



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104364306 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201380029611. 2

(22) 申请日 2013. 03. 22

(30) 优先权数据

12170771. 5 2012. 06. 05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/056158 2013. 03. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/182330 DE 2013. 12. 12

(71) 申请人 莱茵化学莱瑙有限公司

地址 德国曼海姆

(72) 发明人 威廉·劳弗 阿明·埃克特

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 张英

(51) Int. Cl.

C08K 5/29 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

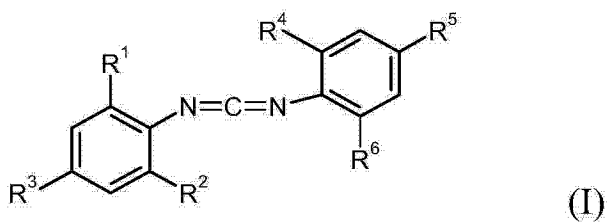
(54) 发明名称

用于稳定含有酯基的聚合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于稳定含有酯基的聚合物的方法, 其中将特定的单体型芳香族碳二亚胺在其制备和 / 或其加工过程中以液体加料的形式添加。

1. 一种用于稳定含有酯基的聚合物的方法,其特征在于将式(I)的碳二亚胺



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  以及  $R^6$  各自独立地是  $C_3$ - $C_6$  烷基

并且  $R^3$  和  $R^5$  是各自独立地是  $C_1$ - $C_3$  烷基,

以液体的形式(液体加料)在连续或分批工艺中添加用于进行其制备和/或加工。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于这些  $R^1$  至  $R^6$  基团在该分子中是相同的。
3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于这些  $R^1$  至  $R^6$  基团是异丙基。
4. 如权利要求1到3中一项或多项所述的方法,其特征在于在  $10$ - $35^{\circ}\text{C}$  的温度下添加该液态的碳二亚胺。
5. 如权利要求1到4中一项或多项所述的方法,其特征在于这些聚合物是热塑性聚氨酯(TPU)。

## 用于稳定含有酯基的聚合物的方法

[0001] 本发明涉及用于稳定含有酯基的聚合物的方法,其中单体型芳香族碳二亚胺在其制备和 / 或其加工过程中以液体加料的形式 (flüssigdosiert) 添加。

[0002] 在很多应用中已经发现碳二亚胺是有用的,例如作为热塑性塑料、多元醇、聚氨酯等的水解稳定剂。

[0003] 给予优选的是为此目的使用空间位阻的碳二亚胺。与此相关的特别著名的一种碳二亚胺是 2,6-二异丙基苯基碳二亚胺 (莱茵化学莱脑有限公司 (Rhein Chemie Rheinau GmbH) 的 **Stabaxol®** I)。

[0004] 然而,对于此目的现有技术中已知的这些碳二亚胺具有甚至在低的温度下也为挥发性的缺点。它们是热不稳定的并且展现了以粉末形式阻塞的显著趋势。作为一种稳定剂用在聚合体系中,它们具有这样的缺点,即,它们不是自由流动的,并且所以在应用前首先必须被熔化并且然后才能被计量进入。

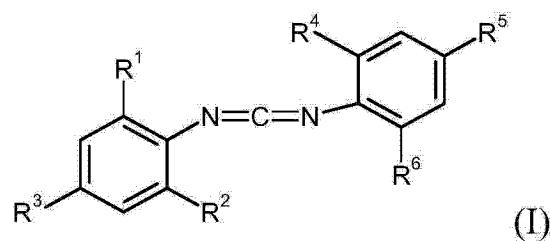
[0005] 因此存在对空间位阻的碳二亚胺的需求,这些空间位阻的碳二亚胺对此目的是可用的并且没有上述这些缺点。

[0006] 因此本发明的一个目的是提供一种用于稳定含有酯基的聚合物的方法,其中这些稳定剂是热稳定的并且储存稳定的,甚至在室温下也作为一种流动液体存在,是易制备的并且能够以液体形式应用。

[0007] 通过使用特定的单体型碳二亚胺出乎意料地实现了此目的。

[0008] 本发明因此提供了一种用于稳定含有酯基的聚合物的方法,其中式 (I) 的碳二亚胺

[0009]



[0010] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  以及  $R^6$  各自独立地是  $C_3$ - $C_6$  烷基

[0011] 并且  $R^3$  和  $R^5$  各自独立地是  $C_1$ - $C_3$  烷基,以液体加料的形式以连续或分批的工艺添加用于进行其制备和 / 或加工。

[0012] 这些  $C_3$ - $C_6$  烷基基团可以是直链的和 / 或支链的。它们优选地是支链的。

[0013] 在用于根据本发明的工艺中的式 (I) 的碳二亚胺中,这些  $R^1$  至  $R^6$  基团优选地是相同的。

[0014] 在本发明的另一个优选实施例中,这些  $R^1$  至  $R^6$  基团是异丙基。

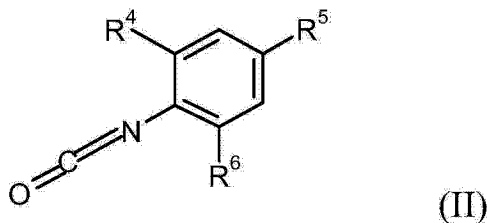
[0015] 这些碳二亚胺在室温下是液体并且优选地具有在  $25^\circ\text{C}$  下小于 2000mPas,更优选地小于 1000mPas 的粘度。

[0016] 本发明的范围包括以上和以下提及的所有的一般基团定义、指标、参数和解释,以及在彼此优选的范围内,即,还有在对应范围与优选范围之间的任何组合内提及的那些。

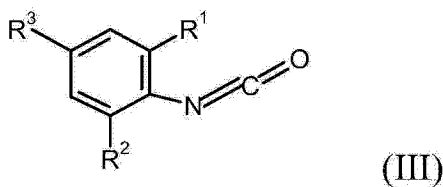
[0017] 式 (I) 的这些化合物是储存稳定的并且在室温下是液体, 并且有优异的可计量性。

[0018] 通过下式 (II) 与下式 (III) 的三取代苯异氰酸酯的碳二亚胺化反应, 这些碳二亚胺是可制备的,

[0019]



和



[0020] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  以及  $R^6$  各自独立地是  $C_3$ - $C_6$  烷基

[0021] 并且  $R^3$  和  $R^5$  各自独立地是  $C_1$ - $C_3$  烷基,

[0022] 在  $40^\circ\text{C}$  至  $200^\circ\text{C}$  的温度下在催化剂和任选的溶剂的存在下消除二氧化碳。

[0023] 该三取代苯异氰酸酯优选地是 2, 4, 6-三异丙基苯基异氰酸酯、2, 6-二异丙基-4-乙基苯基异氰酸酯以及 2, 6-二异丙基-4-甲基苯基异氰酸酯。对于其制备所需要的这些三取代苯胺可以, 如本领域的普通技术人员已知的, 通过苯胺与合适的烯烃、卤代烷、卤代亚烷基苯和 / 或卤代环烷的弗里德尔-克拉夫茨烷基化来制备。

[0024] 随后地, 它们与碳酰氯反应以产生相应的三取代异氰酸苯酯。

[0025] 优选地通过“应用化学”(Angew. Chem.) 93, 第 855-866 页 (1981) 或 DE-A-1130594 或“四面体快报”(Tetrahedron Letters) 48 (2007), 第 6002-6004 页所描述的这些方法来实现该碳二亚胺化反应。

[0026] 在本发明的一个实施例中, 用来制备式 (I) 的这些化合物的优选催化剂是强碱或磷化合物。给予优选的是使用环磷烯氧化物、磷啉 (Phospholidine) 或二乙氧磷酰硫胆碱氧化物、以及相应的硫化物。作为催化剂, 还可能的是使用叔胺、碱性金属化合物、碱金属或碱土金属氧化物或氢氧化物、醇化物或苯酚盐、羧酸的金属盐以及非碱性有机金属化合物。

[0027] 可以在物质中或在一种溶剂中进行该碳二亚胺化反应。同样可能的是首先在物质中开始该碳二亚胺化反应并且随后在添加一种溶剂后完成它。所使用的溶剂可以, 例如, 是轻质汽油、苯和 / 或烷基苯。

[0028] 优选地, 将用于根据本发明的工艺中的这些碳二亚胺在使用它们之前纯化。可以通过蒸馏或通过萃取的方式将这些粗产物纯化。用于该纯化适合的溶剂可以, 例如, 是醇、酮、醚或酯。

[0029] 同样还可能的是由这些三取代苯胺来制备用于根据本发明的工艺的这些碳二亚

胺,通过将三取代苯胺与  $CS_2$  反应以产生硫脲衍生物以及在碱性次氯酸盐溶液中的后续反应以产生该碳二亚胺,或者通过 EP 0597382A 中描述的方法。

[0030] 分批地或连续地进行根据本发明的工艺中的液体加料,优选地在连续加工机器中,例如单轴、双轴以及多轴挤出机,连续往复式捏合机 (Co-Knetern) (布斯 (Buss) 型) 和 / 或分批捏合机,例如班伯里 (Banbury) 型,以及聚合物工业中常规的其他单元。这可以在这些含有酯基的聚合物制备的刚开始或过程中,或加工的刚开始或过程中进行,例如以产生单丝、或以产生聚合物粒料。

[0031] 本发明文中的“液体加料”被理解意为上述式 (I) 的碳二亚胺以液体形式计量 (通过重量测定或体积测定的方式) 进入到这些连续的或分批的加工机器中。为了能够这样,这些本发明的碳二亚胺在其加料时必须是液态的并且是低粘度的,特别地在环境温度下,这在聚合物加工中是常规的。为了加工操作中的液体加料,使用热塑性塑料配料技术中常规连续加料单元。这些可以是可加热的。优选地它们是不可加热的。

[0032] 同样还可能的是使用式 (I) 的碳二亚胺与其他有空间要求的聚合型和 / 或单体型碳二亚胺,例如基于四甲基苯二甲基二异氰酸酯和 / 或双 (2,6-二异丙基苯基) 碳二亚胺的聚合型碳二亚胺,相结合的液体混合物。

[0033] 本发明背景下的术语“连续工艺”意为所有这些配制成分 (包含该液态碳二亚胺) 在该计量添加和加工中的任何环节上具有该配方中规定的按质量计的比例。

[0034] 本发明背景下的术语“分批工艺”意为所有这些配制成分 (包含该液态碳二亚胺) 在该计量添加结束时具有该配方中规定的按质量比例。

[0035] 该碳二亚胺的按质量计的比例取决于后面的用途并且优选地是按重量 0.1 至 5%,更优选地按重量 0.5 至 3%,最优选地按重量 1 至 2%。

[0036] 优选地在 5 至 120°C,更优选地在 5 至 40°C,更优选地在 10 至 35°C 的温度下实现该碳二亚胺液体加料。

[0037] 这些含有酯基的聚合物优选地是热塑性聚氨酯 (TPU)。

[0038] 这些是可以,例如从拜耳材料科学股份有限公司 (Bayer MaterialScience AG) 获得的商业产品。

[0039] 含有酯基的聚合物的制备及其加工的实例优选地包含热塑性聚氨酯 (TPU) 和 PU 弹性体。术语“PU 弹性体”包含基于聚氨酯的热浇注和冷浇注弹性体。通过在加工过程中的聚合加成反应来制备 TPU,以及还有 PU 弹性体。为此目的,将所有的液体和 / 或固体形式的原料和添加剂以连续的方式,或在一个搅拌式反应器中分批地同时填入到该配料挤出机。在该配料挤出机中,进行该混合和聚合加成反应以产生该最终的、聚合的、加成的热塑性塑料, TPU。

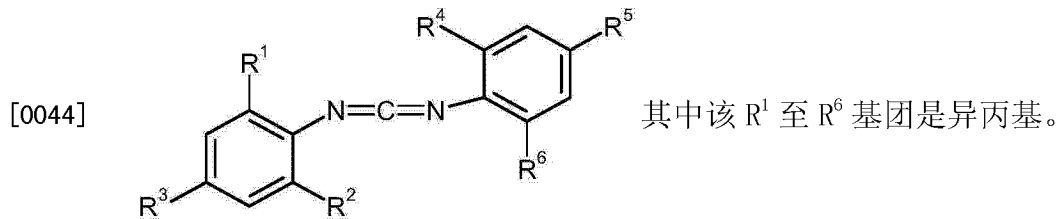
[0040] 进一步给予优选的是仅在聚合加成反应完成时被稳定化的 TPU,通过在配料挤出机中借助连续计量单元连续计量加入到该熔化的 TPU 中的液态碳二亚胺。

[0041] 以下这些实例用于描述本发明但无限制作用。

[0042] 工作实例

[0043] 在来自拜耳材料科学股份有限公司的 **Desmophen®** 2001 KS 类的聚酯多元醇中,与下式的碳二亚胺 (CDII) 相比较来测试基于在 **Stabaxol®** P 200 名下可获得的

四甲基苯二甲基二异氰酸酯的一种聚合物型碳二亚胺以及从莱茵化学莱脑有限公司的 Stabaxol® I 名下可获得一种固态单体型碳二亚胺（双（2,6-二异丙基苯基）碳二亚胺），



[0045] 根据本发明所使用的碳二亚胺的制备

[0046] 在氮气流下将 400g 的 2,4,6-三异丙基苯基异氰酸酯初始地填充到一个烘焙过并且充有氮气的 500ml 的法兰容器并且加热到 140°C。在添加 400mg 的 1-甲基环磷烯氧化物后，将该反应混合物在 5 小时内加热到 160°C。此后，在 160°C 下继续反应直到已经达到 NCO 含量 <1%（对应于 >95% 的转化率）。通过蒸馏的方式来纯化这样获得的该粗产物。所获得的产物是一种淡黄色液体，具有在 25°C 下 700mPas 的粘度。

[0047] 热稳定性

[0048] 为研究热稳定性，用来自梅特勒·托利多 (Mettler Toledo) 的一种 TGA 分析组件 (TGA851) 来进行热重量法的分析。为此目的，以 10°C/min 的加热速率从 30 到 600°C 的温度爬升在氮气下分析每种情况中 10-15mg 的样品。评估达到 5% 的重量损失时以 °C 计的温度 [T(5%)]。

[0049] 这些结果显示在表 1 中：

[0050]

碳二亚胺	碳二亚胺的 T(5%)[°C]
<b>Stabaxol® I (V)</b>	<b>200</b>
<b>Stabaxol® P 200 (V)</b>	<b>270</b>
<b>CDI I (erf)</b>	<b>260</b>

[0051] V = 对比实例，erf = 本发明的

[0052] 聚酯多元醇中酸值的降低

[0053] 如已知的，可以通过酸降解的方式来测试液态聚酯多元醇中的基于空间位阻的碳二亚胺的水解稳定剂的效果。

[0054] 在来自拜耳材料科学股份有限公司的 Desmophen® 2001 KS 中使用 CDII 与上述 Stabaxol® I 和 Stabaxol® P 200 相比较来测试酸值的降低。

[0055] 为此目的，在 80°C 下，将按重量 1% 的上述碳二亚胺搅拌进入到具有约 0.9mg KOH/g 的测量酸值的聚酯多元醇中并且定期测量该酸值。

[0056] 这些结果显示在表 2 中：

[0057]

<b>Desmophen 2001 KS 中的碳 二亚胺</b>	<b>0 分钟 后的酸 值[mg KOH/g ]</b>	<b>30 分钟 后的酸 值[mg KOH/g]</b>	<b>60 分钟 后的酸 值[mg KOH/g]</b>	<b>120 分钟 后的酸 值[mg KOH/g]</b>	<b>240 分钟 后的酸 值[mg KOH/g]</b>	<b>480 分钟 后的酸 值[mg KOH/g]</b>
<b>CDII (erf)</b>	0.86	0.51	0.27	0.09	0.00	
<b>Stabaxol® I (V)</b>	0.92	0.67	0.45	0.26	0.12	0.04
<b>Stabaxol® P 200 (V)</b>	0.87	0.69	0.55	0.42	0.35	0.28

[0058] V = 对比实例, erf = 发明的

[0059] 表 1 和 2 中的这些结果显示根据本发明的方法, 在使用液态单体型碳二亚胺的情况下, 除了在处理方面的巨大优势, 还产生了酸值的非常快速降低并且同时非常好的热稳定性。