub arylofosforanu, przy czym stabilizator stosuje się w trakcie syntezy poliuretanu w ilości od 0,5 do 40 części wagowych w stosunku do masy polimeru. Warunkiem skuteczności tego sposobu jest zastosowanie dodatku znanych przeciwutleniaczy oraz prowadzenie reakcji poliaddycji tak, aby stabilizatory ulegały wbudowaniu w łańcuch polimeru. Stosowaną do syntezy ilość przedłużacza łańcucha zastępuje się w części lub w całości przedłużaczami zawierającymi w cząsteczce ugrupowania stabilizujące wykazujące co najmniej działanie przeciwutleniające i absorbujące szkodliwy dla poliuretanów zakres promieniowania ultrafioletowego. Jako stabilizatory tego typu, korzystnie stosuje się, obok znanych przeciwutleniaczy fenolowych, absorbent ultrafioletu pochodny hydroksybenzofenonu o wzorze ogólnym 1, np.:

2,2-dwuhydroksy-4,4-dwu-/2-hydroksyetoksy/benzofenon
2,2-dwuhydroksy-4,4-dwu-/2-hydroksypropoksy/benzofenon
2,2-dwuhydroksy-4,4-dwu-/2-hydroksybutoksy/benzofenon
2,2-dwuhydroksy-4,4-dwu-/hydroksypolietoksy/benzofenon
2,2-dwuhydroksy-4,4-dwu-/hydroksypolipropoksy/benzofenon
2-hydroksy-4/2,3-dwuhydroksypropoksy/benzofenon.

Korzystne jest również zastosowanie stabilizatora wspomagającego, spełniającego rolę dezaktywatora nadtlenu i wodoronadtlenku lub stabilizatora rozkładu cieplnego. Wzrost skuteczności zaobserwowano dla pochodnych amin III-rzędowych, tioeterów lub estrów arylofosforowych, takich jak np.:

benzylo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/amina
3/3,5-dwu-III.rz.-butylo-4-hydroksyfenilo/ propylo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/amina
2,3-dwuhydroksypropylo-N,N-dwu 2-/3,5-dwu-III.rz.-butylo-4-hydroksyfenylotio/etyloamina
3,5-dwu-III.rz.butylo-4-hydroksybenzylotio- 2,3-dwu-hydroksypropan.

Tak otrzymany polimer stabilizowany dla uzyskania dobrych efektów, miesza się z polimerem niestabilizowanym w ilości 5 do 35 części wagowych. W wyniku tak przeprowadzonej modyfikacji otrzymuje się polimer uretanowy ze stabilizatorami wbudowanymi w segment sztywny.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że stosując mieszaninę stabilizatorów jako przedłużaczy łańcucha, otrzymuje się polimer termoplastyczny o dobrej odporności na światło i ciepło. Efektywność działania stabilizatorów nie zmienia się po wielokrotnej ekstrakcji polimeru za pomocą rozpuszczalników organicznych. Tak modyfikowany polimer może być również mieszany z innymi polimerami niestabilizowanymi w charakterze stabilizatora wielkocząsteczkowego.

Przedmiot wynalazku przedstawiono na poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Do stabilizacji stosuje się 3,5-dwu-III.rz.-butylo-4-hydroksyfenilo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/acetamid według wzoru 2, 2,2-dwuhydroksy-4,4-dwu-/2-hydroksyetoksy/benzofenon według wzoru 3 i benzylo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/aminę według wzoru 4, które otrzymuje się metodami preparatywnymi podanymi poniżej. Związki te wprowadza się jako przedłużacze łańcucha w procesie syntezy elastomerów uretanowych według wzoru 5, metodą stopową. Syntezę 3,5-dwu-III.rz.butylo-4-hydroksyfenilo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/acetamidu prowadzi się następująco: 5,7 g (0,022 mole) kwasu 3,5-dwu-III.rz.butylo-4-hydroksyfenylooctowego i 7,5 g (0,065 mola) chlorku tionylu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Jasnobrązową pozostałość po odparowaniu chlorku rozpuszcza się w 30 cm³ suchego dioksanu i wkrapla do roztworu 6,3 g (0,06 mola) dwu-etanolaminy i 2,1 g pirydyny w 10 cm³ dioksanu. Po 15 minutach roztwór wylewa się do zimnej wody i ekstrahuje eterem etylowym. Po odparowaniu eteru i rekrytalizacji pozostałości z mieszaniny dioksan-cykloheksan (2 : 1 objętościowo) otrzymuje się około 2,1 g białego drobno-kryształicznego produktu o *tt.* 351–352 K.

Syntezę 2,2'-dwuhydroksy-4,4'-dwu-/2-hydroksyetoksy/benzofenonu prowadzi się następująco: do 24,6 g (0,1 mola) 2,2', 4,4'-czterohydroksybenzofenonu rozpuszczonego w roztworze 13,1 g 85% wodorotlenku potasowego i 150 cm³ wody, dodaje się 16,2 g (około 0,2 mole) chlorohydryny etylenowej i ogrzewa 5 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu, jasnobrązowy ciastowaty osad przemywa się wielokrotnie wodą i ekstrahuje wrzącym toluenem. Otrzymuje się około 21 g jasnożółtego drobno kryształicznego produktu o *tt.* 411–412 K. Syntezę benzylo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/aminy prowadzi się następująco: do 231 g (około 2,2 mola) dwuetanolaminy wkrapla się 126,5 g (około 1 mol) chlorku benzyłowego rozpuszczonego w 500 cm³ benzenu. Po 20 godzinach ogrzewa pod chłodnicą zwrotną roztwór przemywa się 5% NaOH. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość wrze w temperaturze 449–451 K przy ciśnieniu około 500 Pa. Otrzymuje się

105 g bezbarwnej cieczy. Pochodna: tlenek benzylo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/- aminy tt. 413–414 K.

Syntezę termoplastycznego poliuretanu włóknotwórczego prowadzi się następująco. 100 g (0,05 mola) $\alpha\omega$ -dwuhydroksypolietylenoadypinianu (m.c.z. 2000) miesza się powoli w reaktorze szklanym w temperaturze 390 K przy ciśnieniu 10^5 Pa. Po jednej godzinie obniża się temperaturę do 350 K i pod normalnym ciśnieniem wprowadza się 25 g (0,1 mola) dwuizocyjanianu 4,4'-dwufenylometanu (MDI). Zawartość reaktora miesza się w atmosferze azotu w ciągu 1 godziny. Do tak otrzymanego prepolimeru wprowadza się w temperaturze 400 K, 6,3 g (0,07 mola) butanodiolu – 1,4 i miesza szybko przez 15 minut. Następnie dodaje się 3,8 g (0,02 mola) benzylo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/- aminy, 1,7 g (0,005 mola) 3,5-dwu-III.rz.butylo-4-hydroksyfenyloacetamidu i 1,67 g (0,005 mola) 2,2'-dwyhydroksy-4,4'-dwu-/2-hydroksyetoksy/-benzofenonu, podwyższając temperaturę do 463 K. Po 5 minutach mieszania zawartość reaktora chłodzi się do 403 K i dodaje 12,5 g (0,05 mola) dwuizocyjanu 4,4'-dwufenylometanu. Po 30 sekundach mieszania, gęstniejącą masę polimeru formuje się w płytę i kondycjonuje w temperaturze 373 K w ciągu 10 godzin. Otrzymuje się polimer o wzorze ogólnym 5 gdzie: $m = 10$, $n = 2$, $Y = 0,3$, Z – reszty stabilizatorów według wzorów 2, 3 i 4. Wyniki badań własności fizycznych polimeru i włókien formowanych metodą stopową przedstawia tabela:

Tabela

Własności polimeru i włókien	Polimer niestabilizowany ($Y = 0$, $n = 1$)	Polimer według wynalazku		Polimer stabilizowany przez fizyczne domieszanie stabilizatorów
		Przed ekstrakcją	Po 50-krotnej ekstrakcji wrzącym metanolem	
Własności polimerów:				
Twardość, °ShA	74	80	—	—
temperatura mięknienia, K	482	467	—	—
pęcznienie w benzenie, % wag.	84	58	—	—
Własności włókien:				
barwa	biała	jasnosłomkowa	biała	biała
grubość, dtex	230	290	315	195
wytrzymałość na rozciąganie, Pa	0,63	0,55	0,48	0,60
wydłużenie w chwili zerwania, %	720	800	960	760
temperatura płynięcia HDT, K	378	389	390	376
Własności po naświetlaniu włókien w ksenoteście:				
wytrzymałość na rozciąganie, % zachowanych własności po				
20 godzinach	35	81	78	37
40 godzinach	14	49	44	14
60 godzinach	10	38	38	10
80 godzinach naświetlania	8	29	26	10
Barwa po				
20 godzinach	słomkowa	jasnosłomkowa	jasnosłomkowa	słomkowa
40 godzinach	żółta	słomkowa	słomkowa	żółta
60 godzinach	brązowa	słomkowa	słomkowa	brązowa
80 godzinach naświetlania	brązowa	jasnożółta	jasnożółta	brązowa

P r z y k ł a d II. Do stabilizacji stosuje się 3/3,5-dwu-III.rz.butylo-4-hydroksyfenylo/ propylo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/- aminę według wzoru 6 oraz 2,2'-dwyhydroksy-4,4'-dwu-/2-hydroksyetoksy/-benzofenon według wzoru 3. Związki te wprowadza się jako przedłużacze łańcucha w procesie syntezy elastomeru uretanowego według wzoru 5, metodą stopową.

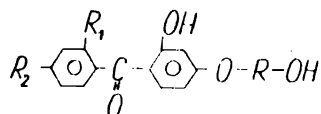
3/3,5-dwu-III.rz.butylo-4-hydroksyfenylo/propylo- N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/- aminę otrzymuje się z nitrilu kwasu 3/3,5-dwu-III.rz.-butylo- 4-hydroksybenzylo/propionowego według znanych metod preparatywnych. Do syntezy polimerów stosuje się produkt podwójnie krystalizowany z eteru naftowego. Syntezę stabilizatora wielkocząsteczkowego prowadzi się następująco: do polimeru otrzymanego analogicznie jak w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 400 K 0,05 mola 3/3,5-dwu-III.rz.-butylo-4- hydroksyfenylo/propylo-N,N-dwu-/2-hydroksyetylo/- aminy i 0,05 mola 2,2'-dwyhydroksy-4,4'-dwu-/2- hydroksyetoksy/-benzofenonu i podwyższa temperaturę do 463 K. Miesza się w tej temperaturze przez 5 minut a następnie chłodzi mieszaninę do 403 K

i dodaje 0,05 mola dwuizocyjanianu 4,4'-dwi-fenylometanu. Po 30 sekundach mieszania gęstniejącą masę kondycjonuje się w temperaturze 373 K przez 10 godzin. Otrzymuje się polimer o wzorze ogólnym 5, gdzie: $m = 10$, $n = 2$, $Y = 1$, Z — reszty stabilizatorów według wzorów 2 i 6. Tak otrzymany stabilizator wielkocząsteczkowy dodaje w ilości 30 proc. do polimeru włóknotwórczego w trakcie przetwórstwa. Tak stabilizowane wysokoelastyczne włókna poliuretanowe nie żółkną po 60 godzinach naświetlania lampą ksenonową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizacji termoplastycznych poliuretanów, zwłaszcza elastomerów włóknotwórczych, za pomocą mieszaniny stabilizatorów zawierających co najmniej jeden przeciwutleniacz, z n a m i e n n y t y m, że jako stabilizator stosuje się hydroksybenzofenon o wzorze 1 przedstawionym na rysunku oraz pochodną III-rzędowej aminy i/lub tioeteru i/lub arylofosforanu, przy czym stabilizator stosuje się w trakcie syntezy poliuretanów w ilości od 0,5 do 40 części wagowych w stosunku do masy polimeru.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polimer stabilizowany miesza się w roztworze lub w stopie w ilości 5 do 35 części wagowych z polimerem niestabilizowanym.



gdzie: $R_1 = -H$ lub $-OH$, $R_2 = -O-(CH_2CH_2O)_m-H$ lub

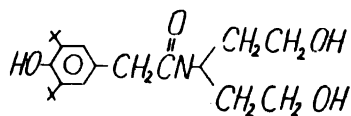
$R_2 = -O-(CH_2CH(O)-)_m-H$
 $(CH_2)_x-CH_3$

$R = -CH_2CH_2-$ lub $-(CH_2CH_2O)_m-CH_2CH_2-$

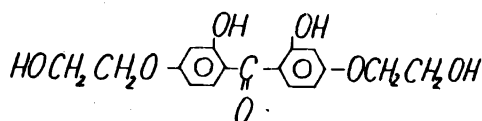
lub $-(CH_2CH(O)-)_m-CH_2CH_2-$
 $(CH_2)_x-CH_3$

albo gdzie: $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R = CH_2-CH(CH_2OH)-$
 $m = 0-10$, $x = 0-4$

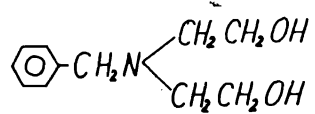
WZÓR 1



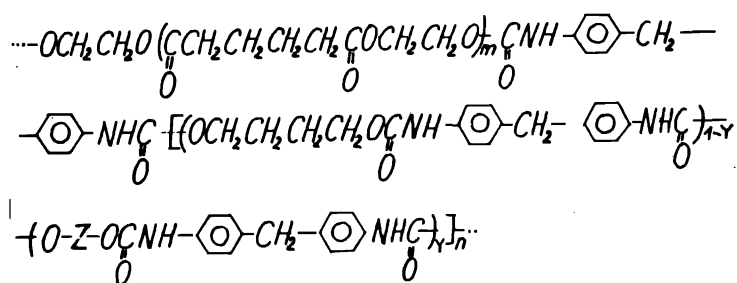
WZÓR 2



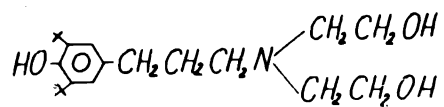
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6