

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 125395

Int. Cl. C 08 g 22/06 kl. 39b⁵-22/06

Patentsøknad nr. 480/69 Inngitt 7.2.1969
Løpedag -
Søknaden alment tilgjengelig fra 11.8.1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 4.9.1972
Prioritet begjært fra: 9.2.1968 Frankrike,
nr. 139.336

Rhône-Poulenc S.A.,
22, Avenue Montaigne, Paris 8, Frankrike.

Oppfinner: Jean Robin, 21 rue Duguesclin, Lyon 6^e,
Frankrike.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Polyuretansegment-elastomerer for frem-
stilling av fibre, filmer og lakker.

Oppfinnelsen vedrører polyuretansegment-elastomerer
for fremstilling av fibre, filmer og lakker.

Segmentelastomerer av polyuretantypen er velkjente
produkter som vanligvis fremstilles ved kondensasjon av et overskudd
av et diisocyanat med en makrodiol for å danne en forpolymer med
isocyanatgrupper i endestilling, hvis molekyler man kopler ved hjelp
av difunksjonelle forbindelser inneholdende aktive hydrogenatomer.
Slike difunksjonelle forbindelser kan eksempelvis være glykoler,
diaminer, aminoalkoholer eller også dihydrazider. Diaminene utgjør
imidlertid de oftest anvendte koplingsmidlene.

Disse elastomerer som bl.a. har polyuretan- og mer
generelt polykarbamidsekvenser, har forskjellige kjemiske, fysikalske
Kfr. kl. 22g-3/72

eller mekaniske egenskaper avhengig av diisocyanatet og koplingsmidlet som anvendes under deres fremstilling.

I de fleste tilfelle fordrer man elastomerer på basis av aromatiske diisocyanater som 2,4- eller 2,6-diisocyanato-toluen eller også bis(4-isocyanato-fenyl)-metan, for de har vanligvis gode mekaniske egenskaper. Imidlertid har disse elastomerer en meget alvorlig ulempe. Når de utsettes for sollys, gulner de meget hurtig, hvilket har til følge at i stor utstrekning reduseres deres anvendbarhet som tråder eller fibre, spesielt hvis man ønsker å oppnå tekstilprodukter med vanlig hvithet. Dessuten følges denne fargeforandring vanligvis av en nedbrytning av de polymere, hvilket medfører en vesentlig nedgang i de mekaniske egenskaper.

For å bøte på disse ulemper har man foreslått å tilsette forskjellige typer stabiliseringsmidler til disse elastomerer, men vanligvis sikrer disse stoffer bare et meget utilstrekkelig og fremfor alt tidsbegrenset beskyttelse. Man konstaterer dessuten meget ofte at, hvis disse midler øker middelnivået av visse egenskaper, så tilveiebringer de meget ofte en klar nedgang av de mekaniske egenskaper.

Det er forøvrig kjent at resistensen hos disse polymerer overfor sollys forbedres i stor utstrekning når nitrogenatomene i uretan- eller karbamidgruppene i disse polymerer ikke er bundet direkte til aromatiske ringer. Polyuretanelastomerene som har en slik konfigurasjon, har imidlertid fremkalt liten interesse, spesielt innen tekstilindustrien, for bortsett fra sin fotostabilitet er middelnivået av deres egenskaper vanligvis lavt. Dessuten er de vanligvis uoppløselige eller lite oppløselige i de vanlige polare oppløsningsmidler som dimetylformamid og dimetylacetamid. Oppløseligheten i dimetylformamid er en betydelig faktor i industriell henseende, for dette oppløsningsmiddel er spesielt fordelaktig ved spinning i oppløsning av denne type av elastomere.

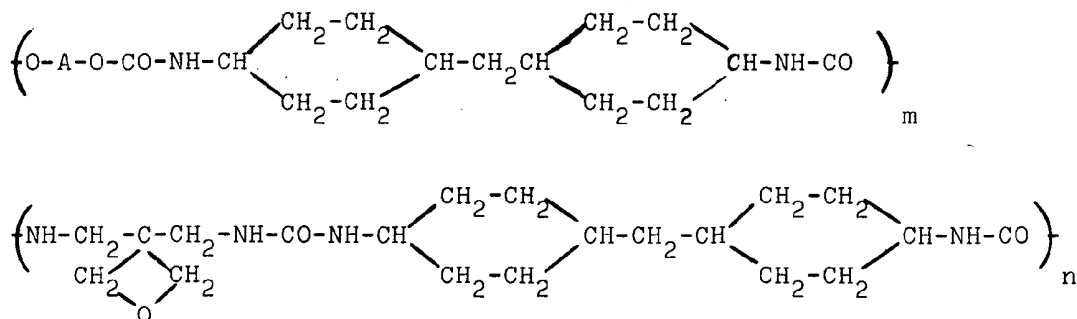
Fra US-patent nr. 2.855.386 og 2.871.227, er forbindelsene bis(4-isocyanatocykloheksyl)-metan og bis 3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan kjent hver for seg sammen med andre reaksjonsdeltagere som bestanddel i polyuretanelastomere.

Foreliggende oppfinnelse skiller seg fra disse patenter ved at i henhold til oppfinnelsen de følgende to betingelser samtidig skal være oppfylt, nemlig a) anvendelse av bis(4-isocyanatocykloheksyl)-metan som diisocyanat ved fremstilling av forpolymeren

(makropolyisocyanatet) og b) anvendelse av bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan som koblingsmiddel. Ved tilpassing av disse vilkår, kan man få en elastomer som har et antall bemerkelsesverdige egenskaper, nemlig en utmerket bestandighet mot lys, et mykningspunkt over 200°C, høy bruddfasthet og bruddutvidelse samt oppløselighet i dimetylformamid.

Man har nå funnet nye segmentelastomerer av polyuretantypen som er meget oppløselig i dimetylformamid og har mekaniske og fysikalske egenskaper som muliggjør deres anvendelse innen tekstilindustrien. Således har de et mykningspunkt over 200°C, en høy bruddutvidelse og høy bruddfasthet samt også en lav blivende tøying. Dessuten, når man utsetter disse elastomere for en forlenget eksponering for sollys, beholder de praktisk talt sin hvithet og sine mekaniske egenskaper.

Oppfinnelsen vedrører polyuretansegmentelastomere for fremstilling av fibre, filmer og lakker, idet de elastomere er karakterisert ved at de hovedsakelig består av monomerenheter med formler



hvor m og n betegner hele tall mellom 20 og 400, og A betegner den polymere rest av en makrodiol HO-A-OH, idet makrodiolen har en molekylvekt mellom 700 og 5000 og et smeltepunkt lavere enn 80°C.

Disse polymerer fremstilles ved omsetning av et overskudd av bis(4-isocyanato-cykloheksyl)-metan med en makrodiol og påfølgende kopling av kjedene av den således oppnådde forpolymere inneholdende isocyanatgrupper i endestillinger ved hjelp av bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan.

De makrodioler som kan anvendes er α,ω-dihydrokspolymerer som har en molekylvekt mellom 700 og 5000, fortrinnsvis mellom 1400 og 3500 og et smeltepunkt under 80°C. Slike makrodioler kan velges blant polyestrene hvis syretall fortrinnsvis er lavere enn 10. Disse polyestere fåes vanligvis ved omsetning mellom en eller flere dikarboksylsyrer og en egnet mengde av en eller flere

dialkoholer. Blant de vanligst anvendte disyrene kan nevnes alifatisk disyrer som ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, pimelinsyre, suberinsyre, azelainsyre eller også sebacinsyre, cykloalifatiske disyrer som cykloheksan-1,4-dikarbonsyre, aromatiske syrer som o-, m- og p-ftalsyrer. Som eksempel på dialkoholer kan nevnes 1,2-etandiol, 1,2- og 1,3-propandiol, 1,2-, 1,3- og 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-heksandiol, 1,10-dekandiol eller også 2,2-dimetyl-1,3-propandiol.

En annen metode for å komme frem til α,ω -dihydroksypolyestere består i å utsette laktoner for polykondensasjon i nærvær av dialkoholer.

Man kan også anvende α,ω -dihydroksypolyetere dannet ved polykondensasjon av alkylenoksyder anvendt alene eller i forbindelse med dialkoholer. Blant de anvendbare alkylenoksydene foretrekker man spesielt etylenoksyd, propylenoksyd eller også tetrahydrofuran.

Det kan også anvendes α,ω -dihydroksypolyesteramider, α,ω -dihydroksypolyuretaner, eller makrodioler med karbonkjeder som har en hydroksylgruppe i hver ende av kjeden, som polybutadiener eller sampolymerer av butadienisobutylen som har hydroksylgrupper i α - og ω -stillingene.

Bis(4-isocyanato-cykloheksyl)-metan som inngår ved fremstillingen av de elastomere i henhold til oppfinnelsen kan være en blanding med varierende mengder av trans-trans-, cis-trans- og cis-cis-isomere. Således passer det produkt meget godt som fåes ved fosgenering av bis(4-amino-cykloheksyl)-metan, som på sin side er fremstilt ved katalytisk hydrering av bis(4-amino-fenyl)-metan. Dette produkt inneholder gjennomsnittlig 60-80 deler av trans-trans-isomer pr. 40-20 deler cis-trans-isomer, mens mengden av cis-cis-isomer er liten.

Fremstillingen av forpolymere med isocyanatgrupper i endestillingene utføres ved omsetning av makrodioler med bis(4-isocyanato-cykloheksyl)-metan i forholdet 1 mol makrodiol pr. 1,5 - 3, fortrinnsvis 2 mol diisocyanat. Fremgangsmåten utføres ved en temperatur under 150°C , fortrinnsvis mellom 100 og 130°C , eventuelt i nærvær av et inert og vannfritt oppløsningsmiddel som toluen under nødvendig tid for omsetning av minst 95% av hydroksylgruppene.

Tilsetningen av alt bis(4-isocyanato-cykloheksyl)-

metan kan skje samtidig, men man kan også først anvende bare en del av diisocyanatet, eksempelvis mellom ca. 1,1 og 1,8 mol pr. 1 mol makrodiol, og deretter tilsette resten av diisocyanatet under oppvarmningen. Denne senere fremgangsmåte muliggjør i visse tilfelle å forbedre den elastomeres egenskaper og spesielt å nedsette den blivende tøyning.

Koplingen mellom kjedene av den således dannede forpolymer utføres ved hjelp av bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan. Dette diamin kan fåes meget lett idet det gåes ut fra pentaerytritol i henhold til den metode som angis av T.W. Campbell, Journ. Org. Chem. 22, 1029 (1957). Diaminet anvendes fortrinnsvis i form av oppløsning i et oppløsningsmiddel som er inert ved arbeidsbetingelsene, og reaksjonen utføres i nærvær av et oppløsningsmiddel for den endelige polymer, fortrinnsvis ved værelsestemperatur. Blant de oppløsningsmidler som kan anvendes kan nevnes dimetylformamid, 1,1,3,3-tetrametyl-karbamid, N-metylpyrrolidon, dimetylsulfoksyd eller tris(dimetylamino)fosfinoksyd. Blant disse er dimetylformamid spesielt fordelaktig å anvende.

Kopplingsreaksjonen kan utføres ved tilsetning av diaminene i den forpolymere eller omvendt. Når man innfører diaminet i den forpolymere, kan man unngå en uheldig økning av viskositeten ved slutten av reaksjonen ved å tilsette en liten mengde av alifatisk monoamin, som fortrinnsvis har et kokepunkt lavere enn 180°C ved atmosfæretrykk. Den totale mengde av anvendt amin [bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan + eventuell monoamin] svarer til et antall aminogrupper som representerer ca. 100-105% av antallet isocyanatgrupper hos den forpolymere, idet de aminogrupper som stammer fra det eventuelt anvendte monoamin representerer maksimalt 5% av det totale antall aminogrupper.

De således dannede segmentelastomerer av polyuretan-typen muliggjør oppnåelse av konsentrerte oppløsninger i dimetylformamid, f.eks. med mer enn 30 vekt% polymer. Disse oppløsninger har en stabil viskositet i lengere tid. De kan anvendes for formning av tråder i henhold til kjente fremgangsmåter for tørr- eller våtspinning, eventuelt under tilsetning av forskjellige fyllstoffer, hvis anvendelse er velkjent for fagfolk. I denne henseende kan nevnes spesielt hvite pigmenter som sink- eller titanoksyder.

Nedenstående eksempler viser hvorledes oppfinnelsen kan utføres i praksis. De forskjellige mekaniske egenskaper som er

125395

6

omtalt i disse eksempler, er bestemt i henhold til den franske norm AFNOR T 46.002.

Eksempel 1.

I en 0,5 liters kolbe av Pyrex-glass fyller man 81,1 g toluen og 89,6 g av en polyester med molekylvekt 1791 (syretall 1,4, hydroksyltall 61,1, smeltepunkt $35-36^{\circ}\text{C}$), som er dannet ved forestring med adipinsyre av en blanding av 1,6-heksandiol og 2,2-dimetyl-1,3-propandiol, idet molforholdet mellom dialkoholene er 80/20. Man avdestillerer 36,5 g toluen for å dehydratisere blandingen, og deretter tilsetter man i oppløsningen ved 100°C 26,2 g bis(4-isocyanato-cykloheksyl)-metan - smeltepunkt ca. 60°C - oppløst i 36,5 g vannfri toluen. Man oppvarmer til tilbakeløp i 2 timer og får etter avkjøling en oppløsning av den forpolymere inneholdende 0,0504 isocyanatgrupper pr. 100 g oppløsning. I et sylindrisk reaksjonskar på 250 ml under nitrogenatmosfære innfører man 44 g av oppløsningen av den forpolymere fortynnet med 73 ml dimetylformamid og tilsetter i løpet av 30 minutter under god omrøring en oppløsning av 1,306 g bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan i 39 ml dimetylformamid. Man får en klar og homogen oppløsning med en viskositet på 20 P ved 25°C , som man heller ut i en tykkelse av 50/100 mm. Etter tørkning ved 120°C i 2 timer får man en film, som har nedenfor stående mekaniske og fysikalske egenskaper:

bruddfasthet	618 kg/cm ²
bruddutvidelse	603%
belastning for 100% tøyning	45 kg/cm ²
tilbakeblivende tøyning umiddelbart etter 100% tøyning	5-6%
mykningspunkt	200°C .

Man måler likeledes motstandskraften ved lys for den dannede film ved hjelp av apparatet "Xenotext 450". I dette apparat utsettes filmen for bestråling fra en xenonlampe, som gir et spektrum med en sammensetning omtrent som for sollys. Etter 2 timers eksponering er hvitheten ved denne film identisk med hvitheten for en prøve som ikke er utsatt for bestråling.

Eksempel 2.

I en 2 liters kolbe av Pyrex-glass har man 333 g toluen og 370 g av en polyester med molekylvekt 1850 (syretall 1,2, hydroksyltall 59,4, smeltepunkt 29°C), som fåes ved forestring med adipinsyre av en blanding av 1,6-heksandiol og 2,2-dimetyl-1,3-

propandiol, idet molforholdet mellom diolene er 66/34. Man destillerer av 253 g toluen for å dehydratisere blandingen og tilsetter deretter i oppløsningen ved ca. 100°C 74,1 g bis(4-isocyanatocykloheksyl)-metan oppløst i 200 g vannfri toluen. Man oppvarmer til tilbakeløp i 45 minutter, tilsetter 31,7 g bis(4-isocyanatocykloheksyl)-metan oppløst i 54 g vannfri toluen og holder den deretter på nytt under tilbakeløp i 30 minutter. Etter avkjøling får man en oppløsning av den forpolymere inneholdende 0,0502 isocyanatgrupper pr. 100 g oppløsning. I et sylindrisk reaksjonskar på 250 ml under nitrogenatmosfære innfører man 1,3 g bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan og 112 ml dimetylformamid. Man tilsetter deretter i løpet av 35 minutter og under god omrøring 44 g av den ovenfor oppnådde oppløsning av den forpolymere, idet 3/4 av denne oppløsning tilsettes i løpet av 7 minutter og resten i løpet av 28 minutter. Den således dannede oppløsning av den polymere fordeles på to deler. Den første del konsentreres til et innhold av 28% polymer ved fordampning ved 60-70°C under et redusert trykk på 4 mm Hg. Man får således en klar oppløsning, hvis viskositet ikke har variert etter en måneds lagring ved værelsestemperatur (ca. 25°C). Den andre del omdannes til en film som angitt i eksempel 1. Denne film har følgende egenskaper:

bruddfasthet	664 kg/cm ²
bruddutvidelse	587%
belastning på 100% tøyning	47,5 kg/cm ²
tilbakeblivende tøyning umiddelbart etter 100% tøyning	3-4%
mykningspunkt	210°C.

Eksempel 3.

Man arbeider som i foregående eksempel med 589,5 g av en oppløsning av forpolymer inneholdende 0,0495 isocyanatgrupper pr. 100 g oppløsning, 17,58 g bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan og 1600 ml dimetylformamid. Man får en oppløsning inneholdende 17,2 vekt% polymer hvori man innfører 5% beregnet på den polymere av titandioksyd og deretter eliminerer 732 g oppløsningsmiddel ved destillering ved 60-70°C under et redusert trykk på 4 mm Hg. Den dannede oppløsning har en viskositet på 355 P ved 25°C og et tørrinnhold på 27,7%. Denne oppløsning utsettes for strengsprøyting gjennom et munnstykke med 13 hull med en diameter på 0,5 mm i et koaguleringsbad inneholdende en blanding vann-dimetylformamid

125395

8

(25/75 volumdelere), som holdes ved 25°C. Man får en tråd med en titer på 260 denier, som etter vaskning og deretter tørkning i en halv time ved 150°C har en bruddfasthet på 0,9 g/denier og en bruddutvidelse på 710%.

Eksempel 4.

I en 2 liters kolbe av Pyrex-glass fyller man 325 g toluen og 358 g av en polyester med molekylvekt 1790 (syretall 0,9, hydroksyltall 61,6, smeltepunkt lavere enn 25°C), som er dannet ved forestring av 1,2-etandiol med en blanding av adipinsyre og azelainsyre, idet molforholdet mellom disyrene er 50/50. Man arbeider deretter som angitt i eksempel 1 for å oppnå en oppløsning av forpolymere inneholdende 0,0534 isocyanatgrupper pr. 100 g oppløsning. Man fortsetter fremgangsmåten som angitt i eksempel 2 under anvendelse av 1,886 g bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan, 160 ml dimetylformamid og 58,5 g oppløsning av den forpolymere. Man får en klar oppløsning som man omdanner til film som angitt i eksempel 1.

Denne film har følgende egenskaper:

bruddfasthet	611 kg/cm ²
bruddutvidelse	718%
belastning for 100% tøyning	42,3 kg/cm ²
tilbakeblivende tøyning umiddelbart etter 100% tøyning	3-4%
mykningspunkt	210°C.

Eksempel 5.

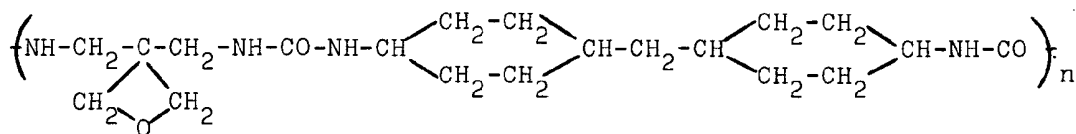
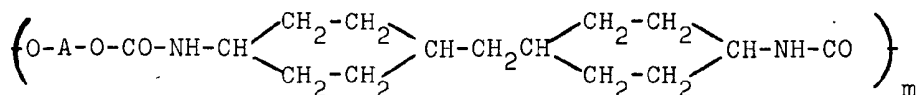
I en kolbe på 300 ml fyller man 121,2 g polytetrahydrofuran med en molekylvekt på 2020 og 107 g toluen. Man avdestiller 63,4 g toluen for å dehydratisere polyeteren. Man påfyller deretter 22,2 g 4,4'-diisocyanato-dicykloheksylmetan med en renhet på 99% og 42,6 g toluen. Man oppvarmer det hele i 2 timer under tilbakeløp og omrøring. Man stopper omrøringen og oppvarmningen og innfører deretter 9,55 g 4,4'-diisocyanato-dicykloheksylmetan og 20,8 g toluen. Man oppvarmer i 30 minutter under tilbakeløp av toluen under omrøring. Etter avkjøling får man en oppløsning av forpolymer inneholdende 0,0473 NCO-grupper pr. 100 g oppløsning. I et reaksjonskar på 250 ml inneholdende 1,536 g 98,2%-ig bis-3,3-(aminometyl)-oksacyklobutan og 145 ml dimetylformamid heller man 55 g av den på forhånd fremstilte oppløsning av den forpolymere. Ca. 3/4 av denne forpolymere tilsettes i løpet av 8 minutter og resten i løpet av 40 minutter. Man får en klar oppløsning av den

polymere med en konsentrasjon på 17,4%, hvis viskositet ved 25°C er 30 P. Man fremstiller idet det gâes ut fra denne oppløsning en film som angitt i eksempel 1. Egenskapene for denne film er følgende:

bruddfasthet	472 kg/cm ²
bruddutvidelse	660%
belastning for 100% tøyning	33,4 kg/cm ²
tilbakeblivende tøyning umiddelbart etter 100% tøyning	3-4%
mykningspunkt	198°C.

P a t e n t k r a v :

1. Polyuretansegment-elastomerer for fremstilling av fibre, filmer og lakker, k a r a k t e r i s e r t ved at de hovedsakelig består av monomerenheter med formler



hvor m og n betegner hele tall mellom 20 og 400, og A betegner den polymere rest av en makrodiol HO-A-OH, idet makrodiolen har en molekylvekt mellom 700 og 5000 og et smeltepunkt lavere enn 80°C.

2. Elastomer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at makrodiolen er en α,ω-dihydroksy-polyester på basis av adipinsyre og en blanding av 1,6-heksandiol og 2,2-dimetyl-1,3-propandiol.

3. Elastomer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at makrodiolen er en α,ω-dihydroksy-polyester på basis av 1,2-etandiol og en blanding av adipinsyre og azelainsyre.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.855.386, 2.871.227 (begge 260-77.5)