



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102504161 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

(21) 申请号 201110315326. X

(22) 申请日 2011. 10. 18

(71) 申请人 池州万维化工有限公司

地址 247200 安徽省池州市东至县香隅化工园

(72) 发明人 李伟军

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

C08G 18/02 (2006. 01)

C08L 79/00 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

C08L 67/00 (2006. 01)

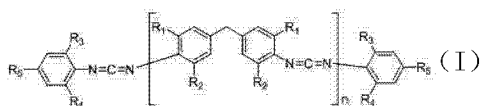
权利要求书 1 页 说明书 5 页

## (54) 发明名称

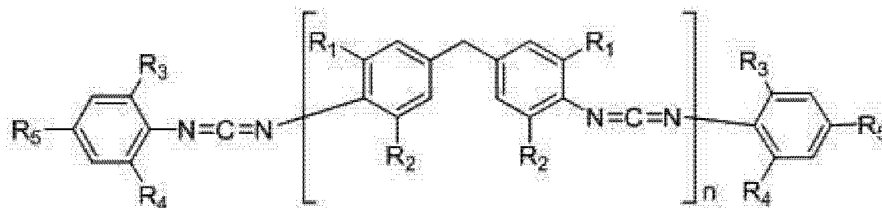
一种碳二亚胺类聚合物及其制备方法与用途

## (57) 摘要

本发明公开了一种碳二亚胺类聚合物及其制备与用途,它涉及通式(I)的碳二亚胺类聚合物及其制备方法,其中 n 和 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的定义如权利要求 1。本发明的碳二亚胺类聚合物可作为抗水解稳定剂添加于聚氨酯和聚酯弹性体,以防止含酯结构的聚氨酯和聚酯弹性体的水解降解。



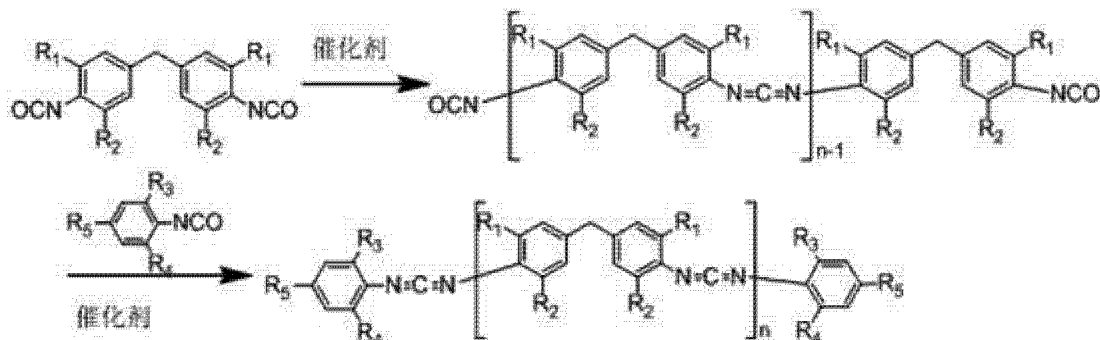
1. 一种碳二亚胺类聚合物,其特征在于:它的分子通式(I)为:



(I),

其中  $R_1, R_2, R_3, R_4$  = 甲基、乙基、异丙基、叔丁基,  $R_5$  = 氢、甲基、乙基、异丙基,  $R_1 \sim R_5$  可以相同或不同,  $n=3-40$ 。

2. 一种如权利要求 1 所述的碳二亚胺类聚合物的制备方法,其特征在于:在催化剂存在下,亚甲基双(4-(2,6-二烷基)苯基异氰酸酯)在  $100 \sim 140^\circ\text{C}$  温度下进行无溶剂的缩聚反应,反应  $10 \sim 20$  小时得到含有异氰酸酯基团的中间体产物多碳二亚胺,然后再加入 2,6-二烷基苯基异氰酸酯衍生物,在  $100 \sim 110^\circ\text{C}$  温度进行缩合反应  $4 \sim 16$  小时,在减压蒸馏回收催化剂和未反应的原料等的后处理后得到碳二亚胺类聚合物(I);反应式为:



其中  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  和  $n$  定义与权利要求 1 相同。

3. 根据权利要求 2 所述的一种碳二亚胺类聚合物(I)的制备方法,其特征在于:所述的催化剂选自 1-甲基-1-氧-磷杂环戊烯及其异构体中的一种或多种,催化剂的用量是亚甲基双(4-(2,6-二烷基)苯基异氰酸酯)的质量的  $0.01\% \sim 0.5\%$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的一种碳二亚胺类聚合物(I)的制备方法,其特征在于所述的 2,6-二烷基苯基异氰酸酯衍生物的用量与中间体产物多碳二亚胺所含有的异氰酸酯基团的摩尔当量比例为  $1 \sim 2:1$ 。

5. 如权利要求 1 所述的一种碳二亚胺类聚合物(I),用于作为抗水解稳定剂的应用,以防止含酯结构的聚氨酯和聚酯弹性体的水解降解。

## 一种碳二亚胺类聚合物及其制备方法与用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳二亚胺类聚合物及其制备方法,它们可用于作为抗水解稳定剂添加于聚氨酯和聚酯弹性体。

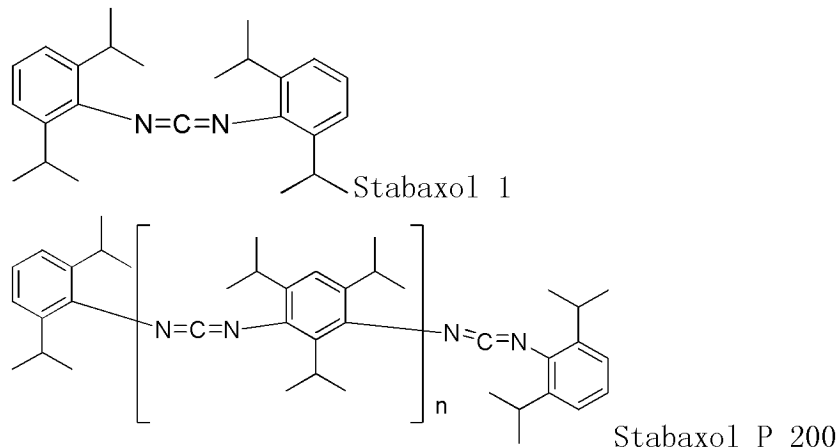
### 背景技术

[0002] 在潮湿、温暖的气候条件下,很多聚合物会慢慢地降解直至失去任何性能。这是因为在较高的温度条件下,水分子会破坏构成聚合物的大分子长链。这种现象叫做“水解”。毫无疑问,最易受到这种现象影响的是那些长期暴露在潮湿、温热的环境中的材料。这种现象对弹性材料的表面光洁度、强度、弹性和硬度等等都有很大的负面影响。解决这个问题的一种方法是采用非常昂贵的、具有很好的抵抗水分子攻击的特殊聚合物;或者,也可以采用较为经济的解决方法,使用“普通材料”,在这种“普通材料”中加入抗水解稳定剂。即便是在最恶劣的环境条件下,含有抗水解稳定剂的聚合物的使用寿命将会延长近三倍。抗水解剂的开发与应用,意味着它能被非常便捷地加入到聚合物,从而使聚合物长期水解稳定。聚酯型微孔聚氨酯弹性体具有非常优越的动态阻尼性能。基于这一非常特殊的性能,用聚酯型微孔聚氨酯弹性体制造的辅助减震弹簧被广泛应用于各类汽车中。抗水解稳定剂用来防止辅助减震弹簧因水解老化而过早报废,从而延长汽车减震系统的使用寿命。热塑性弹性体越来越多地被广泛应用于电缆生产。使用抗水解稳定剂可以削弱酯基弹性体对水解作用的敏感度。聚氨酯弹性体和热塑性聚氨酯材料在制鞋业被公认为高质量材料。休闲鞋,安全鞋,滑雪靴和滑雪板靴都要求耐水解。抗水解稳定剂不仅可被广泛应用于 PET、TPU/PU、TPEE, 由于其以固体,液体或母粒存在它可保护几乎所有重要工程塑料的过早水解老化,如:PBT、TPE、PA 和 EVA。抗水解稳定剂除了作为一种抗水解剂外,还可以作为一种加工助剂,与挤出加工过程中产生的酸类物质反应,抗水解稳定剂防止了分子量的降低,从而削弱了加工过程对聚合物的破坏,提高了加工的安全性。造纸生产过程的工艺条件为聚合物材料的水解提供了理想的环境:新鲜的湿纸张通过 100 度以上的干燥带,从而得到干燥。而这些干燥带是由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 单丝织造而成的。问题在于,虽然 PET 的机械性能和加工性能使这种材料成为担当干燥工作的理想材料,它仍然具有一个致命的弱点:极易水解。这个问题在抗水解稳定剂的帮助下可以得到大大的缓解。在 PET 单丝中添加抗水解稳定剂来延迟极易破坏材料的水解过程的发生和进行,并使材料的使用寿命延长近三倍。有抗水解剂抗水解稳定剂保护的产品通过保证生产线的连续运转而大大地降低了造纸生产的成本;零部件不需要经常更换,由此而产生较少的停顿。进入 21 世纪以来,工业上广泛应用的水解稳定剂是碳二亚胺类物质,属于多功能抗水解稳定剂,应用范围广 (PET、PBT、PU、PU 橡胶、TPU、EVA、黏合剂),是一种全方位水解稳定剂,因为价格昂贵,目前只能应用于高档工程塑料和聚氨酯等聚合物材料中。

[0003] 碳二亚胺类通常可以通过常用的已知方法制备,例如通过让催化剂作用在单异氰酸酯或聚异氰酸酯上,除去二氧化碳。这样的碳二亚胺类,他们的制备和作为稳定剂以阻止基于聚酯的塑料水解分解的使用,在例如 DE-A 4318979、JP-2006083261、DE-4442724、

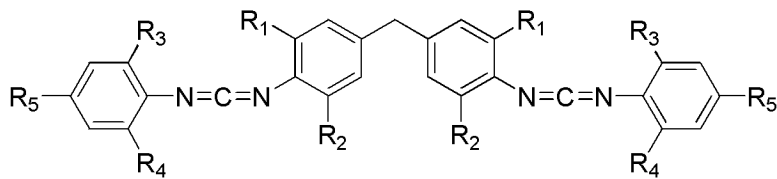
US-5352400、US-5654479、CN1103754C、CN101628882A 和 EP-A460481 中描述。目前市场上德国拜耳公司子公司莱茵化学公司（商品名 Stabaxol 1, Stabaxol P 200）、德国 Raschig GmbH 公司等作为聚氨酯 / 工程塑料的添加剂的抗水解稳定剂产品，化学成分就是单碳二亚胺或碳二亚胺低聚物；部分产品结构如下：

[0004]



[0005] 中国发明专利（申请号 200910137135.1）公开了双碳二亚胺类及其制备以及抗水解应用，专利显示如下结构的双碳二亚胺类具有良好的抗水解性能和实际使用的便捷性：

[0006]



[0007] 本发明的目的是，设计研制开发作为抗水解稳定剂的碳二亚胺类聚合物，以阻止基于聚氨酯和聚酯的塑料水解分解。碳二亚胺基团易与聚氨酯橡胶结构中由酯基水解而生成的羧酸反应，生成酰脲衍生物，从而消除羧基，防止水解蔓延，起到断链再接的作用。本发明所述的碳二亚胺类聚合物，有较高含量的空间位阻的碳二亚胺基团（大于 10%），具有一定熔点的粉末（玻璃化温度范围 85 ~ 105℃）可更简单的与塑料混合，可以增强抗水解性和光稳定性；在遵守行业卫生规则的前体下，能毫无问题地加入到含酯基的聚合物中；并且由于分子量较大，通常在 3000 ~ 15000 之间，使得添加于聚合物中之后，不容易迁移或逸出。

[0008] 本发明所述的起始原料亚甲基双（4-（2,6-二烷基）苯基异氰酸酯），2,6-二烷基苯基异氰酸酯，4,4'-亚甲基双（2,6-二烷基苯胺）以及催化剂 1-甲基-1-氧-磷杂环戊烯是已知化合物，可采购或按照文献方法制备。

[0009] 总之，本发明的碳二亚胺类聚合物作为添加剂可以广泛用于热塑性弹性体、聚氨酯、聚酯、聚酰胺等聚合物中，不仅能防止材料水解老化，而且可以起加工助剂的作用。

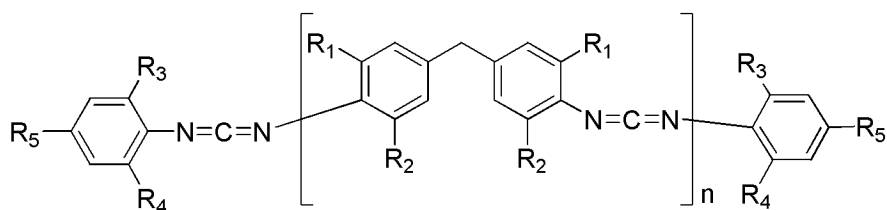
## 发明内容

[0010] 为了缓解现有技术的不足和缺陷，本发明的目的在于提供一种碳二亚胺类聚合物及其制备方法与用途。

[0011] 为了实现上述目的本发明采用如下技术方案：

[0012] 碳二亚胺类聚合物,其特征在于:它的分子通式(I)为:

[0013]

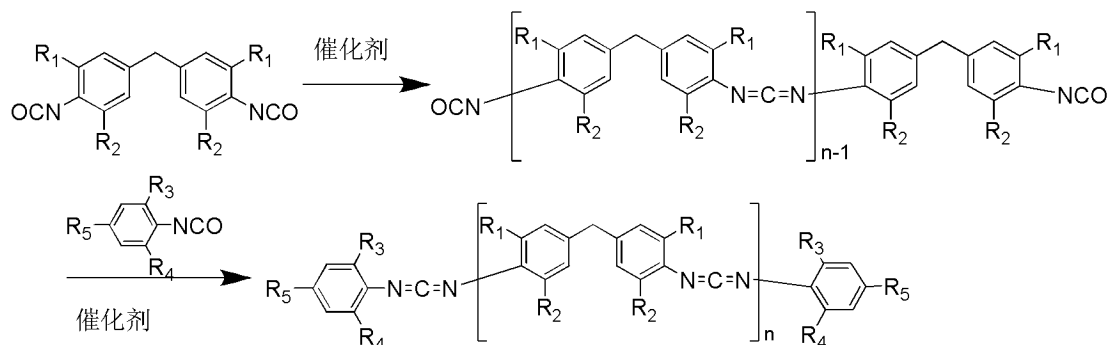


(I),

[0014] 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  = 甲基、乙基、异丙基、叔丁基,  $R_5$  = 氢、甲基、乙基、异丙基,  $R_1 \sim R_5$  可以相同或不同,  $n = 3-40$ 。

[0015] 所述的碳二亚胺类聚合物的制备方法,其特征在于:在催化剂存在下,亚甲基双(4-(2,6-二烷基)苯基异氰酸酯)在  $100 \sim 140^\circ\text{C}$  温度下进行无溶剂的缩聚反应,反应  $10 \sim 20$  小时得到含有异氰酸酯基团的中间体产物多碳二亚胺,然后再加入 2,6-二烷基苯基异氰酸酯衍生物,在  $100 \sim 110^\circ\text{C}$  温度进行缩合反应  $4-16$  小时,在减压蒸馏回收催化剂和未反应的原料等的后处理后得到碳二亚胺类聚合物(I);反应式为:

[0016]



[0017] 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $n$  定义与权利要求 1 相同。

[0018] 所述的一种碳二亚胺类聚合物(I)的制备方法,其特征在于:所述的催化剂选自 1-甲基-1-氧-磷杂环戊烯及其异构体中的一种或多种,催化剂的用量是亚甲基双(4-(2,6-二烷基)苯基异氰酸酯)的质量的  $0.01\% \sim 0.5\%$ 。

[0019] 所述的一种碳二亚胺类聚合物(I)的制备方法,其特征在于所述的 2,6-二烷基苯基异氰酸酯衍生物的用量与中间体产物多碳二亚胺所含有的异氰酸酯基团的摩尔当量比例为  $1 \sim 2 : 1$ 。

[0020] 所述的一种碳二亚胺类聚合物(I),用于作为抗水解稳定剂的应用,以防止含酯结构的聚氨酯和聚酯弹性体的水解降解。

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] 本发明所述的碳二亚胺类聚合物,有较高含量的空间位阻的碳二亚胺基团(大于  $10\%$ ),具有一定熔点的粉末(熔程  $95 \sim 105^\circ\text{C}$ )可更简单的与塑料混合,可以增强抗水解性和光稳定性;在遵守行业卫生规则的前体下,能毫无问题地加入到含酯基的聚合物中;并且由于分子量较大,通常在  $3000 \sim 15000$  之间,使得添加于聚合物中之后,不容易迁移或逸出,因而作为添加剂(添加用量通常是待添加塑料重量的  $0.05 \sim 10\%$ )可以广泛用于热塑性弹性体、聚氨酯、聚酯、聚酰胺等聚合物中,不仅能防止材料水解老化,而且可以起加工

助剂的作用。

### 具体实施方式

[0023] 实施例 1：

[0024] 把 3 公斤亚甲基双(4-(2,6-二异丙基)苯基异氰酸酯)和 6 克 1-甲基-1-氧-磷杂环戊烯加入到反应釜中,加热到 140 度,在该温度搅拌反应 12 小时,期间二氧化碳的挥发适中;然后得到 2.87 公斤的中间体产物多碳化二亚胺,检测其中的异氰酸酯基团的含量为 2.10%,然后再加入 430 克的 2,6-二异丙基苯基异氰酸酯,在 100 度搅拌加热反应 12 小时后,在 180 度和 1 毫巴压力下,减压蒸馏出加入的催化剂和未反应的原料残余物以及低沸点的各类二聚物(特别是 N,N'-二(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺)等后,得到 2.91 公斤的碳二亚胺类聚合物(Ia),类白色粉末,玻璃化温度为 96.2 度,分子量 5200,碳二亚胺基团的含量 10.4%。

[0025] 实施例 2：

[0026] 把 3 公斤亚甲基双(4-(2-甲基-6-异丙基)苯基异氰酸酯)和 8 克 1-甲基-1-氧-磷杂环戊烯加入到反应釜中,加热到 100 度,在该温度搅拌反应 20 小时,期间二氧化碳的挥发适中;然后得到 2.82 公斤的中间体产物多碳二亚胺,检测其中的异氰酸酯基团的含量为 1.95%,然后再加入 360 克的 2,6-二异丙基苯基异氰酸酯,在 120 度搅拌加热反应 10 小时后,在 180 度和 1 毫巴压力下,减压蒸馏出加入的催化剂和未反应的原料残余物以及低沸点的各类二聚物(特别是 N,N'-二(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺)等后,得到 2.85 公斤的碳二亚胺类聚合物(Ib),淡黄色粉末,玻璃化温度为 100 度,分子量 7200,碳二亚胺基团的含量 10.2%。

[0027] 实施例 3：

[0028] 把 3 公斤亚甲基双(4-(2-甲基-6-乙基)苯基异氰酸酯)和 10 克 1-甲基-1-氧-磷杂环戊烯加入到反应釜中,加热到 140 度,在该温度搅拌反应 20 小时,期间二氧化碳的挥发适中;然后得到 2.80 公斤的中间体产物多碳二亚胺,检测其中的异氰酸酯基团的含量为 1.90%,然后再加入 480 克的 2,6-二异丙基苯基异氰酸酯,在 120 度搅拌加热反应 10 小时后,在 180 度和 1 毫巴压力下,减压蒸馏出加入的催化剂和未反应的原料残余物以及低沸点的各类二聚物(特别是 N,N'-二(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺)等后,得到 2.81 公斤的碳二亚胺类聚合物(Ic),淡黄色粉末,玻璃化温度为 105 度,分子量 12000,碳二亚胺基团的含量 10.1%。

[0029] 实施例 4：

[0030] 把 3 公斤亚甲基双(4-(2,6-二异丙基)苯基异氰酸酯)和 15 克 1-甲基-1-氧-磷杂环戊烯加入到反应釜中,加热到 140 度,在该温度搅拌反应 20 小时,期间二氧化碳的挥发适中;然后得到 2.78 公斤的中间体产物多碳二亚胺,检测其中的异氰酸酯基团的含量为 1.8%,然后再加入 480 克的 2,6-二异丙基苯基异氰酸酯,在 120 度搅拌加热反应 12 小时后,在 180 度和 1 毫巴压力下,减压蒸馏出加入的催化剂和未反应的原料残余物以及低沸点的各类二聚物(特别是 N,N'-二(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺)等后,得到 2.79 公斤的碳二亚胺类聚合物(Id),类白色粉末,玻璃化温度为 102 度,分子量 10000,碳二亚胺基团的含量 10.2%。

[0031] 实施例 5 :碳二亚胺类聚合物作为抗水解稳定剂的应用性能实施举例 :

[0032] 将制备的碳二亚胺类聚合物 Ia、Ib、Ic 与 Id 均按质量分数为 1.5% 的加入比例,制备聚氨酯弹性体 (TPU) 粒料,分别依次经弹性体注射机制备试片 a、b、c、d ;作为对比,不添加碳二亚胺类聚合物的 TPU 粒料经弹性体注射机制备试片 e,所有试片在 90℃ 恒温水浴中进行老化试验,然后测试各弹性体试片的机械性能。下表是各试片老化试验前后的测试结果 :

[0033]

项目	老化时间 (天)									
	试片 a		试片 b		试片 c		试片 d		试片 e 对比	
	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
硬度	92	91	92	90	92	90	92	91	92	90
拉伸 强度 /MPa	54	40	50	40	49	33	57	44	40	1
撕裂 强度 /MPa	10.6	7.7	10.6	7.5	10.4	6.9	10.9	8.0	10.0	1.3
100% 模量 强度 /MPa	0.71	0.63	0.73	0.5	0.72	0.55	0.74	0.68	0.72	0.10
300% 模量 强度 /MPa	1.3	1.2	1.3	1.1	1.3	1.1	1.3	1.1	1.3	0
伸长 率/%	546	508	528	490	545	505	560	515	505	50