



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014153978, 22.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.03.2013

Дата регистрации:
03.07.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.06.2012 EP 12170771.5

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2016 Бюл. № 21

(45) Опубликовано: 03.07.2017 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 12.01.2015

(86) Заявка РСТ:
EP 2013/056158 (22.03.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/182330 (12.12.2013)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛАУФЕР Вильгельм (DE),
ЭККЕРТ Армин (DE)

(73) Патентообладатель(и):

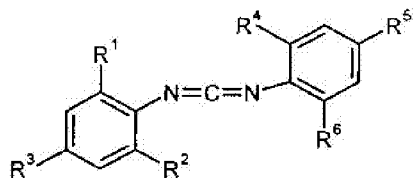
РАЙН ХЕМИ РАЙНАУ ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2012064453 A1, 15.03.2012. EP
0597382 A1, 18.05.1994. RU 2055950 C1,
10.03.1996.

(54) СПОСОБ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

(57) Реферат:

Изобретение касается способа стабилизации полимеров, содержащих сложноэфирные группы, при котором карбодиимид формулы (I)



(I),

причем R¹, R², R⁴ и R⁶ независимо друг от друга представляют собой алкил с 3-6 атомами

углерода, а R³ и R⁵ независимо друг от друга соответствуют алкилу с 1-3 атомами углерода, в жидкой форме добавляют к полимерам, содержащим сложноэфирные группы, в непрерывных или периодических процессах их получения и/или переработки, причем добавление жидкого карбодиимида осуществляют при температуре 10-35°C. Стабилизаторы являются устойчивыми к действию температуры и при хранении, уже при комнатной температуре присутствуют в жидкотекучем виде, могут получаться просто и могут применяться в жидкой форме. 3 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014153978, 22.03.2013**(24) Effective date for property rights:
22.03.2013Registration date:
03.07.2017

Priority:

(30) Convention priority:
05.06.2012 EP 12170771.5(43) Application published: **27.07.2016** Bull. № 21(45) Date of publication: **03.07.2017** Bull. № 19(85) Commencement of national phase: **12.01.2015**(86) PCT application:
EP 2013/056158 (22.03.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/182330 (12.12.2013)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**LAUFER Vilkhelm (DE),
EKKERT Armin (DE)**

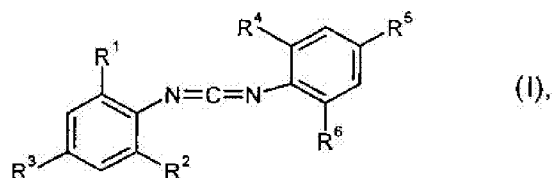
(73) Proprietor(s):

RAJN KHEMI RAJNAU GMBKH (DE)(54) **METHOD OF STABILIZING POLYMERS CONTAINING COMPLEX GROUPS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for stabilizing polymers containing ester groups, in which carbodiimide of the formula

where R^1 , R^2 , R^4 and R^6 , Independently of one another

are alkyl of 3 to 6 carbon atoms, and R^3 and R^5 Independently of one another, correspond to alkyl of 1 to 3 carbon atoms, are added in liquid form to polymers containing ester groups in continuous or batch processes for their preparation and/or processing. The addition of the liquid carbodiimide is carried out at a temperature of 10-35°C.

EFFECT: stabilizers are temperature resistant and when stored, already at room temperature are present in the liquid-flow form, can be obtained simply and can be used in liquid form.

4 cl, 2 tbl

Изобретение касается способа стабилизации полимеров, содержащих сложноэфирные группы, при котором мономерные ароматические карбодиимиды, дозируемые в жидком виде, добавляются при их получении и/или при переработке.

Карбодиимиды проявили себя во многих областях применения, например в качестве средств для защиты от гидролиза для термопластов, полиолов, полиуретанов и т.д.

Предпочтительно для этого используются стерически затрудненные карбодиимиды. В этой связи известен, прежде всего, 2,6-диизопропилфенилкарбодиимид (Stabaxol® I фирмы Rhein Chemie Rheinau GmbH).

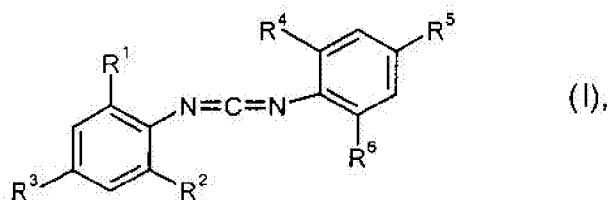
Однако карбодиимиды, известные в уровне техники для этой цели, обладают тем недостатком, что даже при незначительных температурах являются летучими. Они являются термически неустойчивыми и в порошкообразной форме демонстрируют сильную склонность к слипанию в блоки. При использовании в качестве стабилизаторов в полимерных системах эти карбодиимиды обладают тем недостатком, что они не являются сыпучими, и, таким образом, перед применением сперва должны расплавляться и только тогда могут дозироваться.

Следовательно, существует потребность в стерически затрудненных карбодиимидах, которые могут использоваться для этой цели и которые не обладают указанными выше недостатками.

Таким образом, задачей настоящего изобретения было предоставление способа стабилизации полимеров, содержащих сложноэфирные группы, причем стабилизаторы являются устойчивыми к действию температуры и при хранении, уже при комнатной температуре присутствуют в жидкотекучем виде, могут получаться просто и могут применяться в жидкой форме.

Неожиданным образом эту задачу смогли решить в результате использования определенных мономерных карбодиимидов.

Следовательно, предметом настоящего изобретения является способ стабилизации полимеров, содержащих сложноэфирные группы, при котором карбодиимиды формулы (I)



в которой R^1 , R^2 , R^4 и R^6 независимо друг от друга представляют собой алкил с 3-6 атомами углерода,

а R^3 и R^5 независимо друг от друга обозначают алкил с 1-3 атомами углерода, дозируемые в жидком виде, добавляются в непрерывные или периодические процессы их получения и/или переработки.

Алкильные остатки с 3-6 атомами углерода могут быть линейными и/или разветвленными. Предпочтительно эти остатки являются разветвленными.

В используемых в способе согласно изобретению карбодиимидах формулы (I) остатки с R^1 по R^6 предпочтительно являются одинаковыми.

В другом предпочтительном варианте исполнения изобретения остатки с R^1 по R^6 соответствуют изопропилу.

Эти карбодиимиды являются жидкими при комнатной температуре и при 25°C предпочтительно имеют вязкости меньше 2000 мПа·с, особенно предпочтительно

меньше 1000 мПа·с.

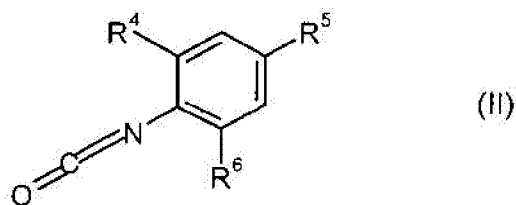
Рамки изобретения охватывают все вышеуказанные и приведенные далее общие или указанные в предпочтительных областях определения остатков индексы, параметры и пояснения в любых комбинациях между собой, а следовательно, также между

соответствующими областями и предпочтительными областями.

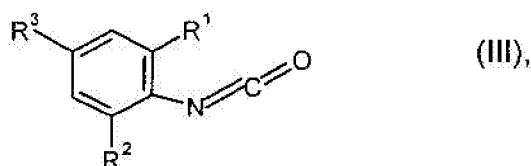
Соединения формулы (I) являются устойчивыми при хранении, жидкими при комнатной температуре и отличаются превосходной пригодностью к дозированию.

Эти карбодиимиды могут получаться в результате реакции образования карбодиимидов из

тризамещенных бензолизоцианатов формулы (II)



и (III)



в которых R^1 , R^2 , R^4 и R^6 независимо друг от друга представляют собой алкил с 3-6 атомами углерода,

а R^3 и R^5 независимо друг от друга соответствуют алкилу с 1-3 атомами углерода, с отщеплением диоксида углерода при температурах от 40°C до 200°C в присутствии катализаторов и при необходимости растворителя.

В случае тризамещенных бензолизоцианатов речь идет предпочтительно о 2,4,6-триизопропилфенилизоцианате, 2,6-диизопропил-4-этилфенилизоцианате и 2,6-диизопропил-4-метилфенилизоцианате. Необходимые для их получения тризамещенные бензоламины могут получаться, как известно специалисту, посредством алкилирования по Фриделю-Крафтсу анилина с помощью соответствующего алкена, галогеналкана, галогеналкенбензола и/или галогенциклоалкана.

Затем эти соединения с помощью фосгена превращаются в соответствующий тризамещенный бензолизоцианат.

Реакция образования карбодиимидов при этом предпочтительно осуществляется в соответствии со способом, описанным в Angew. Chem. 93, стр. 855-866 (1981), или немецкой заявке DE-A-11 30 594, или в Tetrahedron Letters 48 (2007), стр. 6002-6004.

В качестве катализаторов для получения соединений формулы (I) в одном варианте исполнения изобретения являются предпочтительными сильные основания или соединения фосфора. Предпочтительно применяются фосфоленокислоты, фосфолидины или фосфолинокислоты, а также соответствующие сульфиды. Кроме того, в качестве катализаторов могут применяться третичные амины, соединения металлов, имеющие основную реакцию, оксиды или гидроксиды, алколюляты или феноляты щелочных и щелочноземельных металлов, соли карбоновых кислот с металлами и не основные металлоорганические соединения.

Реакция образования карбодиимидов может проводиться как в массе вещества, так и в растворителе. Также возможно сперва начинать реакцию образования

карбодиимидов в массе вещества, а затем доводить до полного завершения после добавления растворителя. В качестве растворителя могут использоваться, например, бензин, бензол и/или алкилбензолы.

Предпочтительно карбодиимиды, которые следует использовать в способе согласно изобретению, перед их применением очищаются. Очистка сырого продукта может осуществляться как перегонкой, так и при помощи экстракции. В качестве подходящих растворителей для очистки могут использоваться, например, спирты, кетоны, простые эфиры или сложные эфиры.

Также возможным является и получение карбодиимидов, которые следует использовать в способе согласно изобретению, из тризамещенных анилинов в результате взаимодействия с CS_2 до образования производного тиомочевины и последующего превращения в основных растворах гипохлорита с получением карбодиимида или согласно способу, описанному в европейском патенте EP 0597382 A.

Дозирование в жидком виде в способе согласно изобретению осуществляется на перерабатывающих машинах, работающих в периодическом или непрерывном режиме, предпочтительно в непрерывном режиме, таких как, например, одно-, двух- или мультишнековые экструдеры, работающие в непрерывном режиме смесители-пластикаторы для совместного дозирования (типа Buss) и/или работающие в периодическом режиме смесители-пластикаторы, например, типа Vanburg и других, традиционных в полимерной промышленности агрегатах. Это дозирование может осуществляться прямо к началу или в процессе получения полимеров, содержащих сложноэфирные группы, или прямо к началу или в процессе переработки, например, до моноволокон или до полимерного гранулята.

Под дозируемыми в жидком виде согласно изобретению понимают, что указанные выше карбодиимиды формулы (I) в жидкой форме по весу или по объему добавляются в работающие в непрерывном или периодическом режиме перерабатывающие машины. Чтобы сделать это возможным, карбодиимиды согласно изобретению при дозировании должны быть жидкими или маловязкими, в частности, при температуре окружающей среды, такой, как она обычно бывает при переработке полимера. Для дозирования в жидком виде в процессах переработки применяются традиционные в технологии составления смесей термопластов, работающие в непрерывном режиме дозирующие агрегаты. Эти агрегаты могут иметь возможность обогрева. Предпочтительно эти агрегаты являются необогреваемыми.

Также возможным является и использование жидких смесей из карбодиимидов формулы (I) в комбинации с другими стерически затрудненными полимерными и/или мономерными карбодиимидами, такими как, например, полимерный карбодиимид на основе тетраметилксилилендиизоцианата и/или бис-2,6-диизопропилфенил карбодиимид.

Термин «непрерывный процесс» согласно изобретению обозначает, что все компоненты рецептуры, включая жидкий карбодиимид, в любой момент дозирования и переработки имеют предписанную в рецептуре массовую долю.

Термин «периодический процесс» согласно изобретению обозначает, что все компоненты рецептуры, включая жидкий карбодиимид, имеют предписанную в рецептуре массовую долю в конце дозирования.

Количественная доля карбодиимида зависит от последующего применения и составляет предпочтительно от 0,1 до 5% масс., особенно предпочтительно от 0,5 до 3% масс., наиболее предпочтительно 1-2% масс.

Дозирование в жидком виде карбодиимида предпочтительно осуществляется при температурах от 5 до 120°C, предпочтительно от 5 до 40°C, особенно предпочтительно

от 10 до 35°C.

В случае полимеров, содержащих сложноэфирные группы, речь идет предпочтительно о термопластичных полиуретанах (ТПУ).

При этом речь идет о коммерчески доступных продуктах, которые могут быть

получены, например, у фирмы Bayer MaterialScience AG.

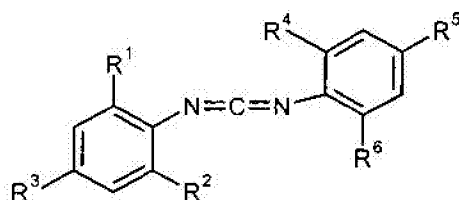
В качестве примеров для получения полимеров, содержащих сложноэфирные группы, и их переработки предпочтительно следует назвать термопластичные полиуретаны (ТПУ) и эластомеры из ПУ. При этом понятие «эластомер из ПУ» включает в себя эластомеры горячего, так же как и холодного, литья на основе полиуретанов. ТПУ, так же как и эластомеры из ПУ, получают в процессе переработки в результате полиприсоединения. Для этого все исходное сырье и добавки в жидкой и/или твердой форме одновременно подают в экструдер для составления смеси в непрерывном режиме или в реактор с перемешиванием в периодическом режиме. В экструдере для составления смеси осуществляется смешивание и полиприсоединение с образованием готового полимерного термопласта с добавками, ТПУ.

Кроме того, предпочтительно следует назвать ТПУ, который приобретает свои свойства стабилизированного только после проведенного полиприсоединения, в результате непрерывного добавления жидких карбодиимидов к расплавленному ТПУ в экструдер для составления смеси при помощи дозирующего агрегата непрерывного действия.

Следующие примеры служат для пояснения изобретения, без того чтобы иметь ограничительное действие.

Примеры исполнения

Проводили испытания жидкого полимерного карбодиимида на основе тетраметилсилилендиизоцианата, который может быть доступен под обозначением Stabaxol® P 200, а также мономерного карбодиимида (бис-2,6-диизопропилфенилкарбодиимида), доступного под наименованием Stabaxol® I фирмы Rhein Chemie Rheinau GmbH, в сравнении с жидким мономерным карбодиимидом согласно изобретению (CDI I) формулы



причем остатки с R¹ по R⁶ соответствуют изопропилу, в сложном полиэфирполиоле типа Desmophen® 2001 KS фирмы Bayer MaterialScience AG.

Получение карбодиимида, используемого согласно изобретению

В прокаленную и заполненную азотом колбу со шлифом объемом 500 мл в токе азота помещали 400 г 2,4,6-триизопропилфенилизоцианата и нагревали до 140°C. После добавления 400 мг 1-метилфосфоленоксида реакционную смесь в течение 5 часов нагревали при 160°C. По окончании при 160°C проводили последующую реакцию так долго, пока не было достигнуто содержание NCO-групп <1% (соответствует степени превращения >95%). Полученный таким образом сырой продукт очищался при помощи перегонки. Полученный продукт представлял собой светлую желтую жидкость с вязкостью 700 мПа·с при 25°C.

Термическая устойчивость

Для исследования термической устойчивости проводились термогравиметрические анализы (ТГА) с помощью измерительного оборудования для ТГА фирмы Mettler Toledo (TGA851). Для этого анализировали примерно по 10-15 мг образцов, в атмосфере азота, при линейном изменении температуры от 30 до 600°C и при скорости нагревания 10°C/мин. Оценивалась температура в °C при достижении потери массы, составляющей 5% [T(5%)].

Результаты представляют в Таблице 1:

Карбодиимид	T(5%) карбодиимида [°C]
Stabaxol® I (сравн.)	200
Stabaxol® P 200 (сравн.)	270
CDI I (изобр.)	260

Сравн. = пример для сравнения, изобр. = согласно изобретению.

Снижение кислотного числа в сложном полиэфирполиоле

Как известно, действие средства для защиты от гидролиза на основе стерически затрудненных карбодиимидов в жидких сложных полиэфирполиолах может быть проверено при помощи снижения кислотного числа.

Снижение кислотного числа проверялось при использовании CDI I в сравнении с указанными выше Stabaxol® I и Stabaxol® P 200 в сложном полиэфирполиоле Desmophen® 2001 KS фирмы Bayer MaterialScience AG.

Для этого 1% масс. указанного выше карбодиимида при 80°C примешивали к сложному полиэфирполиолу с измеренным кислотным числом, составляющим примерно 0,9 мг КОН/г, и регулярно измеряли кислотное число.

Результаты представляют в Таблице 2:

Карбодиимид в Desmophen® 2001 KS	Кислотное число [мг КОН/г] после 0 мин	Кислотное число [мг КОН/г] после 30 мин	Кислотное число [мг КОН/г] после 60 мин	Кислотное число [мг КОН/г] после 120 мин	Кислотное число [мг КОН/г] после 240 мин	Кислотное число [мг КОН/г] после 480 мин
CDI I (изобр.)	0,86	0,51	0,27	0,09	0,00	
Stabaxol® I (сравн.)	0,92	0,87	0,45	0,26	0,12	0,04
Stabaxol® P 200 (сравн.)	0,87	0,69	0,55	0,42	0,35	0,28

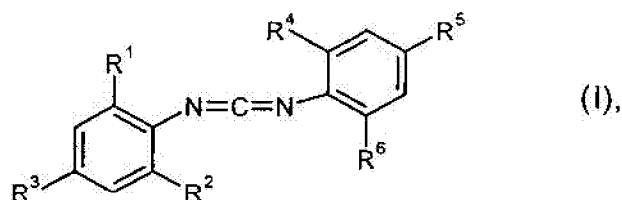
Сравн. = пример для сравнения, изобр. = согласно изобретению.

Результаты в Таблицах 1 и 2 показывают, что способ согласно изобретению с

использованием жидких мономерных карбодиимидов, помимо больших преимуществ при работе, также приводит к очень быстрому снижению кислотного числа при одновременной очень хорошей термической устойчивости.

(57) Формула изобретения

1. Способ стабилизации полимера, содержащего сложноэфирные группы, отличающийся тем, что карбодиимид формулы (I)



15 причем R^1 , R^2 , R^4 и R^6 независимо друг от друга представляют собой алкил с 3-6 атомами углерода,

а R^3 и R^5 независимо друг от друга соответствуют алкилу с 1-3 атомами углерода, в жидкой форме добавляют к полимеру, содержащему сложноэфирные группы, в непрерывных или периодических процессах его получения и/или переработки, причем 20 добавление жидкого карбодиимида осуществляют при температуре 10-35°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что остатки с R^1 по R^6 внутри молекулы являются одинаковыми.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что остатки с R^1 по R^6 представляют собой изопропил.

25 4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что полимер, содержащий сложноэфирные группы, представляет собой термопластичный полиуретан.