

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

113338

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.02.79 (P. 213733)

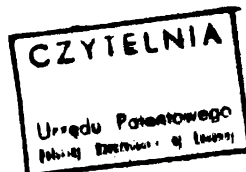
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.01.80

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.².

C08B 15/04



Twórcy wynalazku: Ryszard Tadeusz Sikorski, Jan Kokociński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania nowych pochodnych uretanowych celulozy

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych pochodnych uretanowych celulozy o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza resztę estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1 o wzorze 2, R_2 oznacza resztę uretanu metoksymetylenowego hydroksymetylenocelulozy o wzorze 3 lub grupę hydroksymetylenową, R_3 oznacza resztę uretanu metoksymetylenohydroksycelulozy o wzorze 4 lub grupę hydroksylową.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania nowych pochodnych uretanowych celulozy o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.

Natomiast znane są sposoby otrzymywania uretanów celulozy z takich jej pochodnych jak azotanu celulozy, octanu celulozy, karboksycelulozy, ksantogenu celulozy, polegające na poddawaniu reakcji izocyjanianów jednofunkcyjnych lub wielofunkcyjnych z wolnymi grupami hydroksylowymi. W reakcji z izocyjanianami wielofunkcyjnymi następuje sieciowanie produktu już w stadium otrzymywania. Natomiast izocyjaniany jednofunkcyjne nie zawierające grup alkoksylowych dają polimery niezdolne do sieciowania.

Istota wynalazku polega na tym, że ester karboksycelulozy i 3-chloro-2-hydroksypropanolu-1 poddaje się reakcji z izocyjanianem metoksymetylowym w obecności trójetyloaminy lub mieszaniny trójetyloaminy z 2-etylokapronianem cyny w środowisku rozpuszczalników, przy czym na 1 mol estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-hydroksypropanolu-1 stosuje się 0,1-6 mola izocyjanianu metoksymetylowego, korzystnie 3 mole, 0,001-0,1 mola trójetyloaminy, korzystnie 0,02 mola, lub mieszaniny tej ilości trójetyloaminy z 0,00025 mola 2-etylokapronianu cyny, a jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, dwumetyloacetamid, czterowodorofuran, korzystnie dwumetyloformamid, w ilości wziętej do wytworzenia 1-40% zawiesiny, korzystnie 4%, zaś reakcję prowadzi się w temperaturze 293-363 K, korzystnie 333 K, w wyniku czego otrzymuje się nowe pochodne uretanowe celulozy o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.

Zasadniczą korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie nowych pochodnych uretanowych celulozy o ogólnym wzorze 1, przy czym wykonane z niego powłoki lakierowane

ulegają sieciowaniu zarówno podczas schnięcia na powietrzu jak i w podwyższonej temperaturze. Ponadto powłoki te są mało wrażliwe na rozpuszczalniki organiczne i odznaczają się dobrymi własnościami mechanicznymi, zaś znajdujące się w cząsteczce polimeru atomy chloru i azotu nadają właściwości samogasnące.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w wkraplacz, termometr i chłodnicę zakończoną rurką z chlorkiem wapna, oraz umieszczonej w układzie termostatu umieszcza się 8,6 g (0,02 mola) estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-hydroksy-propanolu-1 zawierającego jedno ugrupowanie estrowe w merze podstawionej celobiozy, po czym do kolby wprowadza się 150 cm³ dwumetyloformamidu i 0,2 g (0,02 mola) trójetiloaminy. Po rozpuszczeniu się składników mieszaniny, w temperaturze 333 K dodaje się z wkraplacza 5,22 g (0,06 mola) izocyjanianu metoksymetylowego. Następnie reakcję prowadzi się przez 3 godziny do zaniku grup izocyjanianowych w mieszaninie reakcyjnej. Otrzymany ester karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1 wytrąca się alkoholem metylowym i suszy w temperaturze 323 K w suszarce próżniowej.

Własności nieusieciovanego estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1 są następujące, a mianowicie zawartość chloru w % – 4,93, zawartość azotu w % – 5,89, stopień podstawienia JMM w % wyliczony z zawartości azotu – 64,9, lepkość 2% roztworu w IMF w temperaturze 293 K – 0,121 Pa.s, wytrzymałość na zrywanie w MPa – 0,47, wydłużenie w % – 4,21, udarność w MJ/m² – 1,96, tłoczność w mm – 5,2, twardość względem szkła – 0,48.

Własności estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1 usieciovanego w temperaturze 390 K, w czasie 30 minut i z zastosowaniem kwasu p-toluenosulfonowego w ilości 0,1% są następujące, a mianowicie zawartość azotu w % – 6,82, stopień usieciovania w % wyliczony z zawartości azotu – 64,30, pęcznienie w dwumetyloformamidzie w % – 77,8, po 2 godzinach, 67,2 po 8 godzinach, 64,6 po 24 godzinach, wytrzymałość na zrywanie w MPa – 0,58, wydłużenie w % – 2,5, udarność w MJ/m² – 3,43, tłoczność w mm – 6,5, twardość względem szkła – 0,78, czas samogaśnięcia – poniżej 1 sekundy.

Przykład II. W kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 10,7 g (0,02 mola) estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-hydroksypropanolu-1 zawierającego dwa ugrupowania estrowe w merze podstawionej celobiozy, po czym do kolby wprowadza się 150 cm³ dwumetyloacetamidu, 5,22 g (0,06 mola) izocyjanianu metoksymetylowego, 0,2 g (0,02 mola) trójetiloaminy i 0,1 g (0,00025 mola) 2-etylokapronianu cyny. Następnie reakcję prowadzi się w temperaturze 333 K przez 3 godziny. Otrzymany ester karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1 wytrąca się alkoholem metylowym i suszy w temperaturze 323 K w suszarce próżniowej.

Własności nieusieciovanego estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1 są następujące, a mianowicie zawartość chloru w % – 8,60, zawartość azotu w % – 5,08, stopień podstawienia JMM w % wyliczony z zawartości azotu – 64,3, lepkość 2%-owego roztworu w DMF w temperaturze Pa.s – 0,054, wytrzymałość na zrywanie w MPa – 0,239, wydłużenie w % – 1,22, udarność w MJ/m² – 1,58, tłoczność w mm – 1,2, twardość względem szkła – 0,61.

Własności estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1 usieciovanego w temperaturze 390 K w czasie 30 minut i z zastosowaniem kwasu p-toluenosulfonowego w ilości 0,1% są następujące, a mianowicie zawartość azotu w % – 6,03, stopień usieciovania w % wyliczony z zawartości azotu – 64,00, pęcznienie w dwumetyloformamidzie w % – 67,1 po 2 godzinach, 47,2 po 8 godzinach, 44,4 po 24 godzinach, wytrzymałość na zrywanie w MPa – 0,27, wydłużenie w % – 1,5, udarność w MJ/m² – 0,39, tłoczność w mm – 2,5, twardość względem szkła – 0,71, czas samogaśnięcia – poniżej 1 sekundy.

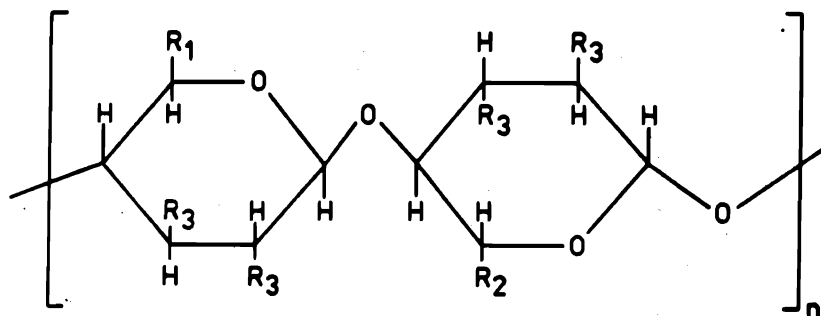
Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast dwumetyloformamidu stosuje się jako środowisko reakcji dwumetylosulfotlenek, w wyniku czego otrzymuje się ester karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie II z tą różnicą, że zamiast dwumetyloacetamidu stosuje się jako środowisko reakcji czterowodorofuran, otrzymuje się ester karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1.

Zastrzeżenie patentowe

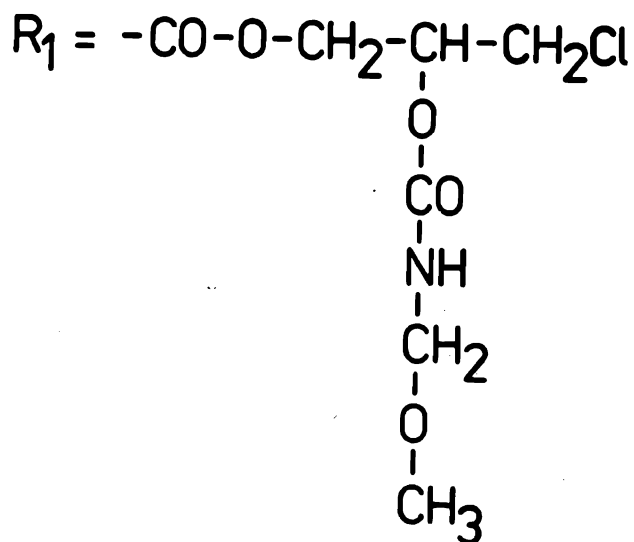
Sposób otrzymywania nowych pochodnych uretanowych celulozy o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza resztę estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-metoksymetylenouretanu-propanolu-1 o wzorze 2, R₂ oznacza resztę uretanu metoksymetylenowego hydroksymetylenocelulozy o wzorze 3 lub grupę hydroksymetyleno-

wą, R_3 oznacza resztę uretanu metoksymetylenohydroksycelulozy o wzorze 4 lub grupę hydroksylową, z n a -
mi e n n y t y m, że ester karboksycelulozy i 3-chloro-2-hydroksypropanolu-1 poddaje się reakcji z izocyjania-
nem metoksymetylowym w obecności trójetiloaminy lub mieszaniny trójetiloaminy z 2-etylokapronianem cyny
w środowisku rozpuszczalników, przy czym na 1 mol estru karboksycelulozy i 3-chloro-2-hydroksypropanolu-1
stosuje się 0,1-6 mola izocyjanianu metoksymetylowego, korzystnie 3 mole, 0,001-0,1 mola trójetiloaminy,
korzystnie 0,02 mola, lub mieszaniny tej ilości trójetiloaminy z 0,00025 mola 2-etylokapronianu cyny, a jako
rozpuszczalniki stosuje się dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, dwumetyloacetamid, czterowodorofu-
ran, korzystnie dwumetyloformamid, w ilości wziętej do wytworzenia 1-40% zawiesiny, korzystnie 4%, zaś
reakcję prowadzi się w temperaturze 293-363 K, korzystnie 333 K.

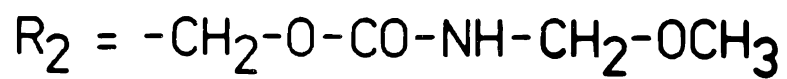


Wzór 1

wzór 2



wzór 3



wzór 4

