



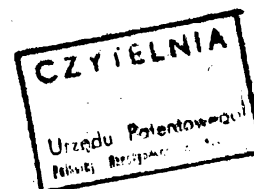
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 05 24 (P. 224 461)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 27

Opis patentowy opublikowano: 1986.03.25.



Int. Cl.³

C08G 18/87

C08K 5/36

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Maria Kosińska, Grażyna Cynkowska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania poliuretanów o zwiększonej odporności na hydrolizę

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliuretanów o zwiększonej odporności hydrolytycznej przez wprowadzenie odpowiednio dobranych dodatków.

Poliuretany, zwłaszcza otrzymywane z poliestrów jako składników polioliowych, dla wielu zastosowań wykazują niedostateczną odporność hydrolytyczną. Szczególnie dotyczy to poliuretanów eksploatowanych w warunkach podwyższonej temperatury i dużej wilgotności lub w środowisku wodnym.

Znane są sposoby zwiększania odporności hydrolytycznej poliuretanów przez dobór składników wyjściowych do syntezy lub przez dodatek stabilizatorów. Poliuretany stabilizuje się przeciw hydrolyzie związkami, które dzięki odpowiednim grupom funkcyjnym reagują z grupami kwasowymi tworzącymi się w poliuretanie na skutek hydrolyzy i działającymi autokatalitycznie na dalszy przebieg destrukcji.

Jak podano w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3 193 522, nr 3 711 439 i nr 3 716 502 efektywnymi stabilizatorami do poliuretanów są polikarbodwuimidy z aktywną grupą $-N=C=N-$, zdolną do reakcji z grupami kwasowymi. Obecność takich dodatków, jak krzemionka koloidalna (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 716 502) lub N-(trójchlorometylo)ftalimid (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 711 439) wpływa na zwiększenie efektywności działania stabilizatorów karbodwuimidowych.

2

Podstawową wadą polikarbodwuimidów jest jednak to, że nie rozpuszczają się one w poliuretanach i w rozpuszczalnikach organicznych stosowanych do syntezy poliuretanów, takich jak dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, trudno więc otrzymać jednorodny układ stabilizatora z poliuretanem, toteż — pomimo dużej reaktywności grupy funkcyjnej — ich działanie jest niedostateczne.

Inną grupę stabilizatorów stanowią związki epoksydowe. W opisie patentowym RFN nr 99 808, opisie patentowym belgijskim nr 816 688 i zgłoszeniu patentowym japońskim nr 74 012 354 podano, że związki epoksydowe wykazują silniejsze działanie stabilizujące niż polikarbodwuimidy. Alifatyczne lub aromatyczne estry glicydylowe i estry glicydylowe dodaje się do roztworu poliuretanu po syntezie, a przed procesem przetwórczym.

Stabilizatory epoksydowe podane w zgłoszeniu patentowym japońskim nr 74 012 354 mogą być wprowadzane do roztworu poliuretanu lub do środowiska reakcji, gdy graniczna liczba lepkościowa polimeru jest większa od 0,4, przy czym syntezę prowadzi się w obecności stabilizatorów do uzyskania odpowiednich własności poliuretanu.

Związki epoksydowe jako stabilizatory do poliuretanów również nie działają dostatecznie efektywnie, przypuszczalnie dlatego, że grupy epoksydowe, nawet w związkach cykloalifatycznych, nie są wystarczająco reaktywne i zbyt wolno reagują

z grupami kwasowymi, powstającymi w wyniku degradacji poliuretanu.

Nieoczekiwanie okazało się, że bardzo efektywnymi stabilizatorami przeciw hydrolizie poliuretanów są związki organiczne, które w cząsteczce zawierają co najmniej jedną, a korzystnie co najmniej dwie grupy epitio i ewentualnie grupy epoksydowe.

Dodatkową zaletą związków jest dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach stosowanych do syntezy poliuretanów, jak dwumetyloformamid i dwumetylosulfotlenek oraz w składnikach wyjściowych do syntezy poliuretanów: w polioliach (poliestrach i polieterach) oraz w izocyjanianach, a ponadto nie wpływają na przebieg poliaddycji izocyjanianu z poliiolem.

W sposobie według wynalazku związek organiczny zawierający co najmniej jedną grupę epitio i ewentualnie grupy epoksydowe dodaje się w ilości od 0,01 do 10 części wagowych na 100 części wagowych poliuretanu lub składników wyjściowych do syntezy poliuretanu. Związek epitio wprowadza się do roztworu poliuretanu w rozpuszczalniku organicznym, zwłaszcza w dwumetyloformamidzie, dwumetylosulfotlenku lub czterowodorfuranie lub do dyspersji wodnej poliuretanu, przy czym w przypadku dyspersji poliuretanu stabilizator korzystnie wprowadza się w roztworze w rozpuszczalniku organicznym stosowanym do syntezy tego poliuretanu, zwłaszcza w toluenie.

Stabilizator w sposobie według wynalazku można także dodawać do surowców wyjściowych do syntezy poliuretanu: do składnika polioliowego, zwłaszcza polietery lub poliesteru, z przeważnie hydroksylowymi grupami końcowymi, lub do składnika izocyjanianowego.

Jako stabilizatory stosuje się związki zawierające ugrupowanie 2,3-epitiopropylowe, zwłaszcza eter 2,3-epitiopropylowofenyłowy, eter 2,3-epitiopropylowokrezyłowy, eter 2,3-epitiopropylowo-2-etyloheksyłowy lub benzoesan 2,3-epitiopropylowy, albo związki zawierające ugrupowanie epitiocyklopentanowe lub epitiocykloheksanowe, zwłaszcza monosiarczki dwucyklopentadienu lub epitiocykloheksan.

Oprócz związków zawierających w cząsteczce jedną grupę epitio stosuje się w sposobie według wynalazku związki organiczne z co najmniej dwiema grupami epitio. Obecność co najmniej dwóch grup epitio w cząsteczce stabilizatora umożliwia częściowo odbudowę cząsteczek zhydrolizowanego poliuretanu poprzez reakcję grup funkcyjnych stabilizatora z fragmentami cząsteczek poliuretanu zakończonymi grupami kwasowymi.

Jako związki organiczne zawierające w cząsteczce co najmniej dwie grupy epitio stosuje się związki z dwiema grupami epitiocykloheksyłowymi zwłaszcza 2-(7-tiabicyklo[4,1,0]heptylo-3)-spiro{1,3-dioksano-5,3'-(7-tiabicyklo[4,1,0]heptan)} lub 7-tiabicyklo[4,1,0]heptanokarboksylan 3,7-tiabicyklo[4,1,0]heptylo-3-metyłowy, związek o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a n wynosi od 0 do 6, ftalan, sześciowodorfalan lub adypinian dwu(2,3-epitiopropylowy) lub związek o wzorze ogólnym 2 lub 3, w którym A oznacza grupę alkilenową, zwłaszcza grupę

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ lub $-(\text{CH}_2)_4-$ lub $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R ma podane powyżej znaczenie, a k i p wynoszą od 0 do 6.

W sposobie według wynalazku stosuje się również żywice epitionowolakowe o wzorze ogólnym 4, w którym R ma podane powyżej znaczenie, a m wynosi od 0 do 6, lub ester alkoholu od C₁ do C₆, glikolu od C₁ do C₄ lub gliceryny z nienasyconym kwasem tłuszczowym, w którym zamiast części lub wszystkich wiązań nienasyconych występują grupy epitio.

Na równi z wymienionymi związkami epitio można stosować związki lub mieszaniny, zawierające ponadto grupy epoksydowe, np. produkt przemian chemicznych estru glicerynowego głównie nienasyconych kwasów tłuszczowych, w którym w miejscu większej części wiązań nienasyconych znajdują się grupy epitio, w miejscu zaś wszystkich lub części pozostałych wiązań nienasyconych znajdują się grupy epoksydowe, lub produkty o wzorach ogólnych 1, 2; 3 lub 4, w których R, k, m, n i p mają podane powyżej znaczenia, a w miejscu nie więcej niż 50% ogólnej liczby atomów siarki w grupach epitio znajdują się atomy tlenu w grupach epoksydowych.

Związki epitio stosowane w sposobie według wynalazku uzyskuje się korzystnie w znany sposób przez reakcję odpowiednich związków epoksydowych z rodankami lub z tiomocznikiem.

Związki organiczne zawierające grupy epitio mogą być stosowane jako stabilizatory przeciw hydrolizie do poliuretanów w szerokim zakresie zastosowań: do włókien, skóry syntetycznej, elastomerów, pianek, klejów i powłok poliuretanowych.

Przykład I. Do roztworu poliuretanu w dwumetyloformamidzie dodaje się na 100 części wagowych poliuretanu, 2 części wagowe produktu modyfikacji chemicznej oleju rzepakowego, w którym w miejscu wiązań podwójnych znajdują się grupy epitio, przy czym zawartość grup epitio wynosi 0,27 w 100 g modyfikowanego oleju. Następnie roztwór miesza się dokładnie, odpowietrza, wylewa się na płytę szklaną i umieszcza się w suszarce w temperaturze 80°C. Z otrzymanej folii wycina się paski, przy czym połowa pasków zostaje poddana badaniom mechanicznym bez hydrolizy, a druga połowa — poddana testowi hydrolitycznemu przez umieszczenie w kąpeli zawierającej wodny roztwór mocznika o stężeniu 1,2 g/l w temperaturze 100°C na okres 12 godzin; po wyjęciu z kąpeli próbki płucze się w wodzie destylowanej, suszy i poddaje się badaniom własności mechanicznych. Wyniki oznaczania wytrzymałości na rozciąganie, maksymalnego wydłużenia przy zerwaniu i naprężenia przy 100-procentowym wydłużeniu (tzw. moduł 100%) folii poliuretanowych stabilizowanych związkiem epitio podaje tabela 1.

Dla porównania w tabeli 1 podano również wyniki oznaczania własności mechanicznych folii poliuretanowych bez dodatku stabilizatora oraz stabilizowanych znanym stabilizatorem — polikarbodwuimidem Stabaxol P w ilości 3 części wagowych na 100 części wagowych poliuretanu.

T a b e l a 1

Charakterystyka poliuretanu	Przed hydrolizą			Po hydrolizie		
	wytrzymałość na rozciąganie MPa	wydłużenie przy zerwaniu %	moduł 100% MPa	wytrzymałość na rozciąganie MPa	wydłużenie przy zerwaniu %	moduł 100% MPa
Poliuretan z dodatkiem związku epitio- modyfikowanego chemicznie oleju rzepakowego	28,1	725	4,8	17,9	565	4,5
Poliuretan bez dodatku stabilizatora	25,5	680	4,1	3,2	225	1,6
Poliuretan z dodatkiem polikarbodwuimidu Stabaxol P	22,8	712	3,9	6,5	430	1,6

Przykład II. Do roztworu polieterouretanu w dwumetylosulfotlenku dodaje się cykloalfatyczny związek epitio: 2-(7-tiabicyclo[4,1,0]heptylo-3)-spiro {1,3-dioksano-5,3'-(7-tiabicyclo[4,1,0]heptan)}, przy czym stosuje się 5 części wagowych stabilizatora w przeliczeniu na 100 części wagowych poliuretanu. Po dokładnym wymieszaniu i odpowiednim trzeniu roztworu na płytę szklaną wylewa się warstwę o grubości 1,5 mm. Następnie płytę umieszcza się w suszarce o temperaturze 60°C. Z otrzymanej folii wycina się paski, z których połowa zostaje umieszczona w kąpielu hydrolizującej o składzie podanym w przykładzie I. Po 12 godzinach paski wyjmują się z kąpielu, płucze w wodzie destylowanej, suszy i oznacza się własności mechaniczne folii.

Tabela 2 podaje wyniki oznaczeń wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia maksymalnego przy zerwaniu i modułu 100% folii z dodatkiem stabilizatora przed i po hydrolizie.

Dla porównania w tabeli 2 załączono parametry wytrzymałościowe folii bez dodatku stabilizatora oraz z dodatkiem karbodwuimidu — Stabaxol 1 w ilości 5 części wagowych na 100 części wagowych poliuretanu i 3 części wagowych stabilizatora Stabaxol P.

Przykład III. Do roztworu poliesterouretanu w dwumetyloformamidzie dodaje się związek organiczny o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru, a n wynosi 6. Stabilizator wprowadza się do roztworu poliuretanu w postaci roztworu w dwumetyloformamidzie i stosuje się

T a b e l a 2

Charakterystyka poliuretanu	Przed hydrolizą			Po hydrolizie		
	wytrzymałość na rozciąganie MPa	wydłużenie przy zerwaniu %	moduł 100% MPa	wytrzymałość na rozciąganie MPa	wydłużenie przy zerwaniu %	moduł 100% MPa
Poliuretan z dodatkiem cykloalfatycznego związku epitio-	28,1	685	4,0	22,1	594	4,2
Poliuretan bez stabilizatora	27,3	715	4,3	4,6	220	1,3
Poliuretan stabilizowany karbodwuimidem Stabaxol 1	28,2	712	4,7	4,9	290	2,4
Poliuretan z dodatkiem krzemionki koloidalnej i stabilizatora Stabaxol P	27,8	750	4,3	9,3	485	3,3

w ilości 3 części wagowe na 100 części wagowych poliuretanu. Po dokładnym wymieszaniu i odpo-wietrzeniu, roztworem powleka się podłoże mikro-porowate skóry syntetycznej.

Podłoże stanowi włóknina przesycona poliureta-nem i zdwojona na grubość 1 mm. Po powleczeniu roztworem poliuretanu materiał umieszcza się w ką-pielu koagulacyjnej, którą stanowi mieszanina wo-dy i dwumetyloformamidu w stosunku 75:25. Po koagulacji, z powłoki odmywa się dwumetylofor-mamid poprzez wielokrotne płukanie w wodzie i wyżymanie, a następnie materiał suszy się. Uzys-kuje się poromeryczny materiał skóropodobny. Z otrzymanego materiału wycina się 10 próbek o wymiarach 4×7 cm. Połowę próbek umieszcza się we fleksometrze Bally'ego; drugą połowę pod-daje się testowi hydrolitycznemu, a następnie — próbie wielokrotnego zginania.

Hydrolizę próbek prowadzi się w warunkach podanych w przykładzie I. Wyniki oznaczania wy-trzymałości powłok mikroporowatych na wielo-krotne zginanie podaje tabela 3.

Dla porównania, oprócz wyników dla powłok z poliuretanu stabilizowanego związkami epitio, w tabeli zestawiono wyniki dla powłok z tego samego poliuretanu bez dodatku stabilizatora oraz z dodatkiem stabilizatora Stabaxol P w ilości 3 części wagowych na 100 części wagowych poli-uretanu.

T a b e l a 3

Charakterystyka próbki	Wytrzymałość na wielokrotne zginanie, tysiące zgięć	
	przed hydrolizą	po hydrolizie
Poliuretan stabilizowa-ny związkami epitio	1000	750
Poliuretan bez dodatku stabilizatora	1000	200
Poliuretan stabilizowa-ny polikarbodwuimi-dem Stabaxol P	1000	470

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliuretanów o zwięk-szonej odporności na hydrolizę przez wprowadzenie stabilizatorów, **znamienny tym**, że jako stabilizator stosuje się związek organiczny zawierający w czą-ścierce co najmniej jedną, korzystnie co najmniej dwie grupy epitio lub mieszaninę związków orga-nicznych zawierających w cząsteczce co najmniej

jedną, korzystnie co najmniej dwie grupy epitio i ewentualnie grupy epoksydowe, przy czym zwią-zek ten wprowadza się do poliuretanu lub do jed-nego ze składników wyjściowych do poliuretanu w ilości od 0,01 do 10 części wagowych na 100 części wagowych poliuretanu lub składników wyj-sciowych do syntezy poliuretanu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek organiczny zawierający w cząsteczce co najmniej jedną grupę epitio lub mieszaninę związków organicznych zawierających w cząsteczce co najmniej jedną grupę epitio i ewentualnie grupy epoksydowe dodaje się przed syntezą do skład-nika polioliowego poliuretanu, zwłaszcza do poli-etenenu lub poliestru zawierającego przeważnie hy-droksylowe grupy końcowe.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek organiczny lub mieszaninę związków or-ganicznych zawierających w cząsteczce co najmniej jedną grupę epitio i ewentualnie grupy epoksydo-we dodaje się do izocyjanianu stosowanego do syn-

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek organiczny lub mieszaninę związków or-ganicznych zawierających w cząsteczce co najmniej jedną grupę epitio i ewentualnie grupy epoksydo-we wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej pod-czas syntezy poliuretanu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek organiczny lub mieszaninę związków or-ganicznych zawierających w cząsteczce co najmniej jedną grupę epitio i ewentualnie grupy epoksy-dowe dodaje się do roztworu poliuretanu w roz-puszczalniku polarnym, zwłaszcza w dwumetylo-formamidzie, dwumetylosulfotlenku lub czterowo-dorofuranie.

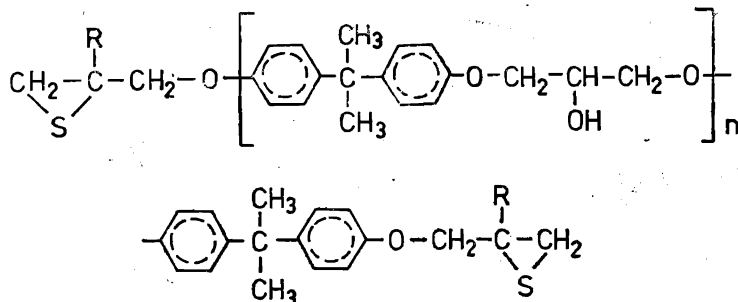
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek organiczny lub mieszaninę związków or-ganicznych zawierających w cząsteczce co najmniej jedną grupę epitio i ewentualnie grupy epoksy-dowe dodaje się do dyspersji wodnej poliuretanu, przy czym korzystnie wprowadza się te związki jako roztwór w rozpuszczalniku organicznym sto-sowanym do syntezy poliuretanu, zwłaszcza w to-luencie.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek organiczny zawierający w cząsteczce jedną grupę epitio stosuje się związek zawierający ugrupowanie 2,3-epitiopropylowe, zwłaszcza eter 2,3-epitiopropylowofenylowy, eter 2,3-epitiopropylowokrezylowy, eter 2,3-epitiopropylowo-2-etylohek-sylowy lub benzoesan 2,3-epitiopropylowy, lub zwią-zek zawierający ugrupowanie epitiocyklopentanowe lub epitiocykloheksanonowe, zwłaszcza monosiar-czek dwucyklopentadienu lub epitiocykloheksan.

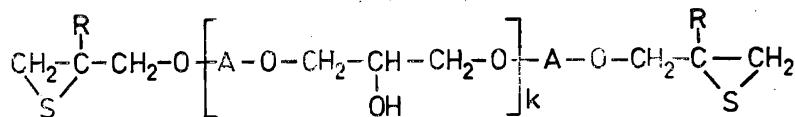
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek organiczny zawierający w cząsteczce dwie grupy epitio stosuje się związek z dwiema grupami epitiocykloheksylowymi, zwłaszcza 2-(7-tia-bicyklo[4,1,0]heptylo-3)-spiro {1,3-dioksano-5,8'-(7-tia-bicyklo[4,1,0]heptan)} lub 7-tiabicyklo[4,1,0]heptano-

karboksylan 3,7-tiabiacyklo[4,1,0]heptylo-3-metylowy, związek o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a n wynosi od 0 do 6, ftalan, sześciowodoroftalan lub adypinian dwu(2,3-epitiopropylowy) lub związek o wzorze ogólnym 2 lub 3, w którym A oznacza grupę alkilenową, zwłaszcza grupę $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ lub $-(\text{CH}_2)_4-$, lub grupę $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, R ma podane powyżej znaczenie, a k i p wynoszą od 0 do 6.

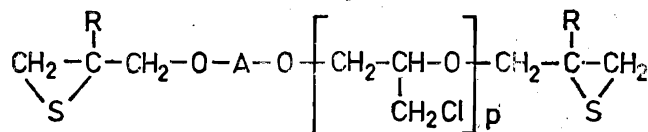
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek organiczny zawierający w cząsteczce co najmniej dwie grupy epitio stosuje się żywicę epitionowolakową o wzorze ogólnym 4, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a m wynosi od 0 do 6, lub ester alkoholu od C₁ do C₆, glikolu od C₁ do C₄ lub gliceryny z głównie nienasyconymi kwasami tłuszczowymi, w którym zamiast części lub wszystkich wiązań nienasyconych występują grupy epitio.



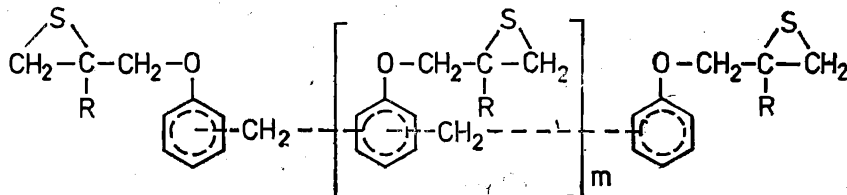
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4