

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68991

Patent dodatkowy
do patentu _____

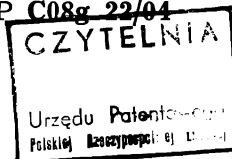
Zgłoszono: 01.III.1968 (P 125 562)

Pierwszeństwo: 03.III.1967 Wielka Brytania

Opublikowano: 15.II.1974

Kl. 39b⁵, 22/04

MKP C08g 22/04



Współtwórcy wynalazku: Henri Albert Mommaerts, Wilfried Jean Melaerts

Właściciel patentu: Fabelta S.A., Saint-Gilles-les-Bruxelles (Belgia)

Sposób wytwarzania polimerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów uretanowych typu elastomerów o budowie liniowej, odznaczających się zwiększonym powinowactwem do barwników.

Liniowe poliuretany elastomerowe o wydłużonych łańcuchach, znane jako poliuretany segmentowe z uwagi na występowanie w ich cząsteczkach segmentów sztywnych i segmentów elastycznych, są stosowane w wielu dziedzinach przemysłu do wytwarzania różnych artykułów formowanych odznaczających się wysoką elastycznością, a mianowicie nici, włókien, powłok i błon. Poliuretany te wytwarza się w reakcji prepolimeru uretanowego o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, otrzymanego w reakcji związku dwuwodorotlenowego i stechiometrycznego nadmiaru dwuizocyjanianu organicznego, z substancją powodującą wzrost łańcuchów o cząsteczkach zakończonych grupami NH_2 lub OH .

Jako związki o dwóch grupach wodorotlenowych stosuje się poliestry lub polietery zakończone grupami OH . Jako substancje powodujące wzrost łańcuchów stosowano zazwyczaj dwuaminy i glikole. W znanych sposobach zagadnienie powinowactwa nici i włókien elastomerowych z liniowych polimerów uretanowych o budowie segmentowej do barwników było rozwiązywane w oparciu o odpowiedni dobór substancji powodujących wzrost łańcucha przy wytwarzaniu polimerów.

W patencie belgijskim nr 616 044 zaleca się stoso-

2

wanie w reakcji wzrostu łańcuchów, prepolimerów (polimerów wstępnych) uretanowych dwuamin o wzorze ogólnym $\text{NH}_2\text{-R-N-R-NH}_2$, w których R

R

oznacza rodnik alkilowy, a zwłaszcza N-metylo-bis(3-aminopropyl)-aminy.

Patenty belgijskie nr 664 334 i 664 346 dotyczą poliuretanów elastomerowych, w których jako element strukturalny występował zgodnie z pierwszym z wymienionych patentów co najmniej jeden trzeciorzędowy atom azotu, a zgodnie z drugim — co najmniej dwa trzeciorzędowe atomy azotu.

Jako substancje powodujące wzrost łańcuchów wymieniono dwuhydrazyd kwasu N,N'-piperazyno-bis(propionowego) oraz N,N'-piperazyno-bis(γ -propyloaminę), na przykład 1,4-bis(3-aminopropyl)-piperazynę. Związki te mogą być ewentualnie stosowane wraz z innymi substancjami powodującymi wzrost łańcuchów.

Według patentu belgijskiego nr 668 477 substancjami, które mogą współuczestniczyć w reakcji wzrostu łańcuchów są związki zawierające dwie grupy wodorotlenowe, tak jak N-metylo-bis(2-hydroksypropyl)-amina, N,N'-bis(hydroksyetylo)-piperazyna i N,N'-dwyetylo-N,N'-bis(β -hydroksypropyl)-propyleno-1,3-dwuamina.

W patencie belgijskim nr 671 062 wymienienia się jako substancje, które mogą współuczestniczyć w

procesie wzrostu łańcucha związku zawierające

M

grupę SO_3M lub grupę $\text{SO}_2\text{-N-SO}_2$, gdzie M jest wodorem, metalem alkalicznym lub grupą amonową.

Zgodnie z patentem belgijskim nr 679 995 poprawę powinowactwa poliuretanów do barwników uzyskuje się stosując jako substancje współuczestniczące w procesie wzrostu łańcuchów zasadowe polielektrolyty, których trzeciorzędowe atomy azotu mogą być w 90% czwartorzędowane, na przykład monoestrami kwasu siarkowego, estrami aromatycznymi kwasów sulfonowych lub innymi związkami.

Omówione sposoby odznaczają się tą niedogodnością, że wymagają stosowania surowców o złożonej budowie i trudno dostępnych. Ponadto takie właściwości jak odporność i trwałość wybarwień na mycie, pranie, działanie światła i innych czynników nie zawsze były zadowalające.

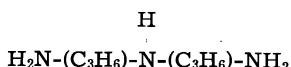
Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nowego uretanowego polimeru elastomerowego o budowie liniowej, odznaczającego się zwiększonym powinowactwem do barwników i dającym trwałe wybarwienia przy zachowaniu niezmiennych innych właściwości, na przykład mechanicznych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że prepolimer o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi poddaje się reakcji z substancją powodującą wzrost łańcuchów, otrzymaną w reakcji dwualkilenotrójaminy o wzorze ogólnym $\text{H}_2\text{N-R'-N-}$

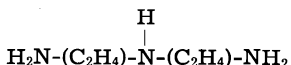
H

-R''-NH_2 , w którym R' i R'' oznaczają identyczne lub różne grupy alkilenowe, zawierające 1—4 atomów węgla, o łańcuchu nierozgałęzionym lub rozgałęzionym, z aldehydem o wzorze ogólnym RCHO , w którym R oznacza wodór, grupę alkilową, aryłową, aryloalkilową albo pierścień heterocykliczny, przy stosunku molowym dwualkilenotrójaminy do aldehydu wynoszącym 0,8—1,2, korzystnie 0,9—1,1.

Przykładowo jako substancję powodującą wzrost łańcuchów można stosować produkt reakcji dwupropylenotrójaminy o wzorze



lub dwuetylenotrójaminy o wzorze



z aldehydem o wzorze ogólnym RCHO , w którym R ma wyżej podane znaczenie.

Stosowanymi w procesie według wynalazku aldehydami mogą być na przykład aldehydy: mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, benzoesowy, izomasłowy i salicylowy. Według wynalazku stosować można indywidualne aldehydy lub ich mieszaniny.

Przykłady ilustrujące przebieg procesu wytwarzania produktów reakcji dwualkilenotrójaminy z aldehydami, stosowanych według wynalazku jako substancje powodujące wzrost łańcuchów prepolimerów uretanowych podano niżej.

Wytwarzanie produktu reakcji dwupropylenotrójaminy z aldehydem mrówkowym.

W zlewce o pojemności 400 ml odważa się ściśle

131,24 g dwupropylenotrójaminy (1 mol). Zlewkę umieszcza się w łaźni lodowej i miesza jej zawartość za pomocą mieszadła magnetycznego, obniżając temperaturę do 10°C .

Niezależnie odważa się w zlewce o pojemności 250 ml 84,23 g wodnego 35,65% (wagowo) roztworu aldehydu mrówkowego (1 mol HCOH). Roztwór ten wprowadza się powoli, kroplami, do ochłodzonej energicznie mieszanej dwupropylenotrójaminy. Z uwagi na to, że reakcja jest egzotermiczna należy regulować szybkość dodawania roztworu aldehydu w taki sposób, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 20°C .

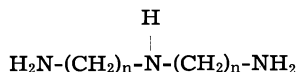
Po wprowadzeniu całej ilości roztworu aldehydu mrówkowego uzyskuje się produkt, który może być bezpośrednio użyty w charakterze substancji powodującej wzrost łańcuchów prepolimeru uretanowego.

Wytwarzanie produktu reakcji dwuetylenotrójaminy z aldehydem mrówkowym.

Przebieg syntezy jest podobny jak w opisanym wyżej procesie wytwarzania produktu reakcji dwupropylenotrójaminy z aldehydem mrówkowym. Uwzględniając różnicę ciężarów cząsteczkowych stosowanych amin, stosuje się na jeden mol aldehydu mrówkowego 103,18 g czystej dwuetylenotrójaminy (1 mol).

Otrzymany po reakcji produkt może być bezpośrednio użyty w charakterze substancji powodującej wzrost łańcuchów prepolimeru uretanowego.

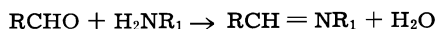
Dwualkilenotrójaminy o wzorze ogólnym



w których $n = 1, 2, 3$ lub 4 nie mogą być stosowane jako substancje powodujące wzrost łańcuchów prepolimerów uretanowych o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, bowiem w cząsteczkach tych związków występują trzy ośrodki reaktywne. Związki takie powodują powstawanie żeli i struktur nierozpuszczalnych, które nie nadają się między innymi do sporządzenia roztworów stosowanych do przędzenia.

Znamienny jest fakt, że stosowanie jako substancji powodujących wzrost łańcuchów prepolimerów uretanowych o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi zamiast wymienionych wyżej dwualkilenotrójaminy produktów reakcji tych związków z aldehydami pozwala na otrzymywanie poliuretanów segmentowych o budowie liniowej i ich roztworów, wolnych od żelów. Struktura produktów reakcji, amin z aldehydami, które stosowane są w sposobie według wynalazku, nie została w pełni wyjaśniona.

Znany jest proces syntezy zasad Schiffa w reakcji aldehydów z aminami przebiegający zgodnie z równaniem:



Jest to reakcja zachodząca bardzo szybko w obecności nadmiaru aminy i dlatego wielu autorów wskazywało ją jako sposób oznaczania aldehydów.

Pewne trudności związane z odwracalnością reakcji w końcowym etapie miareczkowania nadmiaru aminy kwasami można wyeliminować w sposób podany w doniesieniu Sidney Siggia (Quantita-

tive Organic Analysis — wyd. Wiley'a 1958 r.), według którego zaleca się stosować do oznaczeń aldehydu mrówkowego i niektórych aldehydów aromatycznych kwas salicylowy.

Określenie charakteru produktów reakcji dwualkilenotrójamin z aldehydami, które są stosowane w sposobie według wynalazku, może następczo trudności związane z wielofunkcyjnością aminy. Jest jednak wysoce prawdopodobne, że powstają w tym przypadku zasady Schiffa odpowiadające rodzajowi użytego aldehydu, albo produkty pośrednie reakcji zawierające grupy wodorotlenowe. Taki przebieg reakcji wydaje się szczególnie prawdopodobny, gdy stosunek molowy stosowanego aldehydu do aminy jest bliski jedności; w przypadku stosowania większych ilości aldehydu powstają bowiem produkty nieprzydatne jako substancje powodujące wzrost łańcuchów segmentowych polimerów uretanowych o budowie liniowej.

Produkty amin z aldehydami w sposobie według wynalazku mogą być stosowane same lub w mieszaninie z innymi znanymi substancjami powodującymi wzrost łańcuchów. Takimi substancjami mogą być na przykład dwuaminy i glikole, albo inne substancje zawierające co najmniej 2 reaktywne atomy wodoru.

Do amin, które mogą być stosowane wraz z produktami reakcji dwualkilenotrójamin z aldehydami należą na przykład: etylenodwuamina, propylenodwuamina, czterometylenodwuamina, p-ksylenodwuamina, p-fenylenodwuamina, hydrazyna i wiele innych. Glikolami, które mogą być stosowane w tym samym celu mogą być na przykład: glikol etylenowy, glikol sześciometylenowy, glikol dwuetylenowy i inne.

W sposobie według wynalazku stosować można dużą liczbę różnych prepolimerów. W syntezie prepolimerów najkorzystniej jest stosować związki zawierające reaktywny wodór, takie jak glikole polialkilenoeterów, glikole poliestrowe, glikole poliamidowe, glikole poliacetalowe bądź ich mieszaniny.

Glikole wielocząsteczkowe, najbardziej przydatne do stosowania w procesie według niniejszego wynalazku, charakteryzują się ciężarem cząsteczkowym wynoszącym 500 do 5000, a najlepiej 1000 do 3000. Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się, jeżeli temperatura topnienia stosowanych glikoli lub ich mieszanin jest niższa od 60°C.

Glikolami polieterowymi, które mogą być stosowane w procesie według niniejszego wynalazku są na przykład: glikol polieteru propylenowego, glikol polieteru policzterometylenowego, glikol polieteru propyleno-etylenowego, glikol polieteru polisześcimetylenowego i glikol polieteru metylenowego. Glikol polieteru polietylenowego stosuje się często w mieszaninie z innymi glikolami polieterowymi lub poliestrowymi; sam stosowany jest rzadko z powodu jego stosunkowo wysokiej rozpuszczalności w wodzie.

Glikole poliestrowe stosowane w procesie według niniejszego wynalazku otrzymuje się w reakcji glikoli o niskim ciężarze cząsteczkowym z kwasami dwukarboksylowymi, chlorkami kwasów dwukarboksylowych lub ich estrami, przy zachowaniu odpo-

wiedniego stosunku ilościowego substancji wyjściowych. Odpowiednimi glikolami są w tym przypadku na przykład: glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol czterometylenowy, glikol neopentylenowy, dwuhydroksyksen i dwuhydroksyheksan, zaś odpowiednimi kwasami, z którymi tworzą one glikole poliestrowe są na przykład kwasy: bursztynowy, adypinowy, korkowy, sebacynowy, azelainowy i tereftalowy.

W sposobie według wynalazku można stosować także mieszane glikole poliestrowe otrzymywane przy użyciu do syntezy mieszanin glikoli lub kwasów dwukarboksylowych o niskich ciężarach cząsteczkowych. Stosować można także glikole poliacetalowe otrzymywane w reakcji wielowodorotlenowych alkoholi na przykład 1,4-dwuhydroksybutanu, 1,6-dwuhydroksyheksanu, eteru 1,4-butano-β-dwuhydroksylowego glikolu etylenowego z aldehydem, na przykład z aldehydem mrówkowym, paraformaldehydem, aldehydem octowym, aldehydem krotonowym i chlorałem.

W sposobie według wynalazku stosować można także poliestro-amidy zawierające w cząsteczce grupy wodorotlenowe. Związki te otrzymuje się z wymienionych wyżej alkoholi dwu- i wielowodorotlenowych, dwuamin lub aminoalkoholi przez ich kondensację z kwasami wielokarboksylowymi, alkoholokwasami i aminokwasami. I tak na przykład stosować można poliestroamidy otrzymywane w reakcji kwasów bursztynowego, adypinowego lub sebacynowego z etylenodwuaminą lub sześciometylenodwuaminą i alkoholem dwuwodorotlenowym, takim jak na przykład glikol etylenowy.

Do wytwarzania prepolimerów stosować można dwuizocyjaniany aromatyczne, alifatyczne lub cykloalifatyczne.

Aromatyczne dwuizocyjaniany, to jest dwuizocyjaniany, w których grupy izocyjanianowe połączone są bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym, są szczególnie przydatne z uwagi na dużą szybkość reakcji zachodzących z ich udziałem.

Do dwuizocyjanianów, które mogą być stosowane w sposobie według wynalazku należą między innymi: toliodwuizocyjanian; p-fenylenodwuizocyjanian; metyleno-bis(4-fenylizocyjanian); 1,6-sześciometylenodwuizocyjanian, 1,4-cykloheksylenodwuizocyjanian.

Stosować można także mieszaniny dwuizocyjanianów.

Scharakteryzowane wyżej polimery lub ich roztwory w stosowanych powszechnie rozpuszczalnikach, takich jak dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, sulfotlenek dwumetylu i inne stosować można do wytwarzania elastomerowych nici i włókien.

Produkty wytwarzane z poliuretanów otrzymanych sposobem według wynalazku odznaczają się korzystniejszymi właściwościami z punktu widzenia ich barwienia, zachowując niezmienną inną właściwość, na przykład w przypadku nici — wytrzymałość mechaniczną.

Próby wybarwienia przy użyciu barwników kwasowych przeprowadzano w sposób następujący:

Przygotowanie nici.

bom barwienia Błękitem Alizarynowym Trwałym R, który należy do grupy barwników kwasowych.

Właściwości	Próba kontrolna niebarwiona	Próba kontrolna niebarwiona, odtłuszczona	Próba barwiona
Miano (Tx)	104	111	116
Obciążenie przy zerwaniu (g)	450	482	493
Wytrzymałość (g/Tx)	4,3	4,3	4,27
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	596	674	707

Badania trwałości na działanie światła, na pranie (w temperaturze 60°C i w obecności sody), na działanie potu, wody morskiej i wody chlorowanej (0,5 g/l aktywnego chloru, pH około 10,3) przeprowadzane na niciach barwionych różnymi barwnikami kwasowymi wykazują, że nici te odznaczają się godnymi uwagi właściwościami.

Badanie trwałości	Nici barwione barwnikami kwasowymi
na działanie światła	trwałość dość dobra do bardzo dobrej
na pranie w temperaturze 60°C	trwałość dość dobra do doskonałej
na działanie potu	trwałość dość dobra do doskonałej
na działanie wody morskiej	trwałość dość dobra do bardzo dobrej
na działanie chloru	trwałość bardzo dobra do doskonałej

Przykład II. Prepolimer otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I traktuje się 107,74 g (0,5 mola) produktu reakcji dwupropylenotrójaminy z aldehydem mrówkowym, otrzymanego sposobem opisanym uprzednio, przy stosowaniu równomolowego stosunku surowców, stanowiącego jedyną substancję powodującą wzrost łańcuchów.

Reakcję wzrostu łańcuchów, przędzenie otrzymanego poliuretanu, próby wybarwień, badania właściwości mechanicznych i trwałości barwionych nici prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I.

Procent barwnika osadzonego na włóknie wzrasta do wartości 1,2 w przypadku barwienia „przemysłowego” (to znaczy przy użyciu kąpieli farbiarskiej zawierającej 5% Błękitu Alizarynowego Trwałego R w stosunku do ciężaru włókna). Ilość ta jest nieco wyższa (o 0,1%) od ilości barwnika osadzone-

go na włóknie wytwarzanym w tych samych warunkach, lecz przy stosowaniu innej substancji powodującej wzrost łańcucha, a mianowicie N-metyloimino-bis-propyloaminy — substancji uznanej za dobry środek powodujący wzrost łańcuchów.

Przykład III. Warunki procesu są identyczne jak opisano w przykładzie I. Różnica dotyczy jedynie pierwszej spośród substancji zastosowanych w charakterze środków powodujących wzrost łańcuchów; zastępuje się w jej syntezie aldehyd mrówkowy równomolową ilością aldehydu octowego.

Otrzymuje się nici, które poddawane takim samym próbom barwienia wskazują zadowalające właściwości, porównywalne z wynikami uzyskanymi w badaniach opisanych w przykładzie I.

Ilość barwnika osadzonego na włóknie w próbkach wybarwień prowadzonych metodą „przemysłową” wzrasta w tym przypadku do 1,8%. Jest to ilość znacznie wyższa od wykazywanej w badaniach kontrolnych (wykonywanych jak opisano w przykładzie II), w których wynosi ona 1,1%.

Przykład IV. Zastosowany w przykładzie III aldehyd octowy zastępuje się odpowiednio aldehydami: propionowym, masłowym i benzoesowym, użytymi w ilościach równomolowych. Otrzymywane roztwory poliuretanu o budowie liniowej, segmentowej, wytworzonego w wyniku zastosowania wymienionych aldehydów do syntezy substancji powodujących wzrost łańcuchów, poddaje się następnie przędzeniu w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się nici odznaczające się poprawionymi właściwościami farbiarskimi.

Ilość osadzonego na włóknie barwnika w próbkach prowadzonych metodą przemysłową jest niemal jednakowa w przypadku stosowania produktów reakcji dwupropylenotrójaminy z aldehydami: propionowym i masłowym.

W przypadku stosowania produktu reakcji dwupropylenotrójaminy z aldehydem benzoesowym ilość ta wynosi 1,8%, a więc jest wyraźnie wyższa od uzyskiwanej w próbkach kontrolnych opisanych w przykładzie II. Włókna tego typu pozwalają uzyskiwać wybarwienia o ciemnych odcieniach, a ich właściwości mechaniczne pozostają niezmiennie i odpowiadają charakterystyce podanej w przykładzie I. Badania wybarwień wykazują ich doskonałą trwałość, porównywalną także z charakterystyką podaną w przykładzie I.

Przykład V. Produkt reakcji dwupropylenotrójaminy z aldehydem mrówkowym (użytych w ilościach równomolowych) stosowany w procesie opisanym w przykładzie I zastępuje się produktem reakcji równomolowych ilości dwuetylenotrójaminy z aldehydem mrówkowym. Inne warunki pozostają takie same jak w przykładzie I.

Uzyskuje się rezultaty analogiczne jak w przykładzie I. Nici dają się barwić na ciemne odcienie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów uretanowych o budowie liniowej, polegający na reakcji prepolimeru o cząsteczkach zakończonych grupami izocyanianowymi, w środowisku rozpuszczalnika poliuretanu, z co najmniej jedną substancją powodującą

wzrost łańcuchów, **znamienny tym**, że co najmniej jedną z substancji powodujących wzrost łańcuchów stanowi produkt reakcji dwualkilenotrójminy

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array}$$

o wzorze ogólnym $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{N}-\text{R}''-\text{NH}_2$, w którym R' i R'' oznaczają identyczne lub różne grupy alkenowe, zawierające 1—4 atomów węgla, o łańcuchu rozgałęzionym lub nierozgałęzionym, z aldehydem o wzorze ogólnym RCHO , w którym R oznacza wodór, grupę alkilową, aryłową lub aryloalkilową albo pierścień heterocykliczny, prowadzonej przy stosunku molowym aminy do aldehydu wynoszącym 0,8—1,2 korzystnie 0,9—1,1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dwualkilenotrójminę stosuje się dwuetylenotrójminę lub dwupropylenotrójminę.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aldehydy stosuje się aldehyd mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, benzoesowy, izomasłowy albo salicyłowy.

5 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatkową substancję powodującą wzrost łańcuchów stosuje się etylenodwuaminę.

10 5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid.

6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloacetamid.

15 7. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się sulfotlenek dwumetylu.