

2

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

69 628

Patent dodatkowy  
do patentu

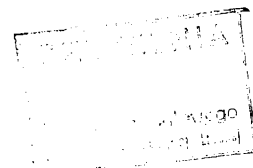
Kl. 39b<sup>5</sup>, 22/18

Zgłoszono: 13.II.1968 (P 125 233)

Pierwszeństwo: 17.II.1967 Stany  
Zjednoczone  
Ameryki

MKP C08g 22/18

Opublikowano: 20.II.1974



Twórca wynalazku: Timothy Victor Peters

Właściciel patentu: Societé Ameliotex Inc., Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

## Sposób wytwarzania roztworów polimerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania roztworów polimerów uretanowych o budowie liniowej i wysokim ciężarze cząsteczkowym, które mogą być stosowane przede wszystkim jako włókna elastomerowe.

Elastomerowe polimery uretanowe są produktami znanymi i znajdują zastosowanie w produkcji różnych wyrobów formowanych, na przykład błon, włókien, nici, tworzywa piankowych i innych.

Roztwory poliuretanów w rozpuszczalnikach organicznych są szczególnie przydatne do wytwarzania włókien, błon, nici, powłok i barwnych emalii.

Polimery uretanowe o budowie liniowej i ich roztwory stosowane do przędzenia otrzymuje się następującymi metodami.

Poliester lub polieter o budowie liniowej i cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi, o ciężarze cząsteczkowym od około 500 do 5000 poddaje się reakcji blokowej z dwuizocyjanianem użytym w ilości bliskiej stechiometrycznej. Otrzymany elastomer rozpuszcza się następnie w odpowiednim rozpuszczalniku.

Prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi otrzymuje się w reakcji poliestru lub polieteru o budowie liniowej i cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi, którego ciężar cząsteczkowy wynosi od około 500 do 5000 z dwuizocyjanianem użytym w ilości 1,5–2,5-krotnie większej od ilości potrzebnej stechiometrycznie. Otrzymany prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi poddaje się reakcji z substancją powodującą wzrost łańcuchów i traktuje rozpuszczalnikiem w sposób opisany poniżej.

2

Prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi poddaje się reakcji z substancją powodującą wzrost łańcuchów, na przykład glikolem lub dwuaminą, albo innym związkiem zawierającym dwa reaktywne atomy wodoru. Reakcję tę prowadzi się metodą blokową. Tak otrzymany polimer rozpuszcza się następnie w odpowiednim rozpuszczalniku.

Prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi poddaje się reakcji z substancją powodującą wzrost łańcuchów w obecności rozpuszczalnika.

Dwie pierwsze spośród opisanych wyżej metod mogą być stosowane jedynie do takich układów w których reakcja zachodzi ze stosunkowo niewielką szybkością. Reakcje grupy izocyjanianowej z reaktywnym wodorem, takim jak wodór grupy wodorotlenowej lub aminy, są egzotermiczne, a ich przebieg nie może być kontrolowany przy prowadzeniu reakcji metodą blokową, jeśli szybkość reakcji jest duża, jak na przykład w przypadku reakcji propolimerów uretanowych o cząsteczkach zakończonych grupami stanowiącymi symetryczne aromatyczne izocyjaniany z alifatycznymi pierwszorzędowymi dwuaminami – substancjami powodującymi wzrost łańcuchów. Nawet jednak i w tych przypadkach, gdy reakcje zachodzą z niewielką szybkością uzyskuje się często polimery uretanowe, których rozpuszczenie sprawia trudności. Rozpuszczenie poliuretanów wymaga z reguły doprowadzenia ciepła i intensywnego mieszania, co powoduje często niepożądaną degradację polimerów.

Opisaną wyżej metodę prowadzenia reakcji wzrostu łańcucha w roztworze stosuje się dla układów charakteryzujących się większą szybkością reakcji. Zastosowanie tej metody

jest jednak ograniczone w odniesieniu do reakcji symetrycznych aromatycznych izocyjanianów z pierwszorzędowymi alifatycznymi dwuaminami, ponieważ w okresie wzrostu łańcucha w roztworze występuje niemal z reguły żelowanie.

Żele można rozpuścić przez ich ogrzanie i silne mieszanie, ale towarzyszy temu niepożądane zjawisko częściowej degradacji polimeru.

Jest rzeczą znaną, że dobre właściwości mechaniczne produktu uzyskuje się pod warunkiem, że stosowane dwuizocyjaniany i substancje powodujące wzrost łańcucha są tak dobrane, że tworzą one w łańcuchach polimerów krótkie segmenty oddziałujące się podwyższonym stopniem wzajemnego oddziaływania z innymi identycznymi segmentami tej samej cząsteczki polimeru lub cząsteczek sąsiednich. Najpowszechniej stosowanymi izocyjanianami są symetryczne aromatyczne dwuizocyjaniany, takie jak na przykład 1,5-naftylenodwuizocyjanian i p-fenylenodwuizocyjanian. Substancjami powodującymi wzrost łańcucha z umiarkowaną szybkością, które stosuje się z wymienionymi dwuizocyjanianami w procesach przebiegających w roztworach są cykliczne dwuaminy, ewentualnie takie, w których występują przeszkody przestrzenne, na przykład piperazyna lub dwuamino-mentan. Pierścienie lub grupy boczne oddziałują w kierunku zmniejszenia sił przyciągania międzycząsteczkowego polimerów w taki sposób, że uzyskiwane polimery odznaczają się dobrą rozpuszczalnością, lecz stosunkowo niekorzystnymi właściwościami mechanicznymi.

Substancje powodujące wzrost łańcuchów, takie jak etylenodwuamina, czterometylenodwuamina i 1,3-dwuamino-propan, nie mające grup powodujących zanik oddziaływań międzycząsteczkowych i dlatego dające polimery o lepszych właściwościach mechanicznych, nie mogą być stosowane do otrzymywania roztworów polimerów o zadowalających właściwościach znanymi metodami z powodu gwałtownego przebiegu ich reakcji z izocyjanianami i tworzenia żelów, co jak wspomniano wyżej jest zjawiskiem niepożądanym.

Polimery poliuretanowe wytwarzane znanymi metodami w wyniku wzrostu łańcuchów w roztworach charakteryzowały się tym, że nie dawały się one łatwo rozpuścić po uformowaniu w postaci włókien, nitki i podobnych i usunięciu rozpuszczalnika. Odnosi się to szczególnie do produktów odznaczających się dobrymi właściwościami mechanicznymi w postaci nici. Zła rozpuszczalność stanowi pewną niedogodność, ponieważ braki produkcyjne nie mogą być powtórnie rozpuszczone i przerobione na produkty o dobrych właściwościach.

Znany jest sposób otrzymywania roztworów polimerów uretanowych nie tworzących żelów. Według tego sposobu reakcja wzrostu łańcuchów zachodzi przy stosowaniu co najmniej dwóch różnych dwuamin w dwóch oddzielnych etapach. Sposób ten jakkolwiek stanowił duży postęp w stosunku do metod znanych, jest dosyć skomplikowany z punktu widzenia zastosowania przemysłowego z uwagi na konieczność realizacji procesu w dwóch etapach. Ponadto charakterystyka otrzymywanych roztworów odbiega od właściwości cieczy newtonowskich.

Sposobem według wynalazku roztwory polimerów uretanowych wytwarza się w reakcji dwuizocyjanianów użytych w stechiometrycznym nadmiarze, z poliestrem, polieterem lub poliestroeterem o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i o ciężarze cząsteczkowym 500–5000, korzystnie 1500–2500, albo z mieszaniną co najmniej dwóch takich związków z tym, że średni ciężar cząsteczkowy użytej mieszaniny powinien mieścić się w podanych granicach. Otrzymany w ten sposób prepolimer o budowie liniowej, za-

kończony grupami izocyjanianowymi, poddaje się reakcji w środowisku rozpuszczalnika takiego jak dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid lub sulfotlenek dwumetylu, z substancją powodującą wzrost łańcucha. Substancją tą może być na przykład pierwszorzędowa alifatyczna dwuamina lub mieszanina takich amin (zawierająca ewentualnie także niewielkie ilości innych amin).

W sposobie według wynalazku jako dwuizocyjaniany stosuje się mieszaninę dwuizocyjanianów zawierającą w przeważającej ilości symetryczny dwuizocyjanian nie podstawiony w pozycji  $\alpha$  w stosunku do grup izocyjanianowych, a w mniejszej ilości dwuizocyjanian podstawiony w pozycji  $\alpha$  w stosunku do co najmniej jednej grupy izocyjanianowej, a czynnik powodujący wzrost łańcucha zawiera co najmniej 70% co najmniej jednej alifatycznej pierwszorzędowej dwuaminy. Reakcję pomiędzy dwuizocyjanianami i polimerami zakończonymi grupami wodorotlenowymi prowadzi się w podwyższonej temperaturze.

W wyniku reakcji otrzymuje się poliuretan o budowie liniowej, którego roztwory mogą być przerabiane następnie na błony, włókna lub inne artykuły formowane. Dzięki doskonałym własnościom mechanicznym polimerów uretanowych otrzymywanych według wynalazku są one szczególnie przydatne do wyrobu nici i włókien metodami stosowanymi normalnie w przędzalnictwie – suchymi lub mokrymi.

Jeżeli produkt końcowy ma mieć postać włókna lub nici, to najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się stosując glikole lub mieszaniny glikoli o temperaturze topnienia niższej od 50°C.

Poliestry zakończone grupami hydroksylowymi stosowane w sposobie według wynalazku, otrzymuje się na przykład w reakcji glikoli o niskim ciężarze cząsteczkowym z kwasami dwukarboksylowymi lub chlorkami kwasowymi. Glikolami o niskim ciężarze cząsteczkowym mogą być na przykład: glikol etylenowy, glikol propylenowy, 1,4-dwuhydroksybutan, 1,3-dwuhydroksy-2,2-dwumetylopropan, 1,6-dwuhydroksyheksan. W syntezie poliestrów o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi korzystne jest także stosowanie mieszaniny glikoli o niskim ciężarze cząsteczkowym. Stosowanymi w syntezie poliestrów kwasami dwukarboksylowymi mogą być na przykład: kwas adypinowy, kwas bursztynowy, kwas suberynowy, kwas sebacynowy, kwas azelainowy. W niektórych przypadkach można stosować mieszaninę kwasów. Kwas tereftalowy może być stosowany w mieszaninie z innymi kwasami, na przykład z kwasem adypinowym. Użycie samego kwasu tereftalowego nie jest pożądane, ponieważ otrzymywany poliester charakteryzuje się zazwyczaj temperaturą topnienia wyższą od 60°C. Stosować można także chlorki wymienionych kwasów.

Stosowane w procesie poliestry można także otrzymać przez polimeryzację, a następnie wytworzenie na końcach łańcucha segmentów zakończonych grupami wodorotlenowymi.

Szczególnie korzystnymi właściwościami odznaczają się polimery zakończone grupami hydroksylowymi wywodzące się z  $\epsilon$ -kaprolaktonu.

Stosowanymi polieterami o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi mogą być na przykład polieter: polipropylenowy, policzterometylenowy i polisześciometylenowy. Polieter polietylenowy może być stosowany w mieszaninie z innymi polieterami lub poliestrami, lecz jego użyteczność jest mała, ponieważ uzyskiwane produkty odznaczają się wysoką hydrofilnością.

Polimery poliestrowo-polieterowe stosowane w sposobie według wynalazku, otrzymuje się w reakcji eteroglikolu o niskim ciężarze cząsteczkowym, takiego jak glikol dwuety-

lenowy, glikol trójetylenowy, glikol dwupropylenowy lub glikol trójpropylenowy z chlorkami kwasowymi bądź kwasami dwukarboksylowymi wymienionymi wyżej.

Spośród polimerów o budowie liniowej i cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i o ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 500–5000 najkorzystniej jest stosować polieter policzterometylenowy i polimery poliestrowe stanowiące produkty reakcji kwasu adypinowego z glikolem etylenowym, glikolem propylenowym, 1,3-dwuhydroksy-2,2-dwumetylopropanem, 1,6-dwuhydroksoheksanem bądź mieszaniną tych związków. Najkorzystniej jest stosować polimery o ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 1500–2500. Stosunek cząsteczkowy dwuizocyjanianów do polimeru o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi powinien wynosić 1,5–2,5 korzystnie 1,8–2,2.

W stosunku do całkowitej liczby moli dwuizocyjanianów udział cząsteczek dwuizocyjanianów podstawionych w położeniu  $\alpha$  w stosunku do co najmniej jednej z grup izocyjanianowych powinien wynosić od około 1–49%, korzystnie 2–25%, najkorzystniej zaś 4–10% (resztę stanowi symetryczny dwuizocyjanian nie podstawiony w położeniu  $\alpha$  w stosunku do grup izocyjanianowych).

Warunki reakcji zależą od składu surowców, a zwłaszcza od rodzaju użytych polimerów i dwuizocyjanianów. Warunki te powinny być tak dobrane, aby wszystkie grupy funkcyjne mogły reagować, ale nie mogą być one na tyle drastyczne, aby powodowały reakcję pomiędzy grupami izocyjanianowymi i wodorami karbaminianu. W większości przypadków właściwą temperaturą procesu jest temperatura 95–105°C a czas jego trwania powinien wynosić 30–90 minut.

Do symetrycznych dwuizocyjanianów niepodstawionych w położeniu  $\alpha$  w stosunku do grup izocyjanianowych, szczególnie przydatnych do stosowania w sposób według wynalazku należą: p-fenylendwuizocyjanian; p-ksylilendwuizocyjanian; m-ksylilendwuizocyjanian, 4,4-dwufenylendwuizocyjanian; metyleno-bis(p-fenylizocyjanian); 1,5-naftylendwuizocyjanian; 1,4-cykloheksylendwuizocyjanian i 1,6-sześciometylenodwuizocyjanian. Wymienione dwuizocyjaniany można stosować indywidualnie lub w mieszaninie. Z uwagi na doskonałe właściwości mechaniczne otrzymywanych polimerów, szczególnie korzystne jest stosowanie metyleno-bis(p-fenylizocyjanianu).

Do dwuizocyjanianów podstawionych w pozycji  $\alpha$  w stosunku do co najmniej jednej grupy izocyjanianowej należą: 2,4-tolilodwuizocyjanian; 2,6-tolilodwuizocyjanian, mezytylenodwuizocyjanian; durylenodwuizocyjanian; metyleno-bis(3-metylo-p-fenylizocyjanian); bis(3-metylo-p-fenylizocyjanian); bis(3-metoksy-p-fenylizocyjanian); metyleno-2,4'-dwufenylendwuizocyjanian; 4-chloro-1,3-fenylendwuizocyjanian i 2-etylo-1,3-propylenodwuizocyjanian. Można także stosować mieszaniny tych dwuizocyjanianów. Podstawnikami w pozycji  $\alpha$  są zazwyczaj rodniki: alkilowy, aryloalkilowy, aryłowy, alkoksylowy, grupa nitrowa albo chlorowec. Mieszanina zawierająca 80% 2,4-tolilodwuizocyjanianu i 20% 2,6-tolilodwuizocyjanianu jest dostępna w handlu i szczególnie przydatna.

W przeważającej liczbie przypadków pożądane jest, aby prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi był rozcieńczony jeszcze przed poddaniem go procesowi wzrostu łańcucha do stężenia wynoszącego 50–90% substancji stałej, przy użyciu tego samego rozpuszczalnika, który stosowany ma być w tym procesie. Dzięki temu obniżona zostaje lepkość prepolimeru, ułatwione do prowadzenia surowca oraz mieszanie i wymiana masy w czasie wzrostu łańcuchów.

Proces wzrostu łańcuchów można prowadzić dodając rozcieńczony prepolimer, przy intensywnym mieszaniu, do roztworu substancji powodującej wzrost łańcuchów w rozpuszczalniku. Stosując taką metodykę pracy wstrzymuje się dopływ wstępnego polimeru z chwilą, gdy lepkość roztworu osiąga założoną wartość. Jeżeli roztwór polimeru ma być stosowany do wytwarzania włókien, pożądane jest, aby jego lepkość wynosiła 50–500 P. Wartość tę uzyskuje się po wprowadzeniu 98–100% ilości prepolimeru potrzebnej do przereagowania wszystkich grup aminowych w roztworze i przy spełnieniu warunku, że ilość substancji powodującej wzrost łańcucha jest wystarczająca do wytworzenia (stechiometrycznie) 15 do 25% substancji stałych. Według alternatywnego rozwiązania roztwór substancji powodującej wzrost łańcucha wprowadza się powoli do silnie mieszanego roztworu prepolimeru uretanowego o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, aż do uzyskania roztworu o pożądanej lepkości.

W procesie wzrostu łańcucha prepolimeru o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi stosować można różne aminy. Produkt o najlepszych właściwościach mechanicznych otrzymuje się stosując alifatyczne pierwszorzędowe dwuaminy o niskim ciężarze cząsteczkowym. Można także stosować mieszaniny takich amin. Szczególnie korzystne jest użycie etylenodwuaminy. Niekiedy pożądane jest stosowanie alifatycznych pierwszorzędowych dwuamin w mieszaninie z dodatkiem innych amin, na przykład piperazyny, dwuaminopiperazyny, metyloimino-bis-propyloaminy albo metano-dwuaminy.

Uzyskuje się wtedy poprawę barwy produktu, wzrost jego powinowactwa do barwników i inne korzyści. W tych przypadkach alifatyczne pierwszorzędowe dwuaminy stanowić powinny co najmniej 70%, korzystnie powyżej 80% stosowanych amin.

Proces wzrostu łańcucha może być prowadzony w dwuetapowo zgodnie z metodą opisaną w belgijskim opisie patentowym nr 636063. Z reguły rozpuszczalniki stosowane do otrzymywania roztworów poliakrylonitrylu, na przykład dwumetyloacetamid i dwumetyloformamid mogą być również stosowane w procesie według wynalazku. Szczególnie korzystne jest stosowanie dwumetyloformamidu.

Substancje służące do przerywania wzrostu łańcuchów charakteryzujące się obecnością jednej tylko grupy aminowej, pierwszorzędowej lub drugorzędowej, mogą być stosowane w znany sposób w celu kontrolowania lepkości polimeru i procesu wzrostu łańcuchów. Związki te można mieszać z substancjami powodującymi wzrost łańcucha przed wprowadzeniem prepolimeru uretanowego zawierającego grupy izocyjanianowe. Ich udział nie może przekraczać 8–10% moliowych w przeliczeniu na grupy aminowe, a najkorzystniej jeżeli nie wynosi on więcej niż 3%. Do substancji tworzących zakończenie łańcuchów należą między innymi: dwumetyloamina, dwuetyloamina, dwuetanoloamina, N,N-dwumetylo-1,3-propanodwuamina.

Do roztworu poliuretanów dodawać można w dowolnej fazie produkcji barwniki, pigmenty, antyutleniające, stabilizatory i inne środki pomocnicze. Najkorzystniej jest dodawać te środki do roztworu po etapie wzrostu łańcucha. Jeżeli substancje pomocnicze wprowadza się we wcześniejszej fazie procesu, na przykład jeżeli miesza się je z polimerem o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi przed reakcją z dwuizocyjanianami, mieszanina może okazać się nieaktywna.

Dla jakościowego scharakteryzowania roztworów poliuretanów, przeznaczonych do przerobu na postacie użytkowe,

jest szczególnie korzystne, aby określać i porównywać trzy wartości lepkości tych roztworów, a mianowicie: lepkość roztworu po upływie 1 godziny od chwili jego sporządzenia, lepkość roztworu po upływie 24 godzin od chwili jego sporządzenia, oraz lepkość roztworu po upływie 24 godzin od chwili jego sporządzenia, bezpośrednio po silnym zmieszaniu. Efekt silnego wymieszania można uzyskać mieszając 500 ml roztworu w ciągu 30 sekund w mieszalniku Waringa. Celowe jest porównywanie uzyskanych wartości lepkości. Roztwory o najkorzystniejszych właściwościach odznaczają się stosunkiem oznaczonych lepkości bliskim 1, to znaczy, że oznaczone wartości powinny być w przybliżeniu jednakowe. Podwyższona wartość stosunku lepkości dwóch pierwszych pomiarów wskazuje, że rozpoczyna się proces żelowania roztworu polimeru. Jeżeli stosunek ten jest natomiast niższy od 1 oznacza to, że następuje degradacja polimeru. Podwyższony stosunek wartości lepkości dwóch ostatnich pomiarów wskazuje na wysoki stopień tiksotropii, co oznacza, że zanikły słabe siły oddziaływań międzycząsteczkowych. W tym przypadku utrudniony jest proces przędzenia.

Nowe polimery uretanowe, wytwarzane sposobem według wynalazku, odznaczają się doskonałymi właściwościami mechanicznymi oraz dobrą rozpuszczalnością; tworzą one stabilne roztwory w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak na przykład dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid i sulfotlenek dwumetylu. Na przykład w dwumetyloformamidzie tworzą roztwory jednorodne o niezmiennych właściwościach reologicznych. Z roztworów takich można następnie w dogodny sposób otrzymać błony, nici, włókna i inne artykuły formowane. Produkty te odznaczają się doskonałymi właściwościami mechanicznymi i mogą być łatwo rozpuszczone w celu ponownego przerobu.

Podane niżej przykłady ilustrują sposób według wynalazku. Jeżeli nie zaznaczono inaczej wszystkie wartości wyrażono w jednostkach wagowych lub procentach wagowych. Nie podano dokładnych ilości użytych prepolimerów uretanowych o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, stosowanych w etapie wzrostu łańcuchów. Proces wzrostu łańcuchów prowadzono stosując ilości tych polimerów bliskie stechiometrycznym. Zawartości stałych polimerów w roztworach po reakcji zostały podane w taki sposób, że możliwe jest pośrednio określenie ilości użytego prepolimeru. Wartość lepkości granicznej oznaczono w roztworach dwumetyloformamidu /DMF/ zawierających 0,2%  $\text{CaCl}_2$ .

**P r z y k ł a d I.** Wytwarzanie prepolimeru. 1000 g kopoliestru o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym około 2000, stanowiącego produkt reakcji mieszaniny glikolu etylenowego i glikolu propylenowego /w stosunku molowym 9 : 1/ z kwasem adypinowym, miesza się z 250 g metyleno-bis-/p-fenylizocyjanianu/. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze  $95^\circ\text{C}$  w ciągu 1 godziny przy ciągłym mieszaniu, uzyskując prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi. W czasie reakcji mieszaninę zabezpiecza się starannie od zetknięcia z powietrzem za pomocą suchego azotu.

Otrzymany prepolimer rozcieńcza się 500 g dwumetyloformamidu w celu obniżenia jego lepkości oraz ułatwienia mieszania. Część rozcieńczonego prepolimeru dodaje się powoli, przy intensywnym mieszaniu, do mieszaniny 500 g dwumetyloformamidu i 1,06 g metyloimino-bis/propyloaminy/, aż do chwili otrzymania produktu o lepkości wynoszącej około 10 P.

Otrzymany roztwór polimeru miesza się z 200 g dwumetyloformamidu, 4 g etylenodwuaminy i 0,2 g dwumetyloaminy. Do mieszaniny tej dodaje się powoli, przy intensywnym

mieszaniu, pozostałą część prepolimeru aż do uzyskania produktu o lepkości wynoszącej około 120 P. Roztwór ten zawiera około 19,2% substancji stałych, a stopień przereagowania aminy jest bliski stechiometrycznemu. Lepkość graniczna produktu mierzona w roztworze DMF wynosi 1,35. Inne właściwości produktu podano w tablicy 1.

Tablica I

| Charakterystyka                                                                             | Przykład |      |       |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------|-------|------|
|                                                                                             | I        | II   | III   | IV   |
| Lepkość                                                                                     |          |      |       |      |
| 1/ Lepkość po upływie 1 godziny od rozpoczęcia procesu wzrostu łańcucha, P                  | 120      | 125  | żel*  | 130  |
| 2/ Lepkość po upływie 24 godzin od rozpoczęcia procesu wzrostu łańcucha P                   | 310      | 132  | —     | 135  |
| 3/ Lepkość po upływie 24 godzin od rozpoczęcia procesu wzrostu łańcucha i po wymieszaniu, P | 210      | 116  | —     | 125  |
| stosunek lepkości 2/ do lepkości 1/                                                         | 2,6      | 1,05 | —     | 1,04 |
| stosunek lepkości 2/ do lepkości 3/                                                         | 1,5      | 1,14 | —     | 1,08 |
| Właściwości nici                                                                            |          |      |       |      |
| Wytrzymałość na rozciąganie, g/T                                                            | 6,8      | 6,9  | 6,0** | 7,5  |
| Wydłużenie, %                                                                               | 700      | 755  | 600   | 650  |
| Napięcie przy wydłużeniu 300%, g/T                                                          | 2,00     | 1,65 | 1,90  | 2,20 |

\* Lepkość początkowa, bezpośrednio po zakończeniu procesu wzrostu łańcucha, wynosi 35 P.

\*\* wiele słabych punktów w nici.

Roztwór poliuretanu filtruje się i wytłacza ze stałą szybkością za pomocą precyzyjnej pompy zębatej, przez dyszę przędzalniczą o 10 otworach o średnicy 0,04, tak, że otrzymuje się 10 indywidualnych włókien, które się łączą przez sklekanie w jedną nić 70 den. Dysza jest zanurzona w 40% roztworze wodnym DMF. Długość drogi przejścia nici przez kąpiel wynosi około 1 m. Indywidualne włókna łączą się skleając się po wyjściu z kąpeli. DMF usuwa się z nici w kąpeli wodnej utrzymywanej w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ . Nici przechodzą następnie przez rząd ogrzewanych bębnow suszących utrzymywanych w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  i nawijane są na szpule z szybkością 40 m/min. Właściwości roztworu i nici podano w tablicy 1.

**P r z y k ł a d II.** Wytwarzanie prepolimeru. 1000 g kopoliestru o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2000, stanowiącego produkt reakcji mieszaniny glikoli etylenowego i propylenowego, użytych w stosunku molowym 9 : 1, z kwasem adypinowym, miesza się z 230 g metyleno-bis-/p-fenylizocyjanianu/ i 13,9 g mieszaniny 80 części 2,4- i 20 części 2,6-tolilodwizocyjanianów. Reakcję prowadzi się w ciągu 1 godziny, utrzymując temperaturę  $95^\circ\text{C}$ , przy intensywnym mieszaniu. Otrzymuje się prepolimer uretanowy

o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi. W czasie reakcji mieszaninę chroni się od zetknięcia z powietrzem za pomocą suchego azotu.

Proces rozcieńczania i wzrostu łańcuchów wstępnego prepolimeru uretanowego o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi prowadzi się sposobem opisanym w przykładzie I. Lepkość otrzymanego roztworu polimeru wynosi około 125 P, a zawartość substancji stałych około 19,2%; lepkość graniczna polimeru mierzona w roztworze DMF wynosi 1,32. Reakcja zachodzi z niemal stechiometryczną wydajnością w stosunku do aminy.

Roztwór polimeru uretanowego otrzymany w sposób wyżej opisany przerabia się na nici stosując analogiczną metodykę do opisanej w przykładzie I. Uzyskane wyniki podano w tablicy 1.

**Przykład III.** Określoną ilość rozcieńczonego prepolimeru uretanowego o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, otrzymanego jak opisano w przykładzie I, dodaje się powoli do silnie mieszanego roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 0,5 g dwuetanoloaminy i 4,4 g etylenodwuaminy.

Maksymalna lepkość roztworu osiągana w warunkach, w których nie zachodzi żelowanie, wynosi około 35 P. W tym etapie roztwór zawiera około 19,2% substancji stałych. Lepkość graniczna polimeru w roztworze wynosi 1,28. Roztwór poddaje się niezwłocznie przedzeniu w sposób opisany w przykładzie I. Roztwór żeluje po upływie godziny od zakończenia reakcji wzrostu łańcucha. Tworzenie się żelu stanowi przeszkodę w operacji przedzenia i znacznie ogranicza ilość wytwarzanych nici. Uzyskane wyniki ilustrują dane zestawione w tablicy 1.

**Przykład IV.** Postępuje się jak w przykładzie III stosując rozcieńczony prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, otrzymany sposobem opisanym w przykładzie II. Przezroczysty roztwór o lepkości około 130 P uzyskuje się bez trudności. Roztwór ten jest całkowicie stabilny i nie wykazuje oznak żelowania po 40-dniowym przechowywaniu. Roztwór zawiera 19,2% substancji stałych, a lepkość graniczna polimeru w roztworze wynosi 1,36. Uzyskane wyniki ilustrują dane zestawione w tablicy 1.

**Przykład V.** Wytwarzanie prepolimeru. 1000 polieteru czterometylenowego o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym około 2000 miesza się z 54,4 g metyleno-bis/3-metylo-p-fenylizocyjanianu/ i 200 g metyleno-bis/p-fenylizocyjanianu/. Całość utrzymuje się przy ciągłym mieszanii w temperaturze 95°C, uzyskując prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, który rozcieńcza się następnie 500 g dwumetyloformamidu. Mieszaninę reakcyjną chroni się starannie przed dostępem powietrza za pomocą suchego azotu.

Rozcieńczony prepolimer uretanowy, otrzymany w sposób wyżej opisany, dodaje się powoli, przy silnym mieszanii, do roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 0,45 g dwuetanoloaminy i 4,6 g etylenodwuaminy. Uzyskuje się przezroczysty roztwór o lepkości 150 P, zawierający 19,5% substancji stałej. Lepkość graniczna polimeru w roztworze wynosi 1,38. Po miesięcznym przechowywaniu w umiarkowanej temperaturze lepkość roztworu wynosi 165 P. Stosunek lepkości mierzonej bezpośrednio po silnym wymieszaniu roztworu do lepkości przed wymieszaniem wynosi 1,10.

**Przykład VI.** Wytwarzanie prepolimeru. 1000 g kopoliestru o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotle-

nowymi i o ciężarze cząsteczkowym około 2000, otrzymanego w wyniku reakcji mieszaniny glikoli etylenowego i neopentylenowego, użytych w stosunku molowym 4 : 1 z kwasem adypinowym, poddaje się reakcji z 24,6 g bis/3-metylo-p-fenylizocyjanianu/ i 225 g metyleno-bis/p-fenylizocyjanianu/. Proces prowadzi się w temperaturze 95°C, w ciągu 1 godziny, przy ciągłym mieszanii, w atmosferze suchego azotu. Otrzymuje się prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, który następnie rozcieńcza się 500 g dwumetyloformamidu.

Określoną ilość rozcieńczonego wstępnego polimeru otrzymanego w sposób wyżej opisany dodaje się powoli do silnie mieszanego roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 0,5 g dwuetanoloaminy i 5,2 g etylenodwuaminy. Uzyskuje się przezroczysty roztwór o lepkości 100 P, zawierający 20,5% substancji stałych. Lepkość graniczna polimeru w roztworze wynosi 1,28. Właściwości roztworu nie ulegają zmianie po 6-tygodniowym przechowywaniu w umiarkowanej temperaturze.

**Przykład VII.** 1000 g poliadypinianu neopenlenowego o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2000 miesza się z 25 g metyleno-2,4'-dwufenylo-dwuizocyjanianu i 225 g metyleno-bis/p-fenylizocyjanianu/. W wyniku ogrzewania mieszaniny w ciągu godziny w temperaturze 95°C otrzymuje się polimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi, który rozcieńcza się 5000 g dwumetyloformamidu.

Określoną część rozcieńczonego prepolimeru otrzymanego w sposób wyżej opisany dodaje się powoli, przy silnym mieszanii, do roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 0,5 g dwuetanoloaminy i 4,4 g etylenodwuaminy, aż do osiągnięcia lepkości wynoszącej 130 P. Uzyskuje się przezroczysty łatwopłynny roztwór zawierający 19,2% substancji stałych. Lepkość graniczna polimeru w roztworze wynosi 1,25. Roztwór nie wykazuje żadnych zmian po 8-tygodniowym przechowywaniu w umiarkowanej temperaturze.

**Przykład VIII.** Wytwarzanie prepolimeru. 750 g poliadypinianu etylenowego o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2000 miesza się w temperaturze 105°C, w ciągu 3 godzin, z 250 g polieteru polipropylenowego o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2000 oraz 168,2 g 1,6-sześciometyleno-dwuizocyjanianu otrzymując prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi.

Otrzymany prepolimer rozcieńcza się 500 g dwumetyloformamidu i dodaje powoli do silnie mieszanego roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 0,5 g dwuetanoloaminy i 5,2 g etylenodwuaminy. Niemal natychmiast po dodaniu roztworu prepolimeru w mieszaninie reakcyjnej zaczynają powstawać cząstki żelów. Mieszanina ta jest wyraźnie niejednorodna; składa się ona ze znacznej ilości substancji stałych o postaci żelów (znajdujących się w zawieszinie) w ośrodku, który stanowi roztwór o niskiej lepkości zawierający około 3% substancji stałych. Roztwór taki nie może być stosowany w praktyce do przerobu na artykuły użytkowe.

**Przykład IX.** Wytwarzanie prepolimeru. 250 g poliadypinianu etylenowego o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2000, 250 g polieteru polipropylenowego o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi 34,6 g mieszaniny

80 części 2,4-tolilodwuizocyjanianu i 20 części 2,6-tolilodwuizocyjanianu i 134 g 1,6-sześciometylenodwuizocyjanianu poddaje się reakcji w ciągu 3 godzin, w temperaturze 105°C. Otrzymany prepolimer uretanowy rozcieńcza się następnie 500 g dwumetyloformamidu.

Określoną ilość prepolimeru otrzymanego w sposób wyżej opisany dodaje się powoli do silnie mieszanego roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 0,5 g dwuetanoloaminy i 5,2 g etylenodwuaminy. Przerywa się wprowadzanie prepolimeru z chwilą, gdy lepkość mieszaniny wynosi 50 P. Lepkość graniczna polimeru w roztworze wynosi 1,18, a zawartość substancji stałych 19,8%. Nie stwierdza się żadnych oznak żelowania po upływie tygodnia.

**Przykład X.** Wytwarzanie prepolimeru. 1000 g kopoliestru o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2000, stanowiącego produkt reakcji mieszaniny zawierającej 70% molowych 1,6-dwuhydrokseyheksanu i 30% molowych 1,3-dwuhydroksey-2,2-dwumetylopropanu z kwasem adypinowym, poddaje się reakcji z 222,5 g metyleno-bis(p-fenylizocyjanianu) i 32,6 g bis(3-metoksy-p-fenylizocyjanianu), utrzymując w ciągu 1 godziny, przy ciągłym mieszaniu, temperaturę 95°C. Otrzymany prepolimer o budowie liniowej i o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi rozcieńcza się 500 g dwumetyloformamidu.

Określoną ilość prepolimeru otrzymanego sposobem wyżej opisanym dodaje się powoli do silnie mieszanego roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 0,5 g dwuetanoloaminy i 4,4 g etylenodwuaminy. Roztwór polimeru dodaje się tak długo, aż lepkość mieszaniny osiągnie wartość 110 P. Lepkość graniczna polimeru w roztworze wynosi wtedy 1,36, a zawartość substancji stałych 19,3%. Roztwór ten nie wykazuje oznak żelowania po sześciogodniowym przechowywaniu w temperaturze otoczenia; wzrasta jedynie jego lepkość o około 15%.

**Przykład XI.** Wytwarzanie prepolimeru. 250 g poliadypinianu neopentylenowego o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2000 miesza się w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 100°C z 52,5 g 1,5-naftylenodwuizocyjanianu. Otrzymywany poliuretan o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi rozcieńcza się 100 g dwumetyloformamidu.

Określoną ilość prepolimeru otrzymanego sposobem wyżej opisanym dodaje się powoli przy intensywnym mieszanin do roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 1 g dwuetanoloaminy i 4,4 g etylenodwuaminy. Natychmiast po dodaniu prepolimeru zaczynają się tworzyć cząstki o postaci żelu; otrzymana zawiesina nie nadaje się do przerobu na włókna i błony.

**Przykład XII.** Wytwarzanie prepolimeru. 250 g poliadypinianu neopentylenowego o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2000 poddaje się reakcji z mieszaniną 42 g 1,5-naftylenodwuizocyjanianu i 14,8 g bis(3-metoksy-p-fenylizocyjanianu). Reakcję tę prowadzi się w temperaturze 100°C, w czasie 1,5 godziny. Otrzymywany prepolimer uretanowy o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi rozcieńcza się 100 g dwumetyloformamidu.

Proces wzrostu łańcuchów prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XI. Dodawanie rozcieńczonego prepolimeru wstrzymuje się z chwilą, gdy lepkość mieszaniny osiągnie wartość 50 P. W czasie wzrostu łańcuchów nie występują objawy tworzenia żelów. Otrzymany roztwór polimeru zawiera 18,6% substancji stałych i charak-

teryzuje się lepkością graniczną wynoszącą 1,46. Roztwór ten nie ulega żelowaniu w ciągu 2 dob.

**Przykład XIII.** Wytwarzanie prepolimeru. 500 g kopoliestru o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i ciężarze cząsteczkowym wynoszącym około 2000, stanowiącego produkt reakcji mieszaniny 90% molowych glikolu etylenowego i 10% molowych glikolu propylenowego z kwasem adypinowym, poddaje się reakcji w temperaturze 105°C, w czasie 1,5 godziny, z 84,2 g m-ksylilenodwuizocyjanianu i 8,7 g mieszaniny zawierającej 2,4-tolilodwuizocyjanian 2,6-tolilodwuizocyjanian w stosunku 2 : 5.

Proces rozcieńczania i wzrostu łańcuchów prepolimeru o cząsteczkach zakończonych grupami izocyjanianowymi prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I. Otrzymywany roztwór odznacza się lepkością wynoszącą 100 P i zawartością substancji stałych 19,1%. Lepkość graniczna polimeru w roztworze dwumetyloformamidu wynosi 1,30. Reakcja zachodzi z wydajnością bliską teoretycznej w stosunku do aminy. Roztwór nie wykazuje oznak żelowania po upływie 1 tygodnia.

**Przykład XIV.** Wytwarzanie prepolimeru. 500 g kopoliestru o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi, identycznego jak zastosowany w przykładzie XIII, poddaje się reakcji, w temperaturze 105°C, w ciągu 1,5 godziny, z 84,2 g m-ksylilenodwuizocyjanianu i 14,8 g bis(3-metoksy-p-fenylizocyjanianu). Otrzymany prepolimer uretanowy rozcieńcza się 200 g dwumetyloformamidu.

Określoną ilość rozcieńczonego prepolimeru, otrzymanego sposobem wyżej opisanym dodaje się powoli do energicznie mieszanego roztworu zawierającego 700 g dwumetyloformamidu, 0,5 g dwuetanoloaminy i 5,2 g etylenodwuaminy. Dodawanie rozcieńczonego prepolimeru wstrzymuje się z chwilą, gdy lepkość mieszaniny osiąga wartość 90 P. Lepkość graniczna polimeru w roztworze wynosi wówczas 1,30, a zawartość substancji stałych 19,3%. Roztwór nie wykazuje oznak żelowania po dwutygodniowym przechowywaniu w temperaturze umiarkowanej.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów polimerów uretanowych, polegający na reakcji dwuizocyjanianów użytych w stechiometrycznym nadmiarze, z poliestrem, polieterem lub poliestroeterem o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi i o ciężarze cząsteczkowym 500–5000, albo z mieszaniną co najmniej dwóch takich związków i następnej reakcji w rozpuszczalniku otrzymanego w ten sposób prepolimeru o budowie liniowej, zakończonego grupami izocyjanianowymi, z substancją powodującą wzrost łańcucha, znamienny tym, że jako dwuizocyjaniany stosuje się mieszaninę dwuizocyjanianów zawierającą w przeważającej ilości symetryczny dwuizocyjanian nie podstawiony w pozycji  $\alpha$  w stosunku do grup izocyjanianowych, a w mniejszej ilości dwuizocyjanian podstawiony w pozycji  $\alpha$  w stosunku do co najmniej jednej grupy izocyjanianowej, a czynnik powodujący wzrost łańcucha zawiera co najmniej 70% co najmniej jednej alifatycznej pierwszorzędowej dwuaminy, przy czym reakcję pomiędzy dwuizocyjanianami i polimerami zakończonymi grupami wodorotlenowymi prowadzi się w podwyższonej temperaturze.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako niepodstawione dwuizocyjaniany stosuje się p-fenylenodwuizocyjanian, p-ksylilenodwuizocyjanian, m-ksylilenodwuizocyjanian, bis(p-fenylizocyjanian), metyleno-bis(p-fenylizocyja-

nian), 1,5-naftylenodwuizocyjanian, 1,4-cykloheksylenodwuizocyjanian lub 1,6-sześciometylenodwuizocyjanian.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się dwuizocyjaniany podstawione grupami takimi jak grupa alkilowa, aryłowa, aryloalkilowa, alkoksylowa, nitrowa lub chłorowec.

4. Sposób według zastrz. 1-3, znamienny tym, że jako podstawione dwuizocyjaniany stosuje się 2,4-tolilodwuizocyjanian, 2,6-tolilodwuizocyjanian, mezytylenodwuizocyjanian, durylenodwuizocyjanian, metyleno-bis(3-metylo-p-feniloizocyjanian), bis(3-metylo-p-feniloizocyjanian), bis(3-metoksy-p-feniloizocyjanian), metyleno-2,4-dwufenylodwuizocyjanian, 4-chloro-1,3-fenylodwuizocyjanian, 2-etylo-1,3-propylenodwuizocyjanian.

5. Sposób według zastrz. 1-4, znamienny tym, że podstawione dwuizocyjaniany w stosunku do całkowitej ilości dwuizocyjanianów stosuje się w ilości 1-49% molowych.

6. Sposób według zastrz. 1-5, znamienny tym, że podstawione dwuizocyjaniany w stosunku do całkowitej ilości dwuizocyjanianów stosuje się w ilości 2-25% molowych, korzystnie 4-10% molowych.

7. Sposób według zastrz. 1-6, znamienny tym, że stosuje się polimer zakończony grupami wodorotlenowymi, którego ciężar cząsteczkowy korzystnie wynosi 1500-2500.

8. Sposób według zastrz. 1-7, znamienny tym, że stosuje się czynnik powodujący wzrost łańcuchów zawierający co najmniej 70% pierwszorzędowej alifatycznej dwuaminy, takiej jak etylenodwuamina, czterometylenodwuamina lub

1,3-dwuaminopropan oraz 30% innej aminy, takiej jak piperazyna, dwuaminopiperazyna, metyloimino-bis-propyloamina lub dwuaminomentan.

9. Sposób według zastrz. 1-8, znamienny tym, że stosuje się czynnik powodujący wzrost łańcuchów zawierający co najmniej 80% pierwszorzędowej alifatycznej aminy.

10. Sposób według zastrz. 1-9, znamienny tym, że jako substancję powodującą wzrost łańcuchów stosuje się etylenodwuaminę.

11. Sposób według zastrz. 1-10, znamienny tym, że stosunek molowy użytych dwuizocyjanianów do polimeru o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi wynosi 1,5 : 2,5, korzystnie 1,8 : 2,2.

12. Sposób według zastrz. 1-11, znamienny tym, że reakcję pomiędzy polimerami zakończonymi grupami wodorotlenowymi i dwuizocyjanianami prowadzi się w temperaturze 95-105°C.

13. Sposób według zastrz. 1-12, znamienny tym, że reakcję pomiędzy polimerami zakończonymi grupami wodorotlenowymi i dwuizocyjanianami prowadzi się w czasie 30-90 minut.

14. Sposób według zastrz. 1-13, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloacetamid lub dwumetyloformamid.

15. Sposób według zastrz. 1-14, znamienny tym, że prepolimer rozcieńcza się przed etapem wzrostu łańcuchów do zawartości 50-90% substancji stałych w tym samym rozpuszczalniku, który stosuje się następnie w reakcji wzrostu łańcuchów.