



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104797554 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201380060184.4

(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 104797554 A

(43)申请公布日 2015.07.22

(30)优先权数据

12185051.5 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/EP2013/069451 2013.09.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/044742 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 K·哈伯利

M·T·海查瓦利亚丰塞卡

L·雷林格 F·舍费尔

F·艾哈迈德尼安 H·博尔曼

M·布波尔兹 C·布施曼

G·肖尔茨 M·托马斯

(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.

C07C 267/00(2006.01)

(56)对比文件

US 5434305 A, 1995.07.18,

US 5354888 A, 1994.10.11,

US 6184410 B1, 2001.02.06,

US 5352400 A, 1994.10.04,

CN 102203211 A, 2011.09.28,

CN 1805984 A, 2006.07.19,

审查员 陆悠玲

权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

聚碳二亚胺的纯化方法

(57)摘要

一种纯化聚碳二亚胺的方法,包括(a)提供一种包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物;(b)通过将(a)的混合物进行第一次蒸馏而从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂,(c)向由(b)得到的第一底部产物中添加共沸剂而得到一种混合物;(d)通过将由(c)得到的混合物进行第二次蒸馏而进一步从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂。

1. 一种纯化聚碳二亚胺的方法,包括:

(a) 提供一种包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物,所述聚碳二亚胺的聚合度范围为3至12;

(b) 通过将 (a) 的混合物进行第一次蒸馏而从聚碳二亚胺中分离出碳二亚胺化催化剂,其中得到第一底部产物和第一顶部产物,其中第一底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于 (a) 的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第一顶部产物包括碳二亚胺化催化剂;

(c) 向由 (b) 得到的第一底部产物中加入夹带剂以得到一种混合物,其中所述夹带剂的沸点低于聚碳二亚胺的沸点,并且所述夹带剂为用于制备 (a) 中的聚碳二亚胺的二异氰酸酯;

(d) 通过将由 (c) 得到的混合物进行第二次蒸馏以进一步从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂,其中得到第二底部产物和第二顶部产物,其中第二底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中第二底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于由 (b) 得到的第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第二顶部产物包括碳二亚胺化催化剂和夹带剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在 (a) 的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比范围为0.02:100至2:100。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中由 (b) 得到的底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多2:100,000。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在由 (d) 得到的底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100,000。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中在 (c) 中添加的夹带剂在环境压力下的沸点范围为150至350℃。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在 (c) 中添加的夹带剂不包括胺的-NH-基团和/或-OH基团和/或-SH基团和/或-COOH基团。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在 (c) 中添加的夹带剂具有式 $R(NCO)_2$,其中R选自直链或支链的脂族 C_3-C_{15} 烃基、脂环族 C_5-C_{20} 烃基、芳族 C_6-C_{18} 烃基、烷芳基 C_6-C_{20} 烃基和芳烷基 C_6-C_{20} 烃基。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在 (c) 中添加的夹带剂为1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基)苯(TM XD I)。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中 (a) 的混合物还包括二异氰酸酯,其中在 (b) 中将所述二异氰酸酯至少部分地从聚碳二亚胺中分离,并且由 (b) 获得的第一顶部产物还包括二异氰酸酯。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述二异氰酸酯具有式 $R(NCO)_2$,其中R选自直链或支链的脂族 C_3-C_{15} 烃基、脂环族 C_5-C_{20} 烃基、芳族 C_6-C_{18} 烃基、烷芳基 C_6-C_{20} 烃基和芳烷基 C_6-C_{20} 烃基。

11. 根据权利要求9所述的方法,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、1,4-二异氰酸酯基环己烷、三甲基己烷二

异氰酸酯、2,2-双(4-异氰酸酯基环己基)-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-异氰酸酯基-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)。

12. 根据权利要求9所述的方法,其中在(c)中添加的夹带剂为还包括在(a)的混合物中的二异氰酸酯。

13. 根据权利要求9所述的方法,其中在(c)中聚碳二亚胺相对于添加的夹带剂的重量比范围为10:100至1,000:100。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述碳二亚胺化催化剂由选自环磷烯、环磷烯氧化物、二乙氧磷酰硫胆碱、二乙氧磷酰硫胆碱氧化物以及其两种以上的混合物的有机磷化合物组成。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中根据(a)所述的包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物通过包括下列步骤的方法来提供:在20至300℃的温度下和10至800毫巴的压力下,在碳二亚胺化催化剂的存在下,聚合二异氰酸酯。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中将由(b)得到的包括碳二亚胺化催化剂的第一顶部产物和/或由(d)中得到的包括碳二亚胺化催化剂的第二顶部产物至少部分地循环以作为在碳二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的原料,从而获得(a)的混合物。

17. 一种包含聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物的组合物,其中至少99.99重量%的组合物由聚碳二亚胺以及碳二亚胺化催化剂组成,并且其中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100,000。

18. 一种包含聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物和二异氰酸酯的组合物,其中至少99.99重量%的组合物由聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂和二异氰酸酯组成,并且其中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100,000。

19. 权利要求17或18的组合物,其是通过权利要求1至16中任何一项的方法可得到的或得到的。

20. 二异氰酸酯作为夹带剂以从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂的用途,其中所述聚碳二亚胺的聚合度范围为3至12,并且其中所述二异氰酸酯为用于制备聚碳二亚胺的二异氰酸酯。

聚碳二亚胺的纯化方法

[0001] 本发明涉及一种纯化聚碳二亚胺的方法,以及还涉及一种包括聚碳二亚胺并具有非常低含量的碳二亚胺化(carbodiimidization)催化剂的组合物。

[0002] 聚碳二亚胺为众所周知的化合物,例如,其被用作稳定剂以防止塑料水解。

[0003] 这种聚碳二亚胺可通过使有机二异氰酸酯进行脱羧和聚合反应而制备。在最简单的方法中,两个二异氰酸酯分子反应得到碳二亚胺。

[0004] 进一步的聚合可导致下式的具有多个碳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。

[0007] 此聚合反应通常在碳二亚胺化催化剂的存在下进行。可使用有机磷化合物作为碳二亚胺化催化剂。这种有机磷碳二亚胺化催化剂具有高活性,从而使得缩合反应可在温和条件下快速地进行。

[0008] 然而,在聚合反应之后需将这种高活性的催化剂完全除去以避免不期望的副反应或连续反应。由于未完全除去的催化剂,获得的碳二亚胺不能长期储存,并且还可对塑料的动态和静态特性产生不利影响。

[0009] 此外,有机磷碳二亚胺化催化剂是昂贵的化合物。因此,从经济和生态的角度考虑,也期望它们基本上完全的分离、回收和重复利用。

[0010] EP-A 0 609 698公开了一种在环磷烯氧化物(phospholene oxide)的存在下通过聚合二异氰酸酯而制备碳二亚胺的方法。在聚合之后,在温度范围为100至250℃下在CO₂流中于减压下通过蒸馏除去催化剂。对根据EP-A 0 609 698中公开的方法而得到的碳二亚胺而言,未检测到残留的催化活性。

[0011] US-B 6 184 410公开了在有机磷催化剂的存在下通过1,3-双(1-甲基-1-异氰酸酯基乙基)苯的缩合而得到的碳二亚胺。在所需的聚合度上,将催化剂和未反应的1,3-双(1-甲基-1-异氰酸酯基乙基)-苯在180℃和1毫巴的压力下蒸馏出。该文件未涉及在蒸馏后获得的包括聚碳二亚胺的所得反应混合物中残留的催化剂的量。

[0012] US-B 5,434,305公开了一种在催化活性的有机磷化合物的存在下通过芳族单异氰酸酯的碳二亚胺化而制备芳族碳二亚胺的方法。根据US-B 5,434,305,将未反应的起始异氰酸酯—即单异氰酸酯—用作夹带剂以除去催化剂。US-B 5,434,305完全未提及聚碳二亚胺的纯化,特别是由二异氰酸酯的聚合得到的聚碳二亚胺的纯化。

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种简单且成本有效的纯化聚碳二亚胺的方法,特别是一种改进的从包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的反应混合物中除去碳二亚胺化催化剂的方法。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种高纯度的聚碳二亚胺,其特别是对塑料(例如包括酯基团的塑料)的静态和动态特性没有不利影响。

[0015] 因此,本发明涉及一种纯化聚碳二亚胺的方法,包括:

[0016] (a) 提供一种包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物;

[0017] (b) 通过将(a)中的混合物进行第一次蒸馏而从聚碳二亚胺中分离出碳二亚胺化

催化剂,其中得到第一底部产物和第一顶部产物,其中第一底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于(a)的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第一顶部产物包括碳二亚胺化催化剂;

[0018] (c)向由(b)得到的第一底部产物中加入夹带剂以得到一种混合物,其中所述夹带剂的沸点低于聚碳二亚胺的沸点;

[0019] (d)通过将由(c)得到的混合物进行第二次蒸馏而从聚碳二亚胺中进一步分离碳二亚胺化催化剂,其中得到第二底部产物和第二顶部产物,其中第二底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中第二底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于由(b)得到的第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第二顶部产物包括碳二亚胺化催化剂和夹带剂。

[0020] 出人意料地,根据本发明的方法,其包括将包含聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物进行两次后续的蒸馏步骤,其中对于第二次蒸馏步骤使用夹带剂,所述夹带剂在第一次蒸馏步骤之后添加,碳二亚胺化催化剂的除去是非常有效的,并且特别是得到高纯度的聚碳二亚胺。具体而言,由第二次蒸馏步骤得到的作为第二底部产物的混合物通常包括聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂以及任选的二异氰酸酯,其中在该第二底部产物中优选至少99.99重量%的所述组合物由聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂和任选的二异氰酸酯组成,并且其中在该第二底部产物中,碳二亚胺化催化剂相对于聚碳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。

[0021] 由于有效的分离,另一个优点是两个蒸馏步骤的包含碳二亚胺化催化剂的顶部产物可被用作例如制备聚碳二亚胺的原料。这在下文中还将进一步讨论。因此,由于碳二亚胺化催化剂的这种有利的回收,本发明的方法可在催化剂和二异氰酸酯方面以基本上中性产品(product-neutral)的方式进行。

[0022] 更进一步,通过本发明的方法得到的聚碳二亚胺显示出优异的长期存储性,并且非常适合作为塑料中的稳定剂而对它们的初始稳定性和可加工性没有负面影响。

[0023] 步骤(a)

[0024] 通常,根据(a)所述的包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物可以以任何可能的方式提供。典型地,所述混合物在碳二亚胺化催化剂的存在下通过二异氰酸酯的聚合而获得,所得混合物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂。

[0025] 优选地,包括在(a)的混合物中的聚碳二亚胺的聚合度范围为1至20,优选2至15,更优选2至10,更优选3至12。聚碳二亚胺的聚合度可通过在聚合反应中使用合适的滴定方法来测量游离NCO基团的量以连续跟踪聚碳二亚胺的聚合度而控制。

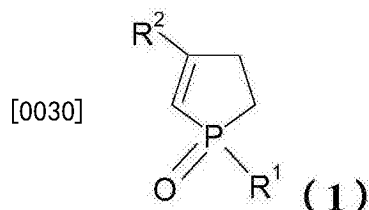
[0026] 优选地,包括在(a)的混合物中的聚碳二亚胺的NCO含量的范围为0至25重量%,优选1至18重量%,更优选2至15重量%,更优选3至14重量%,更优选4至12重量%,基于聚碳二亚胺的总重量计。

[0027] 例如,如果使用1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基)苯(TMEDI)作为制备聚碳二亚胺的二异氰酸酯原料来提供(a)中的混合物,则得到的聚合度为12.8的聚碳二亚胺对应于NCO含量为约3重量%的聚碳二亚胺。

[0028] 优选地,包括在(a)的混合物中的碳二亚胺化催化剂包括至少一种选自下列的有

机磷化合物：环磷烯、环磷烯氧化物、二乙氧磷酰硫胆碱、二乙氧磷酰硫胆碱氧化物以及其两种以上的混合物。除了所述至少一种有机磷化合物之外，碳二亚胺化催化剂可包含至少一种在聚合条件下为催化活性或基本上为惰性的其他组分。更优选地，包括在 (a) 的混合物中的碳二亚胺化催化剂包括选自环磷烯氧化物以及两种以上的环磷烯氧化物的有机磷化合物，优选由选自环磷烯氧化物以及两种以上的环磷烯氧化物的有机磷化合物组成。更优选地，包括在 (a) 的混合物中的碳二亚胺化催化剂包括环磷烯氧化物，优选由环磷烯氧化物组成。

[0029] 具体而言，碳二亚胺化催化剂包括通式 (1) 的环磷烯氧化物及其双键异构体，优选由通式 (1) 的环磷烯氧化物及其双键异构体组成，



[0031] 其中 R^1 和 R^2 独立地为H或合适地被取代或未取代的脂族 C_1 - C_{15} 烃基、脂环族 C_5 - C_{15} 烃基、芳族 C_6 - C_{15} 烃基、芳烷基 C_6 - C_{15} 烃基或烷芳基 C_6 - C_{15} 烃基，更优选H或 C_1 - C_{10} 烃基。

[0032] 优选地， R^1 为H或取代或未取代的脂族 C_1 - C_{10} 烃基，或芳族 C_6 - C_{15} 烃基。更优选地， R^1 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。更优选地， R^1 为甲基或苯基。

[0033] 优选地， R^2 为H或取代或未取代的脂族 C_1 - C_{10} 烃基。更优选地， R^2 为H或取代或未取代的甲基、乙基或丙基。更优选地， R^2 为H或甲基。

[0034] 环磷烯氧化物的实例包括3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物、1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物、1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物、1,3-二甲基-2-环磷烯-1-氧化物、1-乙基-3-甲基-2-环磷烯-1-氧化物及其双键异构体。

[0035] 其他合适的碳二亚胺化催化剂可包括选自下列的有机磷化合物，且优选由选自下列的有机磷化合物组成：二苯基次膦酸及其盐；双-(2,4,4-三甲基戊基)-次膦酸；三丁基膦(tributylphosphane)；三异丁基硫化膦(triisobutylphosphane sulfide)；三烷基氧化膦(trialkylphosphane oxides)，比如三辛基氧化膦或三己基氧化膦；三苯基膦；四苯基溴化膦；四丁基氯化膦；四丁基溴化膦；双(2,4,4-三甲基戊基)-双硫代膦酸；双(2,4,4-三甲基戊基)-单硫代膦酸；以及其两种以上的混合物。

[0036] 优选地，包括在 (a) 的混合物中的碳二亚胺化催化剂包括1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物(MPO)，优选由1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物(MPO)组成。

[0037] 通常，可想到使用两种以上不同的碳二亚胺化催化剂来制备 (a) 的混合物，并因此可想到 (a) 的混合物包括两种以上不同的碳二亚胺化催化剂。在该情况下，将优选的是至少一种这些碳二亚胺化催化剂、更优选所有这些碳二亚胺化催化剂选自上述优选的碳二亚胺化催化剂。最优选地，仅使用一种碳二亚胺化催化剂来制备 (a) 的混合物，并因此，最优选的是 (a) 的混合物恰好包括一种碳二亚胺化催化剂。

[0038] 在一个优选的实施方案中，在 (a) 的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比的范围为0.02:100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。

[0039] 典型地, (a) 的混合物还包括二异氰酸酯。如果 (a) 的混合物为在碳二亚胺化催化剂的存在下二异氰酸酯聚合的结果, 则在 (a) 的混合物中还包括的二异氰酸酯可为未被反应以生成聚碳二亚胺的残留的二异氰酸酯。如下文详述, 在步骤 (b) 中从聚碳二亚胺中至少部分地分离该二异氰酸酯。根据聚碳二亚胺的制备方法和相关原料, 可想到 (a) 的混合物包括两种以上不同的二异氰酸酯。在该情况下, 在步骤 (b) 中, 将优选的是从聚碳二亚胺中至少部分地分离至少一种、优选所有这些二异氰酸酯。

[0040] 优选地, 包括在 (a) 的混合物中且在 (b) 中至少部分分离的二异氰酸酯具有式 $R(NCO)_2$, 其中 R 选自直链或支链的脂族 C_3-C_{15} 烷基、脂环族 C_5-C_{20} 烷基、芳族 C_6-C_{18} 烷基、烷芳基 C_6-C_{20} 烷基和芳烷基 C_6-C_{20} 烷基。如上所述, 可想到两种以上的这些二异氰酸酯可被包括在 (a) 的混合物中。

[0041] 更优选地, 包括在 (a) 的混合物中的二异氰酸酯选自亚甲基二异氰酸酯、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、二丙基醚二异氰酸酯、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-丁二醇二丙基醚二异氰酸酯、硫代二己基二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯、对苯二甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)、1,3-双(2-异氰酸酯基-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)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和 1,12-二异氰酸酯十二烷 (DDI)。如上所述, 可想到两种以上的这些二异氰酸酯可被包括在 (a) 的混合物中。

[0042] 甚至更优选地, 包括在 (a) 的混合物中的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、1,4-二异氰酸酯基环己烷、三甲基己烷二异氰酸酯、2,2-双(4-异氰酸酯基环己基)-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-异氰酸酯基-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), 二异氰酸酯优选为 1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基) 苯 (TMXDI)。如上所述, 可想到两种以上的这些二异氰酸酯可被包括在 (a) 的混合物中。

[0043] 在一个特别优选的实施方案中, 包括在 (a) 的混合物中的二异氰酸酯为 1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基) 苯 (TMXDI)。

[0044] 如果在碳二亚胺化催化剂的存在下通过包括聚合二异氰酸酯的方法来提供 (a) 的混合物, 则包括在 (a) 的混合物中的二异氰酸酯的量不特别限制, 并通常可取决于聚合条件。

[0045] 通常, 在 (a) 的混合物中二异氰酸酯相对于聚碳二亚胺的重量比范围可为 0:100 至 1000:100。优选地, 在 (a) 的混合物中二异氰酸酯相对于聚碳二亚胺的重量比范围为 1:100 至 1000:100, 更优选 1:100 至 500:100, 更优选 1:100 至 100:100。

[0046] 根据本发明的一个优选的实施方案, (a) 的混合物通过包括下列的方法来提供: 在范围为 20 至 300 °C 的温度下, 且范围为 10 至 1000 毫巴的压力下, 优选在范围为 10 至 800 毫巴的压力下; 在碳二亚胺化催化剂的存在下, 优选在上述定义的优选的碳二亚胺化催化剂的存在下, 最优选在 1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物 (MPO) 的存在下; 聚合二异氰酸酯, 优选地, 聚合上述定义的优选的二异氰酸酯, 最优选地, 聚合 1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基) 苯

(TMXDI)。

[0047] 更优选地, (a) 的混合物通过包括下列的所述方法来提供: 在温度范围为20至250℃、优选130至200℃下, 压力范围为10至2000毫巴、优选20至800毫巴、优选200至500毫巴下, 在反应器的液相中在碳二亚胺化催化剂的存在下, 以及在至少一种惰性气体的存在下, 聚合二异氰酸酯, 所述惰性气体优选选自氮气、氦气、氖气、氩气、二氧化碳以及其两种以上的混合物, 最优选氮气, 并且其中将至少一种惰性气体以0.1x/h至100x/h的流速范围引入反应器中的液相中, x为反应容器的体积。甚至更优选地, 所述方法的聚合在无溶剂的情况下进行。因此, 根据本发明的一个优选的实施方案, (a) 的混合物不包含溶剂。

[0048] 优选地, 至少80重量%、更优选至少90重量%、更优选至少95重量%、更优选至少99重量%的(a)的混合物由聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂以及任选的二异氰酸酯组成。在上述定义的范围, (a) 的混合物可包括其他组分, 所述其他组分也可在(b)中例如作为一种以上的分离馏分而至少部分除去。其他组分可为例如在碳二亚胺化催化剂的存在下在二异氰酸酯的聚合之后得到的副产品和/或副产物。

[0049] 步骤(b)

[0050] 根据本发明方法的步骤(b), 通过将(a)的混合物进行第一次蒸馏而从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂, 其中得到第一底部产物和第一顶部产物, 其中第一底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂, 其中第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于(a)的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比, 并且其中第一顶部产物包括碳二亚胺化催化剂。根据本发明, 由于碳二亚胺化催化剂的沸点低于聚碳二亚胺的沸点, 在(b)期间碳二亚胺化催化剂将主要包含在第一顶部产物中, 反之, 在合适的条件下, 聚碳二亚胺将主要包含在第一底部产物中。

[0051] 因此, (a) 的混合物可在用于步骤(b)中分离的蒸馏设备中制备, 或在给定的容器或反应器中制备然后转移至所述蒸馏设备中。

[0052] 步骤(b)中使用的蒸馏设备不受任何特别的限制。典型地, 蒸馏设备可配置有加热装置和/或搅拌装置和/或真空装置、冷凝装置、进料和除去装置等。蒸馏设备可由在蒸馏条件下呈惰性的材料制成。例如, 可涉及玻璃或不锈钢。

[0053] 根据本发明, 可根据分批法、半连续法或连续法进行蒸馏。

[0054] 在分批蒸馏中, 在蒸馏设备中装入给定量的(a)的混合物。然后, 在蒸馏条件下, 将(a)的混合物分离成第一底部产物和第一顶部产物。或者, 如上所述, 在蒸馏设备中制备(a)的混合物, 并且在聚合之后, 关闭聚合条件如温度、压力、搅拌速率、惰性气体流速等, 并建立蒸馏条件。例如, 可在合适的反应容器中制备(a)的混合物, 并且在聚合之后, 将所述容器配置合适的冷凝和除去装置, 并启动(b)的蒸馏。

[0055] 优选地, 在(b)中进行从(a)的混合物中除去碳二亚胺化催化剂, 直到观察到蒸馏温度的上升。另外地或可替代地, 通过合适的分析技术可测定第一底部产物中碳二亚胺化催化剂的量。

[0056] 根据本发明的一个实施方案, 可将第一底部产物从蒸馏设备中移出并合适地储存。然后在蒸馏设备中加入新鲜的(a)的混合物, 并进行根据(b)所述的蒸馏以获得第一底部产物的第二批次。可重复该方法直到全部量的混合物(a)都已进行了根据(b)所述的蒸馏。可合适地结合第一底部产物的批次并进行本发明的阶段(c)和(d)。根据本发明一个优

选的实施方案,在根据 (b) 所述的蒸馏后第一底部产物保留在蒸馏设备中,并进行本发明的阶段 (c) 和 (d)。

[0057] 在连续蒸馏中,向蒸馏设备中不中断地进料根据 (a) 所述的包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物,并且在 (b) 中连续移除分离出的馏分作为输出料流。因此,将第一底部产物和第一顶部产物作为蒸馏设备的两种独立的输出料流而连续地移除。

[0058] 进一步根据本发明,根据 (b) 所述的蒸馏可按照标准蒸馏或按照分馏进行。根据标准蒸馏,在加热过程中产生的碳二亚胺化催化剂蒸汽在冷凝器中立即液化。优选地,如果碳二亚胺化催化剂的沸点至少比聚碳二亚胺的沸点低约25℃,则使用标准蒸馏。根据分馏,将根据 (a) 所述的包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物使用分馏塔进行重复的蒸发-冷凝循环。如果碳二亚胺化催化剂的沸点比聚碳二亚胺的沸点低小于25℃,则可使用这种分离技术,其也被称作精馏。分馏塔内部可提供水平板或塔板,或所述塔可被填料填充。对于填料类型没有特别的限制。填料可为拉西环 (Raschig ring) 或结构化的金属板。此外,可使用回流来达到更有效的分离。

[0059] 优选地, (b) 中的蒸馏在小于1巴的减压下进行。优选地, (b) 中进行蒸馏的压力范围为0.01至950毫巴,更优选0.05至900毫巴。优选地, (b) 中进行蒸馏的压力范围为0.1至800毫巴,更优选0.1至500毫巴,更优选0.1至300毫巴,比如0.1至200毫巴或0.2至100毫巴或0.1至10毫巴。优选地, (b) 中进行蒸馏的温度范围为100至400℃,更优选130至350℃,更优选150至250℃,比如150至200℃或175至225℃或200至250℃。

[0060] 在根据 (b) 所述的第一次蒸馏之后,相对于 (a) 的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比降低。优选地,由 (b) 得到的第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多2:100000,更优选至多1:100000,更优选至多0.5:100000,更优选至多0.2:100000,更优选范围为0.2:100000至2:100000,更优选0.2:100000至1:100000,更优选0.2:100000至0.5:100000。

[0061] 当 (a) 的混合物中还包含二异氰酸酯时,在 (b) 中从聚碳二亚胺中分离至少部分的二异氰酸酯,因此由 (b) 得到的第一顶部产物包括碳二亚胺化催化剂以及还包括二异氰酸酯。进一步优选的是,在 (b) 中从聚碳二亚胺中基本上完全分离二异氰酸酯。因此,在步骤 (b) 中从聚碳二亚胺中分离至少50重量%、更优选至少70重量%、更优选至少80重量%的包括在 (a) 的混合物中的二异氰酸酯。优选地,在由 (b) 得到的第一底部产物中,二异氰酸酯相对于聚碳二亚胺的重量比范围为0.1:100至20:100,优选0.1:100至10:100,更优选0.1:100至1:100。

[0062] 优选地,由 (b) 得到的第一顶部产物基本上由碳二亚胺化催化剂和任选的二异氰酸酯组成。优选地,至少90重量%、更优选至少95重量%、更优选至少99重量%、更优选至少99.9重量%、更优选至少99.99重量%的第一顶部产物由碳二亚胺化催化剂和任选的二异氰酸酯组成。

[0063] 包括碳二亚胺化催化剂和任选的二异氰酸酯的第一顶部产物可再用作制备聚碳二亚胺的原料。因此,如果 (a) 的混合物通过按照例如上述方法来制备而提供,那么可将该顶部产物作为原料再循环并输送至本发明方法的步骤 (a)。视需要,在再利用之前通过添加新鲜的二异氰酸酯或碳二亚胺化催化剂,可容易地将碳二亚胺化催化剂相对于二异氰酸酯

的重量比调节至上述指定的范围内。

[0064] 步骤(c)

[0065] 根据本发明的方法,在步骤(c)中,将沸点低于聚碳二亚胺沸点的夹带剂加入由(b)得到的第一底部产物而获得一种混合物。

[0066] 如上所述,根据本发明优选的实施方案,在(b)的蒸馏之后,其中第一底部产物保留在蒸馏设备中,将夹带剂加入第一底部产物中。根据一个实施方案,在第一次蒸馏后,可将第一底部产物冷却至设定的温度,将夹带剂加入第一底部产物中,然后使所得混合物经受下文所述的蒸馏条件。也可以将第一底部产物保持在(b)中进行蒸馏的温度下,并加入夹带剂以得到混合物。根据该实施方案,在加入第一底部产物之前,可将夹带剂加热至优选(b)中进行蒸馏的温度范围内的温度。加热夹带剂的能量可至少部分地由例如在合适的热交换器中与第一顶部产物和/或第二顶部产物的热交换来提供。通常,在根据(d)所述的蒸馏之前或蒸馏期间,可将夹带剂连续地加入由(b)得到的混合物中。根据优选的实施方案,将全部量的夹带剂加入由(b)得到的混合物中以获得混合物,所述混合物随后进行蒸馏。

[0067] 通常,可将(c)中添加的夹带剂的量调节至本发明步骤(b)的分离任务的具体需求。优选地,在(c)中添加的夹带剂的量使得在所得混合物中,聚碳二亚胺相对于添加的夹带剂的重量比的范围为10:100至1000:100,优选范围为20:100至500:100,更优选范围为40:100至250:100,更优选范围为100:100至250:100。

[0068] 优选地,在(c)中以分离助剂加入并具有低于聚碳二亚胺沸点的沸点的夹带剂在环境压力下的沸点范围为150至350℃,更优选180至320℃,更优选200至300℃。

[0069] 为避免夹带剂与聚碳二亚胺以及还有二异氰酸酯的不期望的相互作用,特别优选夹带剂不包括胺类的-NH-基团或-OH基团或-SH基团或-COOH基团。更优选地,夹带剂不包括胺类的-NH-基团和-OH基团,或胺类的-NH-基团和-SH基团,或胺类的-NH-基团和-COOH基团,或-OH基团和-SH基团,或-OH基团和-COOH基团,或-SH基团和-COOH基团。更优选地,夹带剂不包括胺类的-NH-基团和-OH基团和-SH基团,或胺类的-NH-基团和-SH基团和-COOH基团,或-OH基团和-SH基团和-COOH基团。更优选地,夹带剂不包括胺类的-NH-基团和-OH基团和-SH基团和-COOH基团。因此,本发明还涉及上述定义的方法,其中在(c)中添加的夹带剂不包括胺类的-NH-基团和/或-OH基团和/或-SH基团和/或-COOH基团。

[0070] 优选地,夹带剂选自取代或未取代的直链或支链脂族C₁-C₂₀烃、脂环族C₅-C₂₀烃、芳族C₆-C₁₈烃、烷芳基C₆-C₂₀烃或芳烷基C₆-C₂₀烃。夹带剂可包括一种以上的醚、酯、酮、酰胺或异氰酸酯基团。此外,夹带剂可被一种以上的卤素残基取代。优选地,夹带剂包括至少一个异氰酸酯基团。

[0071] 优选地,在(c)中添加的夹带剂为二异氰酸酯。更优选地,在(c)中添加的夹带剂为二异氰酸酯,并与任选包括在(a)的混合物中的二异氰酸酯相同。

[0072] 更优选地,在(c)中添加的夹带剂具有式R(NCO)₂,其中R选自直链或支链的脂族C₃-C₁₅烃基、脂环族C₅-C₂₀烃基、芳族C₆-C₁₈烃基、烷芳基C₆-C₂₀烃基和芳烷基C₆-C₂₀烃基。

[0073] 根据本发明的方法,可用作夹带剂的具体二异氰酸酯为选自下列的二异氰酸酯: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、二丙基醚二异氰酸酯、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-丁二醇二丙基醚二异氰酸酯、硫代二己基二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯、对苯二甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)、1,3-双(2-异氰酸酯基-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 1,12-二异氰酸酯十二烷 (DDI)。

[0074] 更优选地,在(c)中添加的夹带剂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、1,4-二异氰酸酯基环己烷、三甲基己烷二异氰酸酯、2,2-双(4-异氰酸酯基环己基)-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-异氰酸酯基-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),二异氰酸酯优选为 1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基)苯 (TMXDI)。

[0075] 在特别优选的实施方案中,在(c)中添加的夹带剂为 1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基)苯 (TMXDI)。

[0076] 步骤(d)

[0077] 根据本发明的步骤(d),在(d)中进行第二次蒸馏步骤以进一步降低聚碳二亚胺的碳二亚胺化催化剂含量。从该蒸馏中得到第二底部产物和第二顶部产物,其中第二底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中在第二底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于由(b)得到的第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第二顶部产物包括碳二亚胺化催化剂和夹带剂。

[0078] 在优选的实施方案中,第二次蒸馏在与(b)中使用的相同的蒸馏设备中进行。因此,第一底部产物未从(b)中使用的蒸馏设备的底部移除。

[0079] 通常,也可想到第二次蒸馏在不同于(b)中使用的蒸馏设备的蒸馏设备中进行。因此,由(b)得到的第一底部产物可被转移至用于(d)的第二次蒸馏的第二蒸馏设备中。可在将第一底部产物转移至第二蒸馏设备之前、期间或之后,将夹带剂添加至第一底部产物中以得到根据(c)所述的混合物。

[0080] 如果步骤(d)中使用的蒸馏设备不同于(b)中使用的蒸馏设备,那么其不受任何特别的限制。典型地,该蒸馏设备可配置有加热装置和/或搅拌装置和/或真空装置、冷凝装置、进料和除去装置等。蒸馏设备可由在蒸馏条件下为惰性的材料制成。例如,可涉及玻璃或不锈钢。根据本发明,(d)中的蒸馏可按照分批法、半连续法或连续法进行,以及也可以以分批模式或连续模式进行,以及还可按照标准蒸馏或分馏进行。

[0081] 优选地,(d)中的蒸馏在小于1巴的减压下进行。优选地,(d)中进行蒸馏的压力范围为0.01至950毫巴,更优选0.05至900毫巴。优选地,(d)中进行蒸馏的压力范围为0.1至800毫巴,更优选0.1至500毫巴,更优选0.1至300毫巴,比如0.1至200毫巴或0.2至100毫巴或0.1至10毫巴。优选地,(d)中进行蒸馏的温度范围为100至400℃,优选130至350℃,更优选150至250℃,比如150至200℃或175至225℃或200至250℃。

[0082] 在根据(d)所述的第二次蒸馏之后,相比于第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,第二底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比降低。优选地,由(d)得到的第二底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100000,更优选至多0.15:100000,更优选至多0.1:100000,更优选范围为0.001:100,000至0.2:100000,更优选0.001:100000至0.15:100000,更优选0.001:100000

至0.1:100000。

[0083] 在第二底部产物中可能存在二异氰酸酯。在该情况下,在第二底部产物中二异氰酸酯相对于聚碳二亚胺的重量比优选为至多10:100,更优选至多5:100,更优选至多2:100,更优选至多1:100,更优选至多0.5:100。

[0084] 优选地,由(d)得到的第二底部产物基本上由聚碳二亚胺以及任选由二异氰酸酯组成。更优选地,至少90重量%,更优选至少95重量%,更优选至少99重量%,更优选至少99.9重量%,更优选至少99.99重量%的第二底部产物由聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂以及任选二异氰酸酯组成。

[0085] 因此,本发明还涉及一种包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂以及任选二异氰酸酯的组合物,其中至少99.99重量%的组合物由聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂和任选二异氰酸酯组成,并且其中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100000,优选至多0.15:100000,更优选至多0.1:100000,以及其中二异氰酸酯相对于聚碳二亚胺的重量比为至多10:100,优选至多5:100,更优选至多2:100。优选地,所述组合物为通过上述定义的方法而可得到的或得到的。

[0086] 优选地,根据DIN 6162的测定,包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂以及任选二异氰酸酯的本发明组合物具有的有利的显色指数优选为至多20,更优选至多25,更优选至多10,更优选至多5,其中包括在混合物中的聚碳二亚胺具有的NCO含量范围为0至25重量%,优选1至18重量%,更优选2至15重量%,基于聚碳二亚胺的总重量计。

[0087] 优选地,由(d)得到的第二顶部产物基本上由碳二亚胺化催化剂和夹带剂(优选二异氰酸酯)组成。更优选地,至少99重量%、更优选至少99.9重量%、更优选至少99.99重量%的第二顶部产物由碳二亚胺化催化剂和夹带剂(优选二异氰酸酯)组成。优选地,在由(d)得到的第二顶部产物中,碳二亚胺化催化剂相对于夹带剂(优选二异氰酸酯)的重量比范围为1重量ppm至10,000重量ppm、优选1重量ppm至1000重量ppm、更优选1重量ppm至100重量ppm。

[0088] 包括碳二亚胺化催化剂和二异氰酸酯的第二顶部产物可再用作制备聚碳二亚胺的原料。因此,如果(a)的混合物通过按照例如上述方法来制备而提供,那么可将该顶部产物作为原料循环并输送至本发明方法的步骤(a)。视需要,在重复利用之前通过添加新鲜的二异氰酸酯或碳二亚胺化催化剂,可将碳二亚胺化催化剂相对于二异氰酸酯的重量比容易地调节至上述指定的范围内。

[0089] 因此,根据本发明的优选的实施方案,在(c)中使用的夹带剂为用于优选制备(a)中聚碳二亚胺的二异氰酸酯,其中二异氰酸酯任选地包含在(a)的混合物中,均可将由(b)和(d)的蒸馏中得到的顶部产物作为原料而循环至根据(a)制备聚碳二亚胺的方法中。与现有技术中将惰性气体(比如二氧化碳)用作夹带剂的方法相比,本发明提供了一种基本上不损失材料(例如蒸馏中的废气等)的方法。因此,由于发明的中性材料(material-neutral)法的设计,提供了一种高度有利的方法。因此特别优选的是将由(b)得到的包括碳二亚胺化催化剂的第一顶部产物和/或由(d)得到的包括碳二亚胺化催化剂的第二顶部产物至少部分地、优选全部地再用作在碳二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的原料。

[0090] 因此,本发明还涉及二异氰酸酯作为夹带剂以从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂的用途,优选地,其中聚碳二亚胺在碳二亚胺化催化剂的存在下由二异氰酸酯制备。

[0091] 通过本发明方法可得到的或得到的聚碳二亚胺和/或包含聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂以及任选二异氰酸酯的本发明组合物还可用作例如稳定剂或交联剂。

[0092] 如果用作稳定剂,则优选增加聚碳二亚胺的溶解度和均匀分布。由于与酯类树脂具有良好的相容性,可在树脂的合成期间或在树脂的加工期间容易地加入聚碳二亚胺。根据树脂的特性,聚碳二亚胺可用亲水性或疏水性化合物进行共价修饰。亲水性或疏水性化合物优选通过NCO端基与本发明的聚碳二亚胺反应。

[0093] 本发明的聚碳二亚胺可优选选自单醇、二醇、聚氧化烯醇、单胺、聚乙二醇和聚丙二醇的化合物进行改性。

[0094] 也可想到,二异氰酸酯首先用这些化合物进行部分地改性,然后在碳二亚胺化催化剂的存在下聚合所述改性的二异氰酸酯。

[0095] 合适的单醇选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、正戊醇、技术性戊醇混合物(technical pentanol mixtures)、正己醇、技术性己醇混合物、2-乙基己醇、辛醇、2-乙基辛醇、癸醇、十二烷醇、环己醇和苯甲醇,以及其两种以上的混合物。

[0096] 合适的二醇选自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-甲基丙烷二-1,3-醇、2-乙基戊烷二-1,5-醇、3-甲基戊烷二-1,5-醇,以及其两种以上的混合物。

[0097] 合适的聚氧化烯醇(polyoxyalkylene alcohol)优选为选自下列的烷氧基聚氧化烯醇:聚氧化丁烯醇、聚氧化丙烯醇、聚氧化丙烯聚氧化乙烯醇、聚氧化乙烯醇以及其两种以上的混合物,并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。

[0098] 合适的单胺选自甲胺、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,以及其两种以上的混合物。

[0099] 合适的聚乙二醇的数均分子量(Mn)的范围为200至6000g/mol,更优选400至5000g/mol,更优选400至3000g/mol,更优选400至2,000g/mol。合适的聚丙二醇的数均分子量(Mn)的范围为200至6000g/mol,更优选400至5000g/mol,更优选400至3000g/mol,更优选400至1000g/mol。

[0100] 本发明的聚碳二亚胺特别用作包括酯的聚合物或包括聚酰胺的聚合物的稳定剂,所述包括酯的聚合物比如热塑性聚酯,例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,以及不饱和的聚酯树脂和聚酯酯,比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。

[0101] 在聚碳二亚胺用作树脂的交联剂的情况下,聚碳二亚胺可用包括至少一个双键、优选至少一个烯属双键的化合物进行有利地改性。优选地,使用包括至少一个双键和能与NCO端基反应的官能团的化合物来进一步改性聚碳二亚胺。

[0102] 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2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-羟丙基丙烯酸酯、2-羟丙基甲基丙烯酸酯、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、烯丙胺、N-甲基烯丙胺、N-乙基-2-甲基烯丙胺、二烯丙胺、烯丙基环己胺、2-烯丙基苯酚、2-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-1,3-二甲基丙烯酸酯氧基丙烷、聚丙二醇单丙烯酸酯等。

[0103] 因而,可有利地使用本发明的聚碳二亚胺作为水溶性聚合物中的交联剂。可将通过本发明的方法得到的聚碳二亚胺加入具有能与聚碳二亚胺反应的基团的树脂中,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树脂中,从而使树脂交联并进一步赋予树脂稳定性。

[0104] 应理解的是,用具有交联能力的化合物改性的本发明的聚碳二亚胺还可以作为水解稳定剂。有利地,通过与树脂形成共价键,阻止树脂的渗出,从而增强了稳定性能并保持低的所需量的聚碳二亚胺。应理解的是,高含量的聚碳二亚胺起增塑剂的作用并因此劣化了树脂的原有性能。

[0105] 在待稳定或交联的聚合物中,本发明的聚碳二亚胺的浓度范围为0.05至10重量%,优选范围为0.1至5重量%。

[0106] 本发明的实施方案如下所述,其中第2-17项和第20项为优选实施方案:

[0107] 1. 一种纯化聚碳二亚胺的方法,包括:

[0108] (a) 提供一种包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物;

[0109] (b) 通过将(a)的混合物进行第一次蒸馏而从聚碳二亚胺中分离出碳二亚胺化催化剂,其中得到第一底部产物和第一顶部产物,其中第一底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于(a)的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第一顶部产物包括碳二亚胺化催化剂;

[0110] (c) 向由(b)得到的第一底部产物中加入夹带剂以得到一种混合物;

[0111] (d) 通过将由(c)得到的混合物进行第二次蒸馏以进一步从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂,其中得到第二底部产物和第二顶部产物,其中第二底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中第二底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于由(b)得到的第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第二顶部产物包括碳二亚胺化催化剂和夹带剂。

[0112] 2. 如1所述的方法,其中在(a)的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比范围为0.02:100至2:100。

[0113] 3. 如1或2所述的方法,其中由(b)得到的底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多2:100,000。

[0114] 4. 如1或2所述的方法,其中在由(d)得到的底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100,000。

[0115] 5. 如1所述的方法,其中在(c)中添加的夹带剂在环境压力下的沸点范围为150至350℃。

[0116] 6. 如1或2所述的方法,其中在(c)中添加的夹带剂不包括胺的-NH-基团和/或-OH基团和/或-SH基团和/或-COOH基团。

[0117] 7. 如1或2所述的方法,其中在(c)中添加的夹带剂为二异氰酸酯。

[0118] 8. 如1或2所述的方法,其中在(c)中添加的夹带剂具有式 $R(NCO)_2$,其中R选自直链或支链的脂族 C_3-C_{15} 烷基、脂环族 C_5-C_{20} 烷基、芳族 C_6-C_{18} 烷基、烷芳基 C_6-C_{20} 烷基和芳烷基 C_6-C_{20} 烷基。

[0119] 9. 如1或2所述的方法, 其中在(c)中添加的夹带剂为1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基)苯(TMXDI)。

[0120] 10. 如1或2所述的方法, 其中(a)的混合物还包括二异氰酸酯, 其中在(b)中将所述二异氰酸酯至少部分地从聚碳二亚胺中分离, 并且由(b)获得的第一顶部产物还包括二异氰酸酯。

[0121] 11. 如10所述的方法, 其中所述二异氰酸酯具有式 $R(NCO)_2$, 其中R选自直链或支链的脂族 C_3-C_{15} 烷基、脂环族 C_5-C_{20} 烷基、芳族 C_6-C_{18} 烷基、烷芳基 C_6-C_{20} 烷基和芳烷基 C_6-C_{20} 烷基。

[0122] 12. 如10所述的方法, 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、1,4-二异氰酸酯基环己烷、三甲基己烷二异氰酸酯、2,2-双(4-异氰酸酯基环己基)-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-异氰酸酯基-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)。

[0123] 13. 如10所述的方法, 其中在(c)中添加的夹带剂为还包括在(a)的混合物中的二异氰酸酯。

[0124] 14. 如10所述的方法, 其中在(c)中聚碳二亚胺相对于添加的夹带剂的重量比范围为10:100至1,000:100。

[0125] 15. 如1或2所述的方法, 其中所述碳二亚胺化催化剂包括选自环磷烯、环磷烯氧化物、二乙氧磷酰硫胆碱、二乙氧磷酰硫胆碱氧化物以及其两种以上的混合物的有机磷化合物。

[0126] 16. 如1所述的方法, 其中根据(a)所述的包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物通过包括下列步骤的方法来提供: 在20至300℃的温度下和10至800毫巴的压力下, 在碳二亚胺化催化剂的存在下, 聚合二异氰酸酯。

[0127] 17. 如16所述的方法, 其中将由(b)得到的包括碳二亚胺化催化剂的第一顶部产物和/或由(d)中得到的包括碳二亚胺化催化剂的第二顶部产物至少部分地循环以作为在碳二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的原料, 从而获得(a)的混合物。

[0128] 18. 一种包含聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂1-甲基-3-环磷烯-1-氧化物的组合物, 其中至少99.99重量%的组合物由聚碳二亚胺以及碳二亚胺化催化剂组成, 并且其中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100,000。

[0129] 19. 一种包含聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂1-甲基-3-环磷烯-1-氧化物以及二异氰酸酯的组合物, 其中至少99.99重量%的组合物由聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂以及二异氰酸酯组成, 并且其中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100,000。

[0130] 20. 如18或19的组合物, 其是通过权利要求1至17中任何一项的方法可得到的或得到的。

[0131] 21. 二异氰酸酯作为夹带剂以从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂的用途。

[0132] 本发明的特征还在于下列的由各自的背景文献和背景文献的结合得到的具体实施方案以及实施方案的结合:

[0133] 1. 一种纯化聚碳二亚胺的方法, 包括:

[0134] (a) 提供一种包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物；

[0135] (b) 通过将 (a) 的混合物进行第一次蒸馏而从聚碳二亚胺中分离出碳二亚胺化催化剂, 其中得到第一底部产物和第一顶部产物, 其中第一底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂, 其中第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于 (a) 的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比, 并且其中第一顶部产物包括碳二亚胺化催化剂；

[0136] (c) 向由 (b) 得到的第一底部产物中加入夹带剂以得到一种混合物, 其中所述夹带剂的沸点低于聚碳二亚胺的沸点；

[0137] (d) 通过将由 (c) 得到的混合物进行第二次蒸馏而进一步从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂, 其中得到第二底部产物和第二顶部产物, 其中第二底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂, 其中第二底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于由 (b) 得到的第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比, 并且其中第二顶部产物包括碳二亚胺化催化剂和夹带剂。

[0138] 2. 根据实施方案1所述的方法, 其中在 (a) 的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比范围为0.02:100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。

[0139] 3. 根据实施方案1或2所述的方法, 其中在由 (b) 得到的底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多2:100,000, 优选至多1:100,000, 优选至多0.5:100,000, 优选至多0.2:100,000, 优选范围为0.2:100,000至2:100,000, 优选0.2:100,000至1:100,000, 优选0.2:100,000至0.5:100,000。

[0140] 4. 根据实施方案1至3中任何一项所述的方法, 其中在由 (d) 得到的底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比为至多0.2:100,000, 优选至多0.15:100,000, 更优选至多0.1:100,000。

[0141] 5. 根据实施方案1至4中任何一项所述的方法, 其中在 (c) 中添加的夹带剂在环境压力下的沸点范围为150至350℃。

[0142] 6. 根据实施方案1至5中任何一项所述的方法, 其中在 (c) 中添加的夹带剂不包括胺的-NH-基团和/或-OH基团和/或-SH基团和/或-COOH基团。

[0143] 7. 根据实施方案1至6中任何一项所述的方法, 其中在 (c) 中添加的夹带剂为二异氰酸酯。

[0144] 8. 根据实施方案1至7中任何一项所述的方法, 其中在 (c) 中添加的夹带剂具有式R(NCO)₂, 其中R选自直链或支链的脂族C₃-C₁₅烃基、脂环族C₅-C₂₀烃基、芳族C₆-C₁₈烃基、烷芳基C₆-C₂₀烃基和芳烷基C₆-C₂₀烃基。

[0145] 9. 根据实施方案1至8中任何一项所述的方法, 其中在 (c) 中添加的夹带剂为1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基)苯(TMxDI)。

[0146] 10. 根据实施方案1至9中任何一项所述的方法, 其中 (a) 的混合物还包括二异氰酸酯, 其中在 (b) 中将所述二异氰酸酯至少部分地从聚碳二亚胺中分离, 并且由 (b) 获得的第一顶部产物还包括二异氰酸酯。

[0147] 11. 根据实施方案10所述的方法, 其中所述二异氰酸酯具有式R(NCO)₂, 其中R选自直链或支链的脂族C₃-C₁₅烃基残基、脂环族C₅-C₂₀烃基残基、芳族C₆-C₁₈烃基残基、烷芳基C₆-

C₂₀烃基残基和芳烷基C₆-C₂₀烃基残基。

[0148] 12. 根据实施方案10或11所述的方法, 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、1,4-二异氰酸酯基环己烷、三甲基己烷二异氰酸酯、2,2-双(4-异氰酸酯基环己基)-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-异氰酸酯基-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-异氰酸酯基-2-丙基)苯(TMXDI)。

[0149] 13. 根据实施方案10至12中任何一项所述的方法, 其中(a)的混合物中二异氰酸酯相对于聚碳二亚胺的重量比范围为1:100至1000:100, 优选1:100至500:100, 更优选1:100至100:100。

[0150] 14. 根据实施方案10至13中任何一项所述的方法, 其中在(c)中添加的夹带剂为还包括在(a)的混合物中的二异氰酸酯。

[0151] 15. 根据实施方案10至14中任何一项所述的方法, 其中在(c)中聚碳二亚胺相对于添加的夹带剂的重量比范围为10:100至1000:100, 优选范围为20:100至500:100, 更优选范围为40:100至250:100, 更优选范围为100:100至250:100。

[0152] 16. 根据实施方案1至15中任何一项所述的方法, 其中(b)中进行蒸馏的温度范围为100至400℃, 优选130至350℃, 更优选150至250℃。

[0153] 17. 根据实施方案1至16中任何一项所述的方法, 其中(d)中进行蒸馏的温度范围为100至400℃, 优选130至350℃, 更优选150至250℃。

[0154] 18. 根据实施方案1至17中任何一项所述的方法, 其中(b)中进行蒸馏的压力范围为0.1至800毫巴, 优选0.1至500毫巴, 更优选0.1至300毫巴。

[0155] 19. 根据实施方案1至18中任何一项所述的方法, 其中(d)中进行蒸馏的压力范围为0.1至800毫巴, 优选0.1至500毫巴, 更优选0.1至300毫巴。

[0156] 20. 根据实施方案1至19中任何一项所述的方法, 其中碳二亚胺化催化剂包括选自环磷烯、环磷烯氧化物、二乙氧磷酰硫胆碱、二乙氧磷酰硫胆碱氧化物以及其两种以上的混合物的有机磷化合物, 优选由选自环磷烯、环磷烯氧化物、二乙氧磷酰硫胆碱、乙磷硫胆碱氧化物以及其两种以上的混合物的有机磷化合物组成。

[0157] 21. 根据实施方案1至20中任何一项所述的方法, 其中碳二亚胺化催化剂包括1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物, 优选由1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物组成。

[0158] 22. 根据实施方案1至21中任何一项所述的方法, 其中包括在(a)的混合物中的聚碳二亚胺具有的聚合度范围为1至20, 优选2至15。

[0159] 23. 根据实施方案1至22中任何一项所述的方法, 其中包括在(a)的混合物中的聚碳二亚胺具有的NCO含量范围为0至25重量%, 优选1至18重量%, 更优选2至15重量%, 基于聚碳二亚胺的总重量计。

[0160] 24. 根据实施方案1至23中任何一项所述的方法, 其中根据(a)所述的包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂的混合物通过包括下列的方法提供: 在温度范围为20至300℃且压力范围为10至1,000毫巴下, 在碳二亚胺化催化剂的存在下, 聚合二异氰酸酯, 优选聚合权利要求11或12定义的二异氰酸酯。

[0161] 25. 根据实施方案24所述的方法, 其中所述方法包括在温度范围为20至250℃且压

力范围为20至800毫巴下,在反应器的液相中在碳二亚胺化催化剂的存在下以及在至少一种惰性气体的存在下,聚合所述二异氰酸酯,其中将所述至少一种惰性气体以 $0.1x/h$ 至 $100x/h$ 的流速引入反应器的液相中, x 为反应器的体积。

[0162] 26.根据实施方案24或25所述的方法,其中将由(b)得到的包括碳二亚胺化催化剂的第一顶部产物和/或由(d)得到的包括碳二亚胺化催化剂的第二顶部产物至少部分地、优选全部地再循环以作为在碳二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的原料,从而得到(a)的混合物。

[0163] 27.一种包括聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂以及任选的二异氰酸酯的组合物,其中至少99.99重量%的所述组合物由聚碳二亚胺和任选的二异氰酸酯组成,并且其中在所述组合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比至多为 $0.2:100,000$,优选至多 $0.15:100,000$,优选至多 $0.1:100,000$ 。

[0164] 28.实施方案27的组合物,通过根据实施方案1至26中任何一项所述的方法可得到的或得到的。

[0165] 29.实施方案27或28的组合物,根据DIN 6162的测定,具有的显色指数为至多20,优选至多10,更优选至多5,其中包括在混合物中的聚碳二亚胺具有的NCO含量的范围为0至25重量%,优选1至18重量%,更优选2至15%,基于聚碳二亚胺的总重量计。

[0166] 30.二异氰酸酯作为夹带剂以从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂的用途,优选地,其中聚碳二亚胺在碳二亚胺化催化剂的存在下由二异氰酸酯制备。

[0167] 31.一种制备和纯化聚碳二亚胺的整合方法,所述方法包括:

[0168] (a)在碳二亚胺化催化剂的存在下通过聚合聚碳二亚胺而由二异氰酸酯制备一种包括聚碳二亚胺、碳二亚胺化催化剂和任选的二异氰酸酯的混合物;

[0169] (b)通过将(a)的混合物进行第一次蒸馏而从聚碳二亚胺中分离出碳二亚胺化催化剂,其中得到第一底部产物和第一顶部产物,其中第一底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于(a)的混合物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第一顶部产物包括碳二亚胺化催化剂以及任选的二异氰酸酯;

[0170] (c)向由(b)得到的第一底部产物中加入夹带剂以得到一种混合物,其中所述夹带剂的沸点低于聚碳二亚胺的沸点,其中所述夹带剂为在(a)中由其聚合为聚碳二亚胺的二异氰酸酯;

[0171] (d)通过将由(c)得到的混合物进行第二次蒸馏以进一步从聚碳二亚胺中分离碳二亚胺化催化剂,其中得到第二底部产物和第二顶部产物,其中第二底部产物包括聚碳二亚胺和碳二亚胺化催化剂,其中第二底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比低于由(b)得到的第一底部产物中碳二亚胺化催化剂相对于聚碳二亚胺的重量比,并且其中第二顶部产物包括碳二亚胺化催化剂和夹带剂;

[0172] (e)将由(b)得到的第一顶部产物和/或由(d)得到的第二顶部产物至少部分地、优选全部地再循环至(a)中以作为在碳二亚胺化催化剂的存在下聚合二异氰酸酯的原料。

[0173] 32.实施方案31的整合方法,其中在(c)中,向由(b)得到的第一底部产物中添加的夹带剂为在(a)中聚碳二亚胺由其聚合的二异氰酸酯。

[0174] 33.实施方案31或32的整合方法,其中在(a)中,在温度范围为20至250℃、优选130

至200℃且压力范围为10至2000毫巴、优选20至800毫巴、优选200至500毫巴下,在反应器的液相中在碳二亚胺化催化剂的存在下以及在至少一种惰性气体的存在下,通过聚合二异氰酸酯而制备所述混合物,所述惰性气体优选选自氮气、氦气、氖气、氩气、二氧化碳以及其两种以上的混合物,最优选氮气,其中将至少一种惰性气体以0.1x/h至100x/h的流速范围引入反应器的液相中,x为反应器的体积。甚至更优选地,所述方法的聚合在无溶剂的情况下进行。因此,根据本发明的一个优选的实施方案,(a)的混合物不包含溶剂。

[0175] 本发明通过下述实施例、对比实施例和图阐述。

实施例

[0176] 聚碳二亚胺的制备

[0177] 实施例1

[0178] 将410重量份的NCO含量为34.4重量%的TMXDI和0.82重量份的MPO装入1000ml的四颈烧瓶中。在无溶剂的情况下在180℃的温度下和300毫巴的压力下搅拌并加热该混合物。当反应混合物中测定的NCO含量为12.8重量%时,将催化剂和残留的TMXDI在190℃的温度下和0.2毫巴的压力下使用Liebig冷凝器通过标准蒸馏以分批的模式除去。底部产物以重量%计的NCO含量由按照DIN EN 1242的标准滴定法测定。第一次蒸馏产生了280重量份的NCO含量为7.7重量%且还包含10重量ppm的MPO的聚碳二亚胺作为底部产物。底部产物的MPO含量通过色谱法测定。

[0179] 在第一次蒸馏之后,将100重量份的TMXDI加入四颈烧瓶的聚碳二亚胺中,并将该混合物使用Liebig冷凝器在190℃的温度下和0.2毫巴的压力下以分批的模式进行第二次标准蒸馏以进一步除去催化剂并除去加入的TMXDI。

[0180] 在第二次蒸馏之后,得到280重量份的NCO含量为7.7重量%并包含<1重量ppm的MPO的聚碳二亚胺作为底部产物。

[0181] 实施例2(对比实施例)

[0182] 按照实施例1中的描述进行实施例2,不同之处在于未加入TMXDI并且未进行第二次蒸馏。

[0183] 在第一次蒸馏之后,得到280重量份的NCO含量为7.7重量%并包含5重量ppm的MPO的聚碳二亚胺。

[0184] 实施例3(对比实施例)

[0185] 按照实施例1中的描述进行实施例3,不同之处在于也未加入TMXDI并且未进行第二次蒸馏。

[0186] 在第一次蒸馏之后,得到280重量份的NCO含量为7.7重量%并包含10重量ppm的MPO的聚碳二亚胺。

[0187] 聚碳二亚胺作为稳定剂的用途

[0188] 实施例4

[0189] 在根据实施例1得到的聚碳二亚胺的存在下,将在聚氨酯的合成中常用作聚合物前体的MDI预聚物在130℃下储存24小时。MDI预聚物由87重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、8.1重量%的二丙二醇和4.9重量%的羟值为93.5mg KOH/g的聚丙二醇组成。MDI预聚物相对于聚碳二亚胺的重量比为9:1。

[0190] 对于所述混合物仅观察到非常低量的发泡,此外其颜色改变为黄色。然而,未观察到粘度的改变(参见表1,左瓶)。根据DIN EN 1557还测量了该颜色,并且以哈森(Hazen)单位表示的值为800。

[0191] 因此,通过如实施例1中进行的本发明的方法,得到了包含小于1重量ppm MP0的高纯度的聚碳二亚胺。因此,与按照对比实施例2和3进行的纯化方法(各自产生MP0含量为5和10ppm的聚碳二亚胺)相比,本发明的方法产生了包括明显更少的MP0的聚碳二亚胺。

[0192] 实施例5(对比实施例)

[0193] 按照实施例4中的描述进行实施例5,不同之处在于使用实施例2中得到的聚碳二亚胺。观察到发泡,并且所述混合物变成固体和黄色(参见图1,中间瓶)。以哈森单位表示的色值也为800。

[0194] 实施例6(对比实施例)

[0195] 按照实施例4中的描述进行实施例6,不同之处在于使用实施例3中得到的聚碳二亚胺。对于所述混合物,观察到非常强的发泡以及固化。另外,所述混合物调整为深黄色(见图1,右瓶)。测定的以哈森单位表示的色值为>1000。

[0196] 实施例7

[0197] 将以9:1的重量比包括纯且无色的MDI(其在聚氨酯的合成中常用作原料)和由实施例1得到的聚碳二亚胺的混合物在80℃下储存24小时。可观察到样品维持其初始低粘度且未发泡和变黄(图2,左瓶)。测定的以哈森单位表示的色值为300。

[0198] 实施例8(对比实施例)

[0199] 按照实施例7中的描述进行实施例8,不同之处在于使用实施例2中得到的聚碳二亚胺。对于样品可观察到增加的粘度和黄色(图2,中间瓶)。以哈森单位表示的色值为600。

[0200] 实施例9(对比实施例)

[0201] 按照实施例7中的描述进行实施例9,不同之处在于使用实施例3中得到的聚碳二亚胺。同样,对于样品可观察到发泡、高粘度和黄色(图2,右瓶)。以哈森单位表示的色值为700。

[0202] 实施例4至9的结果总结于表1中:

[0203] 表1

[0204] 实施例4至9的结果

[0205]

实施例编号	基质	稳定剂	储存	视觉效果	粘度	颜色	以哈森单位 表示的色值 (DIN EN 1557)
4	MDI 预聚物	具有<1 重量 pp m MPO 的聚碳 二亚胺	24h/130℃	弱发泡	粘性	黄色	800
5(对比实施例)	MDI 预聚物	具有 5 重量 ppm MPO 的聚碳 二亚胺	24h/130℃	发泡	固体	黄色	800
6(对比实施例)	MDI 预聚物	具有 10 重量 pp m MPO 的聚碳 二亚胺	24h/130℃	强发泡	固体	深黄色	>1000
7	MDI	具有<1 重量 pp m MPO 的聚碳 二亚胺	24h/80℃	无	低粘性	无色	300
8(对比实施例)	MDI	具有 5 重量 ppm MPO 的聚碳 二亚胺	24h/80℃	无	粘性	黄色	600
9(对比实施例)	MDI	具有 10 重量 pp m MPO 的聚碳 二亚胺	24h/80℃	发泡	高粘性	黄色	700

[0206] 在实施例4中,在根据本发明的方法得到的包括小于1重量ppm碳二亚胺化催化剂的聚碳二亚胺的存在下储存MDI预聚物。实施例4的混合物为黄色并观察到非常少量的发泡。

[0207] 与之相比,在对比实施例5和6中,使用分别包括5重量ppm和10重量ppm的碳二亚胺化催化剂的聚碳二亚胺作为稳定剂。在高温下储存24小时后,对于对比实施例5的混合物,观察到发泡和黄色。此外,当与实施例4比较时,对于实施例6的混合物观察到非常强的发泡和深黄色(哈森数>1000)。另外,与实施例4相比,对比实施例5和6的混合物变成固体。

[0208] 这表明在对比实施例5和6中,在MDI预聚物和存在于聚碳二亚胺中的残留碳二亚胺化催化剂之间发生了大量不期望的反应。

[0209] 这些结果表明本发明的聚碳二亚胺具有优异的稳定特性而未明显损害预聚物以及由此得到的聚合物的动态特性。这是个非常有意义的结果,因为在MDI预聚物中存在高数量的活性NCO基团,其可例如在碳二亚胺化催化剂的存在下容易地聚合成聚碳二亚胺。这样的聚合例如在聚氨酯的合成中为一种不期望的副反应。

[0210] 实施例7和对比实施例8和9以类似于实施例4至6的方法进行,不同之处在于使用纯MDI代替MDI预聚物。实施例7的包括MDI和根据本发明的方法得到的聚碳二亚胺的混合物具有低粘度并在80℃下储存24小时后仍为无色(哈森值为300)。

[0211] 对于对比实施例8的包括MDI和其他的包括5重量ppm碳二亚胺化催化剂的聚碳二亚胺的混合物,当与实施例7比较时,在储存后观察到粘度的增加和发黄。此外,对于对比实施例9的包括MDI和其他的包括10重量ppm的碳二亚胺化催化剂的聚碳二亚胺的混合物,当与实施例7相比较时,在储存后观察到发泡和强粘度的增加以及发黄。

[0212] 在实施例7中,根据本发明得到的聚碳二亚胺没有以不利的方式显著改变聚合物原料和由此得到的聚合物树脂本身的动态特性和视觉外观。因此,根据本发明得到的聚碳二亚胺很好地适合作为聚合物树脂中的稳定剂。

[0213] 相反,在对比实施例8和9中得到的结果表明,在每分子具有两个游离NCO基团的MDI和存在于聚碳二亚胺中残留的碳二亚胺化催化剂之间发生的不期望的反应对于动态特性和视觉外观具有负面影响。

[0214] 实施例10

[0215] 将通过标准方法由29重量份的MDI、7.7重量份的1,4-丁二醇以及63重量份的羟值为50.6mg KOH/g的聚己二酸乙二醇酯以及0.3重量份的实施例1的聚碳二亚胺得到的热塑性聚氨酯(TPU)在80℃下加热15小时。

[0216] 将得到的聚酯TPU在200℃下通过注塑形成为尺寸为110x 100x2mm的测试板。根据DIN 53504从这些板中切割样品。对所述样品进行其他大量的测试。

[0217] 实施例11(对比实施例)

[0218] 按照实施例10中的描述制备聚酯TPU模制品,不同之处在于使用0.3重量份的由实施例2得到的聚碳二亚胺。对所述模制品进行与实施例10的模制品相同的测试。

[0219] 实施例10和对比实施例11的测试结果总结于表2中。

[0220] 表2

[0221] 实施例10和对比实施例11的测试结果

[0222]

测试	标准	单位	实施例 10 的结果	对比实施例 11 的结果
密度	DIN EN ISO 1183-1A	g/cm ³	1.246	1.247
硬度(邵氏 A)	DIN 53505		86	85
拉伸强度	DIN 53504	MPa	50	45
伸长率		%	670	670
抗撕裂性	DIN ISO 34-1, B (b)	kN/m	94	94
磨损	DIN 53516	mm ³	42	56
黄度指数	ASTM 313		13	8
水解后的拉伸强度	在 80℃下在水中进行 水解 21 天(实施例 11) 和 14 天(对比实施例 12), DIN EN ISO 527	MPa/ (%损失)	41 (-18%)	32 (-29%)
外观			不透明	不透明

[0223] 实施例10得到的模制品具有有利的拉伸强度,其比根据对比实施例11得到的模制品的拉伸强度高约10%。此外,与对比实施例11的模制品的磨损值相比较,实施例10的模制品的磨损值有利地减少了约30%。

[0224] 在实施例10和对比实施例11的模制品进行水解之后也测量了拉伸强度。在80℃下将实施例10的模制品在水中储存21天。在80℃下将对比实施例11的模制品在水中储存14天。尽管对比实施例11的模制品在水中仅储存14天,却已观察到29%的拉伸强度的损失。这与实施例10的模制品相反,所述模制品使用通过本发明方法得到的聚碳二亚胺得到,其中在水解21天后仅得到18%的损失。

[0225] 这些有利的结果表明本发明的方法产生了具有显著更好的长期储存性和塑料稳定性的聚碳二亚胺。

附图说明

[0226] 图1示出以9:1的重量比包括MDI预聚物和聚碳二亚胺并在130℃下储存24小时后的混合物,所述MDI预聚物由4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二丙二醇和聚丙二醇组成,所述聚碳二亚胺包括1重量ppm MP0(左瓶,实施例4)、5重量ppm MP0(中间瓶,实施例5(对比实施例))以及10重量ppm(右瓶,实施例6(对比实施例))。左瓶中的混合物为黄色并显示出非常少的发泡。中间瓶中的混合物为黄色并显示出发泡。右瓶的混合物显示出强发泡并为深黄色。

[0227] 图2示出以9:1的重量比包括MDI和聚碳二亚胺并在130℃下储存24小时后的混合物,所述聚碳二亚胺包括1重量ppm MP0(左瓶,实施例7)、5重量ppm MP0(中间瓶,实施例8(对比实施例))和10重量ppm(右瓶,实施例10(对比实施例))。左瓶中的混合物为无色并且未显示出发泡。中间瓶中的混合物为黄色并且未显示出发泡。右瓶中的混合物为黄色并显示出发泡。

[0228] 引用的文献

[0229] -EP-A 0 609 698

[0230] -US-B 6,184,410

[0231] -US-B 5,434,305



图1

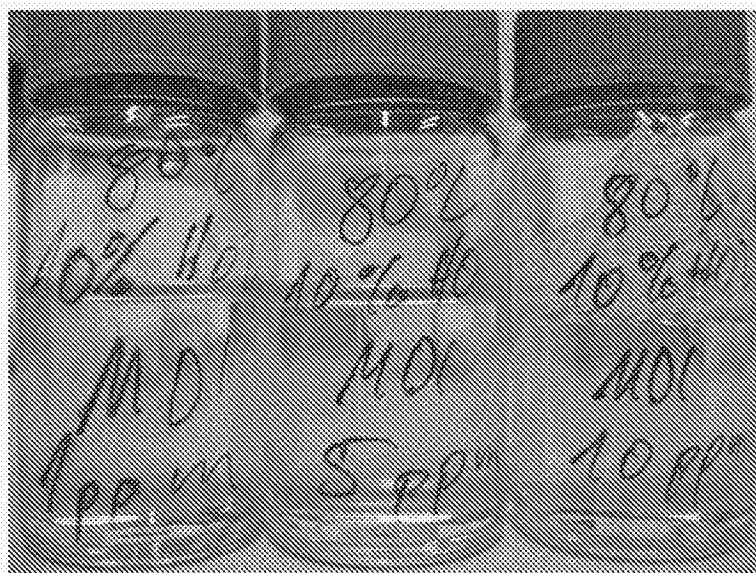


图2