



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104797615 B

(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201380060155.8

(22)申请日 2013.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104797615 A

(43)申请公布日 2015.07.22

(30)优先权数据

12184995.4 2012.09.19 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/069452 2013.09.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/044743 EN 2014.03.27

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·布波尔兹 K·哈伯利

K·亨克 D·肯普弗特

M·克雷默 S·洛伦兹

F·舍费尔 M·托马斯

U·特里尤灵

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 侯婧 钟守期

(51)Int.Cl.

C08G 18/02(2006.01)

C07C 267/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1232820 A, 1999.10.27,

CN 102428114 A, 2012.04.25,

US 5498747 A, 1996.03.12,

审查员 郑新艺

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

制备聚碳化二亚胺的方法

(57)摘要

一种制备聚碳化二亚胺的方法,其包括在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在20至250℃的温度下,在20至800mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中将所述至少一种惰性气体以0.1x/h至100x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

1. 一种制备聚碳化二亚胺的方法,其包括

(a) 在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在20至250℃的温度下,在20至800mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以0.1x/h至20x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积,

其中所述至少一种惰性气体选自氮气、氦气、氖气、氩气,及其两种或更多种的混合物。

2. 权利要求1的方法,其中在130至200℃的温度下聚合二异氰酸酯。

3. 权利要求1或2的方法,其中在200至500mbar的压力下聚合二异氰酸酯。

4. 权利要求1或2的方法,其中二异氰酸酯具有式 $R(NCO)_2$,其中R选自直链或支链的 C_3 - C_{15} 脂族烃残基、 C_5 - C_{20} 环脂族烃残基、 C_6 - C_{18} 芳烃残基、 C_6 - C_{20} 烷芳烃残基和 C_6 - C_{20} 芳烷烃残基。

5. 权利要求1或2的方法,其中二异氰酸酯选自四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、三甲基己烷二异氰酸酯、2,2-双(4-异氰酸根合环己基)-丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMXDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。

6. 权利要求1或2的方法,其中二异氰酸酯为1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMXDI)。

7. 权利要求1或2的方法,其中在聚合开始时,碳化二亚胺化催化剂相对于二异氰酸酯的存在量为100至20,000wppm。

8. 权利要求1或2的方法,其中碳化二亚胺化催化剂包含有机磷化合物,所述有机磷化合物选自磷杂环戊烯、磷杂环戊烯氧化物、二乙氧磷酰硫胆碱、二乙氧磷酰硫胆碱氧化物,及其两种或更多种的混合物。

9. 权利要求1或2的方法,其中碳化二亚胺化催化剂包含1-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物(MPO)。

10. 权利要求1或2的方法,其中惰性气体为氮气。

11. 权利要求1或2的方法,其中在无溶剂的条件下聚合二异氰酸酯。

12. 权利要求1或2的方法,其中由(a)获得的聚碳化二亚胺具有1至20的聚合度。

13. 权利要求1或2的方法,其中由(a)获得的聚碳化二亚胺具有0至25重量%的NCO含量,基于聚碳化二亚胺的总重量计。

14. 权利要求13的方法,其中在1至30小时的聚合时间后获得所述NCO含量。

15. 权利要求1或2的方法,其中由(a)获得的聚碳化二亚胺具有至多20的比色指数,根据DIN 6162测定。

16. 权利要求1的方法,其还包括:

(b) 通过对由(a)获得的反应混合物进行第一蒸馏,从聚碳化二亚胺中分离碳化二亚胺化催化剂,其中获得第一底部产物和第一顶部产物,其中第一底部产物包含聚碳化二亚胺和碳化二亚胺化催化剂,其中第一底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比低于根据(a)的混合物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比,且其中第一顶部产物包含碳化二亚胺化催化剂;

(c) 向由 (b) 获得的第一底部产物中添加共沸剂以获得一种混合物,其中共沸剂的沸点低于聚碳化二亚胺的沸点;

(d) 通过对由 (c) 获得的混合物进行第二蒸馏,进一步从聚碳化二亚胺中分离碳化二亚胺化催化剂,其中获得第二底部产物和第二顶部产物,其中第二底部产物包含聚碳化二亚胺和碳化二亚胺化催化剂,其中第二底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比低于由 (b) 获得的第一底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比,且其中第二顶部产物包含碳化二亚胺化催化剂和共沸剂。

17. 权利要求16的方法,其还包括:

(e) 将由 (b) 获得的第一顶部产物和/或由 (d) 获得的第二顶部产物至少部分地回收到 (a) 中,作为用于在碳化二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的起始物料。

18. 权利要求1或2的方法,其中聚碳化二亚胺进一步与选自以下的化合物反应:一元醇、二元醇、聚氧化烯醇、一元胺、聚乙二醇和聚丙二醇。

制备聚碳化二亚胺的方法

[0001] 本发明涉及一种制备聚碳化二亚胺的方法，其包括在碳化二亚胺化(carbodiimideization)催化剂的存在下，在反应容器中，在液相中，在20至250℃的温度下，在20至800mbar的压力下，并且在至少一种惰性气体的存在下，聚合二异氰酸酯。根据本发明的方法，将所述至少一种惰性气体以0.1至100x/h的流速引入到反应容器的液相中，其中x为反应容器的体积。此外，本发明还涉及通过或可通过本发明方法获得的聚碳化二亚胺。

[0002] 聚碳化二亚胺是众所周知的化合物，其例如用作稳定剂以防止塑料水解。

[0003] 这种聚碳化二亚胺可通过将有机二异氰酸酯进行脱羧反应和聚合反应而制得。两个二异氰酸酯分子以最简单的方式反应获得碳化二亚胺。

[0004] 进一步的聚合反应可产生下式的具有多个碳化二亚胺基团和异氰酸酯端基的低聚物

[0005]
$$O=C=N-[R-N=C=N]_n-R-N=C=O$$

[0006] 其中n通常为1至30范围内的数字。

[0007] 通常，该聚合反应是在碳化二亚胺化催化剂的存在下进行的。可使用有机磷化合物作为碳化二亚胺化催化剂。这种有机磷碳化二亚胺化催化剂是高活性的，以使缩合反应可以在温和条件下更快地进行。

[0008] EP-A 2371873公开了一种碳化二亚胺化方法，其中通过使用有机磷碳化二亚胺化催化剂将二异氰酸酯转化成聚碳化二亚胺。所述反应在180℃的温度、500mbar的压力下且在200重量ppm(wppm)催化剂的存在下进行。在聚合反应开始时将氮气流引入到反应混合物中。将氮气引入到反应混合物中的时间段相当于整个聚合反应时间的约七分之一。在无氮气的条件下进行剩余的反应。EP-A 2 371873并没有公开所引入的氮气的量以及在哪儿精确地引入氮气的问题。约14小时后获得NCO含量为5.5至9.5重量%的聚碳化二亚胺，其相当于4至7的平均碳化二亚胺化度(carbodiimidization degree)。

[0009] EP-A 0952146公开了通过在5,000wppm有机磷碳化二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯而获得的亲水的二环己基甲烷碳化二亚胺。仅宽泛地公开了所述反应可在惰性气体流(如氮气等)中进行。并没有公开惰性气体流被引入至反应容器的量和引入位置。根据实施例，所述反应在180℃的温度下进行。在约20小时后获得聚合度为4的聚合物。

[0010] EP-A 0548815公开了通过使用约10,000wppm的有机磷碳化二亚胺化催化剂来缩合四甲基对苯二甲基二异氰酸酯(p-tetramethyl-xylylene diisocyanate, TMXDI)和异氰酸丁酯而获得的聚碳化二亚胺。公开了所述反应可在惰性气体流(如氮气等)中进行。EP-A 0548815并未公开关于惰性气体流被引入至反应容器中的量和引入位置的问题。所述反应在150℃的温度下反应240小时，从而获得聚合度为9的聚碳化二亚胺。具体的实施例没有提及惰性气体的使用。

[0011] EP-A 0767188公开了脂族二异氰酸酯的聚合反应，其使用约5000wppm的有机磷碳化二亚胺化催化剂，在185℃下进行10小时后获得聚碳化二亚胺。宽泛地提到了氮气流，但没有具体地限定。特别地，既没有提及引入至反应容器中的惰性气体的具体的量，也没有提

及引入其的位置。聚碳化二亚胺的聚合度为3。

[0012] EP-A 0789059公开了在约20,000wppm的碳化二亚胺化催化剂的存在下由TMXDI的聚合反应获得的水解稳定剂。聚合反应在185℃的温度下在惰性气体流中进行。50小时后获得NCO含量为0.05重量%的聚碳化二亚胺。EP-A 0789059并没有公开所引入的氮气的量以及在哪儿精确地引入氮气的问题。

[0013] EP-A 0808828公开了在碳化二亚胺化催化剂的存在下,通过聚碳化二亚胺的缩合反应获得的具有双键的聚碳化二亚胺。以宽泛地方式考虑了所述反应可在惰性气体流(如氮气等)中进行,但没有提及惰性气体引入的具体的量和位置。由TMXDI起始,在约5,000wppm的碳化二亚胺化催化剂的存在下,在185℃的温度下聚合10小时,获得了聚合度为3.5的聚碳化二亚胺。在EP-A 0808828的实施例中并没有具体地提及惰性气体的使用。

[0014] 本发明的一个目的是提供一种制备聚碳化二亚胺的改进方法,其中在短的时间段内获得所需聚合度。

[0015] 本发明的又一个目的是提供具有低比色指数的聚碳化二亚胺。

[0016] 本发明的又一个目的是提供具有高纯度的聚碳化二亚胺。

[0017] 令人惊讶地发现,通过在特定的温度和压力条件下进行的聚合方法可实现本发明的目的,其中将至少一种惰性气体引入至反应混合物的液相中,且其中通过液相的惰性气体的流速在特定的范围内。

[0018] 因此,本发明涉及一种制备聚碳化二亚胺的方法,其包括

[0019] (a) 在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中个,在液相中,在20至250℃的温度下,在20至800mbar的压力下,且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以0.1至100x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

[0020] 此外,本发明还涉及通过或可通过本发明方法获得的聚碳化二亚胺。

[0021] 步骤(a)

[0022] 本发明的聚合反应通常在20至250℃的温度下进行。根据(a),二异氰酸酯的聚合反应优选在30至250℃,更优选50至240℃,更优选70至230℃,更优选100至220℃,更优选120至210℃,更优选在130至200℃的温度下进行。根据(a),二异氰酸酯的聚合反应更优选在140至190℃,更优选155至185℃的温度下进行。

[0023] 通常可考虑在聚合反应过程中采用两种或更多种合适的不同温度,只要所述两种或更多种温度在上述优选范围内即可。在该过程中可连续地、半连续地或不连续地进行加热和/或冷却。

[0024] 本发明的方法在20至800mbar的减压下进行。根据(a),制备聚碳化二亚胺的方法优选在40至700mbar,更优选60至650mbar,更优选100至600mbar,更优选150至550,更优选在200至500mbar的压力下进行。根据(a),二异氰酸酯的聚合反应更优选在200至400mbar,更优选在150至350mbar的压力下进行。

[0025] 通常可考虑在聚合反应过程中采用两种或更多种合适的不同压力,只要所述两种或更多种压力在上述优选范围内即可。在该过程中可连续地、半连续地或不连续地增加或降低压力。

[0026] 根据本发明,在至少一种惰性气体流中进行由二异氰酸酯生成聚碳化二亚胺的聚

合反应,其中所述至少一种惰性气体以0.1至100x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。根据本发明的优选实施方案,在至少一种惰性气体流中进行聚合反应,其中所述至少一种惰性气体以0.2至80x/h,更优选0.3至60x/h,更优选0.4至40x/h,更优选0.45至30x/h,更优选0.5至25x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。所述流速更优选为1至20x/h,更优选为2至15x/h。

[0027] 优选地,本发明涉及一种方法,所述方法包括在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在130至200℃的温度下,在200至500mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以0.2至80x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

[0028] 优选地,本发明涉及一种方法,所述方法包括在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在130至200℃的温度下,在200至500mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以0.3至60x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

[0029] 优选地,本发明涉及一种方法,所述方法包括在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在130至200℃的温度下,在200至500mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以0.4至40x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

[0030] 因此,根据一个特别优选的实施方案,本发明涉及一种方法,所述方法包括在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在130至200℃的温度下,在200至500mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以0.5至25x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

[0031] 优选地,本发明涉及一种方法,所述方法包括在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在140至190℃的温度下,在200至400mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以1至20x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

[0032] 优选地,本发明涉及一种方法,所述方法包括在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在155至185℃的温度下,在150至350mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以2至15x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

[0033] 通常可考虑在聚合反应过程中,至少一种惰性气体采用两种或更多种合适的不同流速,只要所述两种或更多种流速在上述优选范围内即可。在该过程中可连续地、半连续地或不连续地增加或降低流速。

[0034] 本发明中所使用的术语“至少一种惰性气体的流速”涉及所有惰性气体的流速的总和。例如,如果同时引入两种不同的惰性气体,则流速为第一惰性气体的流速加上第二惰性气体的流速。通常,可同时和/或连续地引入两种或更多种不同的惰性气体。

[0035] 在本发明的上下文中所使用的术语“惰性气体”是指不与或基本上不与反应混合物中的起始物料、任何中间产物或反应产物发生不利地相互作用的气体。优选地,惰性气体可为任何气体,只要其对二异氰酸酯、碳化二亚胺化催化剂和聚碳化二亚胺是惰性的或基本上是惰性的。更优选地,惰性气体选自氮气、氦气、氖气、氩气、二氧化碳以及两种或更多

种这些气体的混合物。更优选地,使用一种单独的惰性气体。更优选地,此惰性气体为氮气。因此,本发明涉及一种制备聚碳化二亚胺的方法,其包括:

[0036] (a) 在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在反应容器中,在液相中,在20至250℃的温度下,在20至800mbar的压力下,并且在惰性气体(优选氮气)的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述惰性气体以0.1至100x/h的流速引入至反应容器的液相中,x为反应容器的体积。

[0037] 惰性气体原则上可来自任何合适的来源。例如可以使用由合适的方法制得的合适的废气。因此,本发明的聚合方法可与其它方法适当地结合。

[0038] 根据本发明,将至少一种惰性气体引入至反应容器中存在的反应混合物的液相中。通常,将至少一种惰性气体引入至液相中的精确位置不是至关重要的,只要将其引入至液面以下即可。最优选地,设定所述至少一种惰性气体引入至液相中的位置,以使所述至少一种惰性气体引入至液面以下的时间占总反应时间的至少90%,更优选至少95%,更优选至少99%(例如100%)。因此,所述至少一种惰性气体的入口保持在低于液面,甚至在搅拌反应混合物期间和/或由于移除CO₂副产物使得体积降低后也是如此。

[0039] 根据具体的需求可选择引入至少一种惰性气体的装置。特别地,通过浸入管、通气搅拌器(aeration stirrer)、底部入口、侧面入口或充气环(gasing ring)引入至少一种惰性气体。优选使用充气环。更优选地,使用至少部分(优选完全)陈列出向下取向的开口的充气环。可使用这些装置的两种或更多种的结合。

[0040] 通常,可考虑根据例如反应容器的尺寸等将所述至少一种惰性气体在不同的位置引入至液相中。在这种情况下,本发明中所用的术语“至少一种惰性气体的流速”涉及在给定的时间点引入至反应容器中的各个流的所有流速的总和。

[0041] 优选地,在0.5至200bar,优选在0.5至100bar,更优选在0.5至10bar的压力下将至少一种惰性气体引入至反应混合物的液相中。

[0042] 优选在20至200℃,优选在20至150℃,更优选在20至120℃的温度下将至少一种惰性气体引入至反应混合物的液相中。

[0043] 通常,可根据方法的具体需求调节至少一种惰性气体在液面以下引入至液相中的时间段。优选地,将所述至少一种惰性气体引入至液相中的时间段占总反应时间的至少50%,更优选至少75%,更优选至少90%。更优选地,引入所述至少一种惰性气体的时间段占总反应时间的90%至100%,更优选95%至100%。

[0044] 还优选在反应开始时以低流速引入至少一种惰性气体,且该流速在反应之后的阶段增加。例如,在起初的10至50%,优选10至40%、更优选10至30%的总反应时间内,以0.2x/h至40x/h,优选0.5x/h至20x/h,更优选1x/h至20x/h的流速引入所述至少一种惰性气体,且在那段时间后,所述流速增加至0.2x/h至80x/h,优选0.5x/h至25x/h,更优选1x/h至20x/h范围内的值,其中在反应之后的阶段引入的流速的值比在反应开始时引入的流速的值大。

[0045] 令人惊讶地发现,在聚合反应期间在液面以下引入至少一种惰性气体流对反应时间具有特别积极的影响。通过在聚合反应期间在液面以下引入至少一种惰性气体流,可减少获得特定的聚合度的反应时间。

[0046] 此外,还可考虑,除了引入至液相中的至少一种惰性气体外,还可在反应混合物的液面以上将至少一种其它惰性气体引入至反应容器中。在这种情况下,在液面以上引入的

至少一种惰性气体可以与引入至液相中的至少一种惰性气体相同或不同。

[0047] 可用于根据(a)在碳化二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的反应容器没有任何特别的限制。反应容器可为由选自不锈钢或玻璃的材料制得的反应器。适当地,反应器装配有加热装置、搅拌装置、冷却装置、真空装置、至少一个惰性气体入口和至少一个气体出口(所述入口和所述出口可被分别控制)等。反应器的体积不是至关重要的,根据用于聚合的离析物的量进行选择。例如,反应容器的合适的体积为0.5至20,000升,优选1至15,000升,更优选50至10,000升。

[0048] 通常,可连续地或半连续地进行本发明的聚合。优选地,以间歇方式进行本发明的聚合。

[0049] 在本发明的方法中,可使用各种二异氰酸酯作为起始物料。此外,还可使用两种或更多种不同二异氰酸酯的混合物。优选的二异氰酸酯为式 $R(NCO)_2$ 的二异氰酸酯,其中R选自直链或支链的 C_3 - C_{15} 脂族烃残基、 C_5 - C_{20} 环脂族烃残基、 C_6 - C_{18} 芳烃残基、 C_6 - C_{20} 烷芳烃残基和 C_6 - C_{20} 芳烷烃残基。

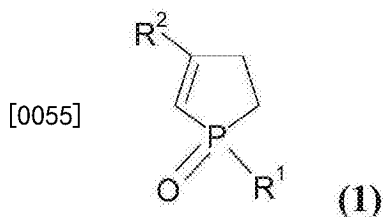
[0050] 根据本发明的方法可用于制备聚碳化二亚胺的具体的二异氰酸酯为选自以下的二异氰酸酯:亚甲基二异氰酸酯、二亚甲基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、二丙醚二异氰酸酯、2,2-二甲基戊烷二异氰酸酯、3-甲氧基己烷二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基戊烷二异氰酸酯、九亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、3-丁氧基己烷二异氰酸酯、1,4-丁二醇二丙醚二异氰酸酯、硫代二己基二异氰酸酯、间亚二甲苯基二异氰酸酯、对亚二甲苯基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMXDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和1,12-二异氰酸根合十二烷(1,12-diisocyanatedodecane,DDI)。如上所述,可使用这些二异氰酸酯中的两种或更多种。

[0051] 根据本发明的方法可用于制备聚碳化二亚胺的更优选的二异氰酸酯为选自以下的二异氰酸酯:四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、三甲基己烷二异氰酸酯、2,2-双(4-异氰酸根合环己基)-丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMXDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。如上所述,可使用这些二异氰酸酯中的两种或更多种。

[0052] 在一个特别优选的实施方案中,使用一种单独的二异氰酸酯。更优选地,该二异氰酸酯为1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMXDI)。

[0053] 优选地,碳化二亚胺化催化剂优选包含至少一种有机磷化合物,所述有机磷化合物选自磷杂环戊烯(phosphenes)、磷杂环戊烯氧化物(phospholene oxides)、二乙氧磷酰硫胆碱(phospholines)、二乙氧磷酰硫胆碱氧化物(phospholine oxides)及其两种或更多种混合物。除了至少一种有机磷化合物外,碳化二亚胺化催化剂还可包含在聚合条件下具有催化活性或者基本呈惰性的至少一种其他组分。更优选地,碳化二亚胺化催化剂包含有机磷化合物,优选由有机磷化合物组成,所述有机磷化合物选自磷杂环戊烯氧化物和两种或更多种磷杂环戊烯氧化物的混合物。更优选地,碳化二亚胺化催化剂包含一种磷杂环戊烯氧化物,优选由一种磷杂环戊烯氧化物组成。

[0054] 特别地,碳化二亚胺化催化剂包含通式(1)的磷杂环戊烯氧化物及其双键异构体,优选由通式(1)的磷杂环戊烯氧化物及其双键异构体组成,



[0056] 其中 R^1 和 R^2 独立地为H、或适当取代或未取代的 C_1 - C_{15} 脂族烃残基、 C_5 - C_{15} 环脂族烃残基、 C_6 - C_{15} 芳烃残基、 C_6 - C_{15} 芳烷烃残基或 C_6 - C_{15} 烷芳烃残基,更优选为H或 C_1 - C_{10} 烃基。

[0057] R^1 优选为H或取代或未取代的 C_1 - C_{10} 脂族烃残基或 C_6 - C_{15} 芳烃残基。 R^1 更优选为取代或未取代的甲基、乙基或丙基;或取代或未取代的苯基或苄基。 R^1 更优选为甲基或苯基。

[0058] R^2 优选为H或取代或未取代的 C_1 - C_{10} 脂族烃残基。 R^2 更优选为取代或未取代的甲基、乙基或丙基。 R^2 更优选为H或甲基。

[0059] 磷杂环戊烯氧化物的实例包括3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1,3-二甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1-乙基-3-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物及其双键异构体。

[0060] 其他合适的碳化二亚胺化催化剂可包含有机磷化合物,优选由有机磷化合物组成,所述有机磷化合物选自二苯基次膦酸及其盐、双-(2,4-三甲基戊基)-次膦酸、三丁基磷烷(tributylphosphane)、三异丁基磷烷硫化物(triisobutylphosphane sulfide)、三烷基磷烷氧化物(trialkylphosphane oxides)(如三辛基磷烷氧化物或三己基磷烷氧化物)、三苯基磷烷(triphenylphosphane)、四苯基溴化磷(tetraphenylphosphine bromide)、四丁基氯化磷(tetrabutylphosphine chloride)、双(2,4,4-三甲基戊基)-二硫代膦酸、双(2,4,4-三甲基戊基)-单硫代膦酸及其两种或更多种的混合物。

[0061] 优选地,碳化二亚胺化催化剂包含1-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物(MPO),优选由1-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物(MPO)组成。

[0062] 优选地,在聚合反应开始时,碳化二亚胺化催化剂的浓度(定义为碳化二亚胺化催化剂相对于二异氰酸酯的量)为100至20,000重量ppm(wppm),优选为1,000至10,000wppm,更优选为2,000至6,000wppm。

[0063] 通常,可在至少一种合适的溶剂的存在下聚合二异氰酸酯,所述溶剂在反应条件下也为惰性的或基本上是惰性的。例如,合适的溶剂为芳香烃,如甲苯、二甲基等;酰胺,如N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等;卤代烃,如二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、四氯乙烷等;醚,如四氢呋喃(THF)等;以及环状碳酸酯,如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。

[0064] 根据本发明的一个优选实施方案,根据(a),在无溶剂的条件下聚合二异氰酸酯。

[0065] 在步骤(a)中根据本发明的方法制备的聚碳化二亚胺优选具有1至20,优选2至15,更优选3至12,更优选3至10的聚合度。利用本发明的方法特别快地获得所需聚合度。通过由滴定方法测定剩余的异氰酸酯基团的量可确定所得聚碳化二亚胺的聚合度。

[0066] 根据本发明的一个优选实施方案,由本发明方法所得的聚碳化二亚胺具有0至25重量%,优选1至18重量%,更优选2至15重量%的NCO含量,基于聚碳化二亚胺的总重量计。更优选地,由本发明方法所得的聚碳化二亚胺具有3至12重量%,更优选4至10重量%的NCO

含量,基于聚碳化二亚胺的总重量计。

[0067] 特别地,在TMXDI用作起始物料的情况下,12.8的聚合度相当于约3重量%的NCO含量。

[0068] 如上所述,发现本发明步骤(a)的聚合条件允许相对短的聚合时间。特别地,发现在1至30小时,优选1至20小时,更优选1至10小时的聚合时间后获得如上所述的所需的NCO含量。最优选地,发现在1至30小时,更优选1至20小时的聚合时间后获得如上所述的所需的NCO含量。

[0069] 因此,本发明还涉及上述方法,其中在1至30小时,优选1至20小时,更优选1至10小时的聚合时间后,所获得的聚碳化二亚胺具有0至25重量%,优选1至18重量%,更优选2至15重量%的NCO含量,基于聚碳化二亚胺的总重量计。

[0070] 根据本发明的方法,优选获得透明、浅色的聚碳化二亚胺。因此,根据本发明方法所得的聚碳化二亚胺可合适地用作不会不利地损害塑料的光学外观的稳定剂。在一个优选的实施方案中,聚碳化二亚胺具有至多20,优选至多10,优选至多5的比色指数。本发明的聚碳化二亚胺的比色指数应理解为根据DIN 6162 (碘比色指数) 测定,低比色指数值表示优异品质的透明、浅色的聚碳化二亚胺。

[0071] 因此,本发明还涉及一种聚碳化二亚胺,优选通过或可通过本发明的方法获得,其具有0至25重量%,优选1至18重量%,更优选2至15重量%的NCO含量,基于聚碳化二亚胺的总重量计。更优选地,本发明还涉及一种聚碳化二亚胺,优选通过或可通过本发明的方法获得,其具有6至12重量%的NCO含量,基于聚碳化二亚胺的总重量计。

[0072] 本发明还涉及一种聚碳化二亚胺,优选通过或可通过本发明的方法获得,其具有至多20,优选至多10,更优选至多5的比色指数,根据DIN6162测定。

[0073] 此外,本发明还涉及一种聚碳化二亚胺,优选通过或可通过本发明的方法获得,其具有0至25重量%,优选1至18重量%,更优选2至15重量%的NCO含量,基于聚碳化二亚胺的总重量计,且具有至多20,优选至多10,更优选至多5的比色指数,根据DIN 6162测定。

[0074] 优选地,在由(a)获得的混合物中,碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比为0.01:100至2:100,优选0.02:100至1:100,更优选0.02:100至0.5:100,更优选0.02:100至0.25:100。

[0075] 通常,在由(a)获得的混合物中,二异氰酸酯与聚碳化二亚胺的重量比可为0:100至1,000:100。优选地,在由(a)获得的混合物中,二异氰酸酯与聚碳化二亚胺的重量比为1:100至1,000:100,更优选为1:100至500:100,更优选为1:100至100:100。

[0076] 优选至少90重量%,更优选至少95重量%、更优选至少99重量%的(a)的混合物由聚碳化二亚胺、碳化二亚胺化催化剂和任选地二异氰酸酯组成。

[0077] 在上述定义的范围内,由(a)获得的混合物还可包含其他组分,其在下述的其他步骤中可,例如作为一种或多种分离的馏分,至少部分地被除去。其他组分可为例如在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在二异氰酸酯聚合后获得的副产物和/或侧线产物。

[0078] 其他步骤

[0079] 根据本发明的一个优选实施方案,对含有聚碳化二亚胺且根据步骤(a)通过聚合获得的反应混合物进行纯化,例如包括蒸馏的纯化。优选地,采用可包括1个、2个或更多个蒸馏阶段,优选2个或更多个蒸馏阶段,更优选恰好为2个蒸馏阶段的纯化方法。此外,还优

选在至少两个蒸馏阶段之间加入一种合适的共沸剂,甚至更优选地,所述共沸剂的沸点低于聚碳化二亚胺的沸点。

[0080] 更优选地,使由本发明方法的步骤(a)获得的反应混合物经历:

[0081] 1.纯化聚碳化二亚胺的方法,其包括

[0082] (b)通过对由(a)获得的反应混合物进行第一蒸馏,从聚碳化二亚胺中分离碳化二亚胺化催化剂,其中获得第一底部产物和第一顶部产物,其中第一底部产物包含聚碳化二亚胺和碳化二亚胺化催化剂,其中第一底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比低于根据(a)的混合物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比,且其中第一顶部产物包含碳化二亚胺化催化剂;

[0083] (c)向由(b)获得的第一底部产物中添加共沸剂以获得一种混合物,其中共沸剂的沸点低于聚碳化二亚胺的沸点;

[0084] (d)通过对由(c)获得的反应混合物进行第二蒸馏,进一步从聚碳化二亚胺中分离碳化二亚胺化催化剂,其中获得第二底部产物和第二顶部产物,其中第二底部产物包含聚碳化二亚胺和碳化二亚胺化催化剂,其中第二底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比低于由(b)获得的第一底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比,且其中第二顶部产物包含碳化二亚胺化催化剂和共沸剂。

[0085] 包括步骤(b)、(c)和(d)的本发明的优选纯化方法的特征还在于以下具体的实施方案以及由于各自的引用基础和引用基础的结合而获得的实施方案的结合:

[0086] 2.根据实施方案1的方法,其中由(b)获得的底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比为至多2:100,000,优选至多1:100,000,更优选至多0.5:100,000,更优选至多0.2:100,000;更优选为0.01:100,000至2:100,000,更优选0.1:100,000至1:100,000,更优选0.2:100,000至0.5:100,000。

[0087] 3.根据实施方案1或2的方法,其中由(d)获得的底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比为至多0.2:100,000,优选至多0.15至100,000,更优选至多0.1:100,000。

[0088] 4.根据实施方案1至3中任一项的方法,其中在(c)中所添加的共沸剂在环境压力下具有150至350℃的沸点。

[0089] 5.根据实施方案1至4中任一项的方法,其中在(c)中所添加的共沸剂不含氨基-NH-基团(aminic-NH-group)和/或-OH基团和/或-SH基团和/或-COOH基团。

[0090] 6.根据实施方案1至5中任一项的方法,其中在(c)中所添加的共沸剂为二异氰酸酯。

[0091] 7.根据实施方案1至6中任一项的方法,其中在(c)中所添加的共沸剂具有式R(NCO)₂,其中R选自直链或支链的C₃-C₁₅脂族烃残基、C₅-C₂₀环脂族烃残基、C₆-C₁₈芳烃残基、C₆-C₂₀烷芳烃残基和C₆-C₂₀芳烷烃残基。

[0092] 8.根据实施方案1至7中任一项的方法,其中在(c)中所添加的共沸剂为1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMXDI)。

[0093] 9.根据实施方案1至8中任一项的方法,其中由步骤(a)所获得的混合物还包含二异氰酸酯,其中在(b)中,从聚碳化二亚胺中至少部分分离出所述二异氰酸酯,并且由(b)获得的第一顶部产物还包含二异氰酸酯。

[0094] 10. 根据实施方案9的方法, 其中所述二异氰酸酯具有式 $R(NCO)_2$, 其中R选自直链或支链的 C_3 - C_{15} 脂族烃残基、 C_5 - C_{20} 环脂族烃残基、 C_6 - C_{18} 芳烃残基、 C_6 - C_{20} 烷芳烃残基和 C_6 - C_{20} 芳烷烃残基。

[0095] 11. 根据实施方案9或10的方法, 其中所述二异氰酸酯选自四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、三甲基己烷二异氰酸酯、2,2-双(4-异氰酸根合环己基)-丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMXDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 所述二异氰酸酯优选为1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMXDI)。

[0096] 12. 根据实施方案9至11中任一项的方法, 其中在由(a)所得的混合物中二异氰酸酯与聚碳化二亚胺的重量比为1:100至1,000:100, 优选1:100至500:100, 更优选1:100至100:100。

[0097] 13. 根据实施方案9至12中任一项的方法, 其中在(c)中所添加的共沸剂为还包含于由步骤(a)所得的混合物中的二异氰酸酯。

[0098] 14. 根据实施方案9至13中任一项的方法, 其中在(c)中聚碳化二亚胺与所添加的共沸剂的重量比为10:100至1,000:100, 优选为20:100至500:100, 更优选为40:100至250:100, 更优选为100:100至250:100。

[0099] 15. 根据实施方案1至14中任一项的方法, 其中(b)中的蒸馏在100至400℃, 优选130至350℃, 更优选150至250℃的温度下进行。

[0100] 16. 根据实施方案1至15中任一项的方法, 其中(d)中的蒸馏在100至400℃, 优选130至350℃, 更优选150至250℃的温度下进行。

[0101] 17. 根据实施方案1至16中任一项的方法, 其中(b)中的蒸馏在0.1至800mbar, 优选0.1至500mbar, 更优选0.1至300mbar的压力下进行。

[0102] 18. 根据实施方案1至17中任一项的方法, 其中(d)中的蒸馏在0.1至800mbar, 优选0.1至500mbar, 更优选0.1至300mbar的压力下进行。

[0103] 19. 根据实施方案1至18中任一项的方法, 其中将由(b)所得的包含碳化二亚胺化催化剂的第一顶部产物和/或由(d)所得的包含碳化二亚胺化催化剂的第二顶部产物至少部分地, 优选完全地回收为用于根据步骤(a)在碳化二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的起始物料。

[0104] 20. 一种含有聚碳化二亚胺、碳化二亚胺化催化剂和任选地二异氰酸酯的组合物, 所述组合物优选通过或可通过实施方案1至19中任一项的方法获得, 其中至少99.99重量%的所述组合物由聚碳化二亚胺、碳化二亚胺化催化剂和任选地二异氰酸酯组成, 且其中在所述组合物中, 碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比为至多0.2:100,000, 优选为至多0.15:100,000, 更优选为至多0.1:100,000。

[0105] 21. 实施方案20的组合物, 其具有至多为20, 优选至多为10, 更优选至多为5的根据DIN 6162测定的比色指数, 其中包含于混合物中的聚碳化二亚胺具有0至25重量%, 优选1至18重量%, 更优选2至15重量%的NCO含量, 基于聚碳化二亚胺的总重量计。

[0106] 22. 一种制备和纯化聚碳化二亚胺的整体化方法, 所述方法包括

[0107] (a) 在碳化二亚胺化催化剂的存在下, 在反应容器中, 在液相中, 在20至250℃的温

度下,在20至800mbar的压力下,并且在至少一种惰性气体的存在下,聚合二异氰酸酯,其中所述至少一种惰性气体以0.1至100x/h(其中x为反应容器的体积)的流速引入至反应容器的液相中以获得含有聚碳化二亚胺、碳化二亚胺化催化剂和任选地二异氰酸酯的反应混合物;

[0108] (b)通过对(a)的混合物进行第一蒸馏,从聚碳化二亚胺中分离碳化二亚胺化催化剂,其中获得第一底部产物和第一顶部产物,其中第一底部产物包含聚碳化二亚胺和碳化二亚胺化催化剂,其中第一底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比低于根据(a)的混合物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比,且其中第一顶部产物包含碳化二亚胺化催化剂和任选地二异氰酸酯;

[0109] (c)向由(b)获得的第一底部产物中添加共沸剂以获得一种混合物,其中共沸剂的沸点低于聚碳化二亚胺的沸点,其中共沸剂为在(a)中聚合成聚碳化二亚胺的二异氰酸酯;

[0110] (d)通过对由(c)获得的反应混合物进行第二蒸馏,进一步从聚碳化二亚胺中分离碳化二亚胺化催化剂,其中获得第二底部产物和第二顶部产物,其中第二底部产物包含聚碳化二亚胺和碳化二亚胺化催化剂,其中第二底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比低于由(b)获得的第一底部产物中的碳化二亚胺化催化剂与聚碳化二亚胺的重量比,且其中第二顶部产物包含碳化二亚胺化催化剂和共沸剂;

[0111] (e)将由(b)所获得的第一顶部产物和/或由(d)所获得的第二顶部产物至少部分地,优选完全地回收到(a)中,作为用于在碳化二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的起始物料。

[0112] 23.实施方案22的整体化方法,其中在(c)中,在由(b)所得的第一底部产物中所添加的共沸剂为在(a)中聚合成聚碳化二亚胺的二异氰酸酯。

[0113] 聚碳化二亚胺的用途

[0114] 如果用作稳定剂,优选增加聚碳化二亚胺的溶解度和均匀分布。聚碳化二亚胺与酯类树脂具有良好的相容性,在合成树脂期间或加工树脂期间可容易地添加聚碳化二亚胺。根据树脂的性质,可用亲水或疏水的化合物共价改性聚碳化二亚胺。亲水或疏水的化合物优选通过NCO端基与本发明的聚碳化二亚胺进行反应。

[0115] 可优选使用选自以下的化合物改性本发明的聚碳化二亚胺:一元醇、二元醇、聚氧化烯醇(polyoxyalkylene alcohols)、一元胺、聚乙二醇和聚丙二醇。

[0116] 也可考虑,可首先使用这些化合物部分改性二异氰酸酯,接着在碳化二亚胺化催化剂的存在下聚合所述改性的二异氰酸酯。

[0117] 合适的一元醇选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、正戊醇、工业戊醇混合物、正己醇、工业己醇混合物、2-乙基己醇、辛醇、2-乙基辛醇、癸醇、十二烷醇、环己醇和苄醇,及其两种或更多种的混合物。

[0118] 合适的二元醇选自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、2,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇(2-methylpropanedi-1,3-ol)、2-乙基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇,及其两种或更多种的混合物。

[0119] 合适的聚氧化烯醇优选为烷氧基聚氧化烯醇,其选自聚氧丁烯醇(polyoxybutylene alcohol)、聚氧丙烯醇、聚氧丙烯-聚氧乙烯醇、聚氧乙烯醇,及其两种

或更多种的混合物,且其可包含键合的甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基或正丁氧基作为烷氧基端基。

[0120] 合适的一元胺选自甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、1-乙基己胺、辛胺、癸胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、甲基丁胺、乙基丁胺、乙基己胺,及其两种或更多种的混合物。

[0121] 合适的聚乙二醇具有200至6,000g/mol,更优选400至5,000g/mol,更优选400至3,000g/mol,更优选400至2,000g/mol的数均分子量(Mn)。合适的聚丙二醇具有200至6,000g/mol,更优选400至5,000g/mol,更优选400至3,000g/mol,更优选400至1,000g/mol的数均分子量(Mn)。

[0122] 本发明的聚碳化二亚胺特别地可用作酯的稳定剂,所述酯包含聚合物如热塑性聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚醚酯、聚酯酰胺、聚己内酯和不饱和的聚酯树脂和聚酯酯(polyesterester),如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯的嵌段共聚物;或可特别地用作包含聚酰胺的聚合物的稳定剂。

[0123] 在聚碳化二亚胺用作树脂的交联剂的情况中,有利地使用包含至少一个双键,优选至少一个烯属双键的化合物来改性聚碳化二亚胺。优选地,使用包含至少一个双键和能与NCO端基反应的官能团的化合物进一步改性聚碳化二亚胺。

[0124] 包含至少一个双键和能与NCO端基反应的官能团的具体化合物选自丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、烯丙醇、3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、丙烯胺、N-甲基丙烯胺、N-乙基-2-甲基丙烯胺、二烯丙胺、烯丙基环己胺、2-烯丙基苯酚、烯丙氧基乙醇、季戊四醇三烯丙基醚、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、聚乙二醇单丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二甲基丙烯酰氧基丙烷、聚丙二醇单丙烯酸酯等。

[0125] 因此,本发明的聚碳化二亚胺可在水溶性聚合物中有利地用作交联剂。可将通过本发明方法获得的聚碳化二亚胺添加至具有能与聚碳化二亚胺反应的基团的树脂(例如以乳液(胶乳)形式提供的丙烯酸树脂或天然橡胶或合成橡胶)中,以交联树脂并赋予树脂进一步的稳定性。

[0126] 应理解,利用具有交联能力的化合物改性的本发明的聚碳化二亚胺也可用作水解稳定剂。有利地,通过与树脂形成共价键,可防止树脂流失,从而增强稳定性能并保持低的聚碳化二亚胺需求量。应理解,大量的聚碳化二亚胺用作增塑剂会使树脂的原有特性劣化。

[0127] 本发明的聚碳化二亚胺在待稳定或待交联的聚合物中的浓度为0.05至10重量%,优选0.1至5重量%。

[0128] 本发明的聚碳化二亚胺对羧基具有优异的反应性,并优选用作稳定剂以防止含有酯基团的化合物水解。聚碳化二亚胺在含有酯基的聚合物中具有良好的可分散性,其还具有低的比色指数,从而不会对树脂的外观产生负面影响。此外,通过本发明方法获得的聚碳化二亚胺具有有利的高纯度,因此在很长一段时间内不会不利地改变塑料原本的动态和静态特性。

[0129] 通过以下实施例和对比实施例阐述本发明。

实施例

[0130] 实施例1至11

[0131] 在配有搅拌器和回流冷凝器的1000ml四口烧瓶中进行本实验。通过内径为3mm的钢管引入惰性气体(工业氮气)。在反应开始时,将钢管的出口开孔置于烧瓶底部和液面的中间,从而在整个反应期间于液面以下引入气体流。所引入的惰性气体的温度为23℃,且在1bar的压力下引入惰性气体。通过转子流量计控制所引入的惰性气体的量。

[0132] 将下表1中给出的实施例1至11的所述量的惰性气体引入至不含溶剂的、被加热的、500g TMXDI和1.2g MPD的混合物中。当达到表1所示的温度时,额外地施加300mbar的真空。使用连接于冷凝器上部开口的旋转叶片泵产生真空。

[0133] 通过测定反应混合物的NCO含量监测反应进度。通过DIN EN 1242的标准滴定法测定以重量%计的反应混合物的NCO含量。当NCO含量为约10重量%时结束该反应。

[0134] 对比实施例1

[0135] 如实施例1至11所述进行本反应,除了在加热期间只用10l/h的N₂吹扫反应混合物。当达到表1所示的温度时,关掉N₂-流且在剩余的反应时间内施加300mbar的真空。

[0136] 对比实施例2

[0137] 如实施例1至11所述进行本反应,除了在整个反应期间在液面以上引入氮气流。

[0138] 对比实施例3

[0139] 如实施例1至11所述进行本反应,除了不施加真空。

[0140] 对于实施例6至11和对比实施例1的聚碳化二亚胺,根据DIN 6162测定比色指数。

[0141] 实施例和对比实施例的结果总结于表1中。

[0142] 表1

[0143] 实施例和对比实施例的结果

[0144]

实验编号	温度 (℃)	压力 (mbar)	N ₂ -流 (l/h)	N ₂ -流 (液面以上/液 面以下引入)	最终的 NCO-含量 (重量%)	达到最终 NCO- 含量的反应时间 (h)	比色 指数
1	150	300	1	b *)	8.7	28.5	n.d. ***)
2	150	300	2	b	11.8	20.0	n.d.
3	150	300	5	b	11.3	16.5	n.d.
4	150	300	10	b	10.6	14.0	n.d.
5	150	300	20	b	11.3	20.5	n.d.
6	160	300	10	b	10.8	11.5	3.5
7	170	300	10	b	9.7	8.0	4.5
8	180	300	10	b	8.1	5.7	9.2
9	190	300	10	b	9.9	3.5	15.9
10	150	300	0.1	b	10.8	34.3	35.1
11	150	300	40	b	11.3	20.4	5.2
对比实施例 1	150	300	-	-	10.9	35.5	37.2
对比实施例 2	150	300	10	a **)	9.9	26	n.d.
对比实施例 3	150	1000	10	b	9.2	30	n.d.

[0145] *) 液面以下

[0146] **) 液面以上

[0147] ***) 未测定

[0148] 本发明实施例清楚地显示本发明方法的有利效果。当在高温、低压下以及进一步在液面以下引入至反应混合物中的惰性气体流中进行本发明实施例时,特别快地获得约10

重量%的所需NCO含量。特别地,将对比实施例3与实施例1至5以及10和11进行对比,结果显示使用惰性气体流使反应时间减少。

[0149] 此外,将对比实施例2和实施例4进行对比,结果显示在液面以下而非液面以上引入惰性气体流使反应时间显著减少。此外,将对比实施例3与实施例4进行对比,结果显示当在液面以下引入惰性气体流时,减压使得反应时间显著减少。

[0150] 此外,结果显示向反应混合物中引入惰性气体流对所得的聚碳化二亚胺的比色指数具有积极效果。具体而言,实施例中的聚碳化二亚胺显示低的比色指数。然而,在反应期间在无氮气流情况下所得的聚碳化二亚胺具有37.2的不利值(对比实施例1)。

[0151] 引用的文献

[0152] -EP-A 2 371 873

[0153] -EP-A 0 952 146

[0154] -EP-A 0 548 815

[0155] -EP-A 0 767 188

[0156] -EP-A 0 789 059

[0157] -EP-A 0 808 828