

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08G 73/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00125721.8

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111556C

[22] 申请日 2000.10.19 [21] 申请号 00125721.8

[71] 专利权人 上海塑杰科技有限公司

地址 201600 上海市松江区北内路 24 号

[72] 发明人 郑安呐 管涌 危大福 卢红

审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 上海交达专利事务所

代理人 王锡麟

权利要求书 1 页 说明书 5 页

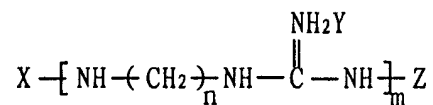
[54] 发明名称 一种多元胺与胍盐聚合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种多元胺与胍盐聚合物及其制备方法。所说的多元胺与胍盐聚合物，其分子量范围在 300-50,000 之间，含有 1-5 个活性双键，具有优良的耐热性，其分解温度在 360℃ 以上，在一般聚合物加工中不会分解；另外还具有较高的反应活性，可以通过熔融、溶液、固相接枝，方便地与聚烯烃树脂结合，制备抗菌、可染、抗静电的功能材料，特征结构如下所示。

ISSN 1008-4274

1. 一种多元胺与胍盐聚合物，其特征在于结构特征如下：



其中， $n = 2-10$ ， $m=4-200$ ；

Y 为 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 或 H_2PO_4^- 中的一种；

X 为含 1—5 个活性不饱和双键的 C_3-C_{20} 酰基；

Z 为 H 或 X。

2. 如权利要求书 1 所述的聚合物，其特征在于：X 为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、马来酰基、富马酰基、衣康酰基、十一碳烯酰基中的一种。

3. 权利要求书 1 或 2 所说的聚合物制备方法，其特征在于包括如下步骤：

将多元胺与胍盐以摩尔比 1 : (0.5—2.0) 的比例混合，加入反应器中，在氮气保护下加热至 100—150℃，反应 1—4 小时，再升温至 160—250℃，反应 1—10 小时，然后再加入含 1—5 个活性不饱和双键的 C_3-C_{20} 化合物，反应 10—120 分钟后，即获得所说的聚合物；

所说的含 1—5 个活性不饱和双键的 C_3-C_{20} 化合物为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、富马酸酯或衣康酸中的一种；

所说的多元胺为 C_2-C_{10} 的有机胺；所说的胍盐为无机酸的胍盐。

4. 如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于：

所说的多元胺为乙二胺、丙二胺、1,6—己二胺、1,10—癸二胺、六次甲基四胺、四乙烯五胺或三乙烯四胺中的一种；

所说的胍盐为碳酸胍、盐酸胍、硝酸胍或磷酸胍中的一种。

一种多元胺与胍盐聚合物及其制备方法

技术领域：

本发明属于有机合成领域，涉及一种含胍盐结构的聚合物及其制备方法。

背景技术：

胍盐及其衍生物是医药、农药、染料等有机合成的中间体，是制造磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基嘧啶等药物的重要原料，由于其具有强烈的极性和吸湿性，还可用作合成纤维的抗静电剂。

英国专利 GB 2,182,245 公开了一种聚六亚甲基双盐酸胍，并将其作为抗菌剂；日本专利 JP 05,209,195、JP 05,209,197、JP 05,209,196 则用聚六亚甲基双盐酸胍作为水处理用的净化剂，这种净化剂的特点是良好的水溶性和高度的环保安全性。

美国专利 US 4,891,423 用聚氧乙烯双胺双胍作为水溶性的抗菌剂用于隐形眼镜的清洗液。

俄国专利 RU 2,052,453、RU 2,074,234 和 SU 1,430,359、SU 1,636,343、SU 1,750,979 介绍了聚己二胺盐酸胍的制备方法和用途，如作为抗菌剂用于水处理，加到油画颜料中以保护艺术作品等。

综上所述，我们可以看到含有胍结构的聚合物是一类有效的抗菌剂，由于其良好的水溶性，可用于水质净化的处理剂。但是，水溶性也限制了其作为抗菌改性剂在塑料、纤维、橡胶、涂料等方面的应用。因此，对含胍结构的聚合物在结构上作进一步的修饰，使其具有更广泛的用途，将具有十分重要的工业价值。

发明内容：

本发明的目的之一在于公开一种多元胺与胍盐聚合物，使含胍结构的聚合物在塑料、纤维、橡胶、涂料等方面具有更广泛的应用。

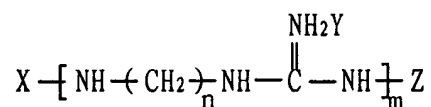
本发明的目的之二在于提供所说的多元胺与胍盐聚合物的制备方法。

本发明的构思是这样的：

在分子链中引入活性双键，这样便可通过引发剂打开双键，接枝到其它聚

合物的分子链上, 赋予其抗菌、吸湿、抗静电和可染等性能, 达到材料功能化的目的。

本发明所说的多元胺与胍盐聚合物, 其分子量范围在 300—50,000 之间, 含有 1—5 个活性双键, 特征结构如下:



其中, $n=2-10$, $m=4-200$;

Y 为阴离子, 包括: Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 或 H_2PO_4^- ;

X 为含 1—5 个活性不饱和双键的 C_3-C_{20} 酰基或酯基, 优选的为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、马来酰基、富马酰基、衣康酰基、十一碳烯酰基、丙烯酸乙酯基、丙烯酸丙酯基或甲基丙烯酸羟基丙酯基等。

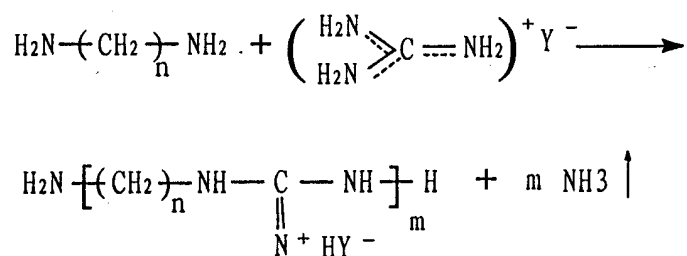
Z 为 H 或 X。

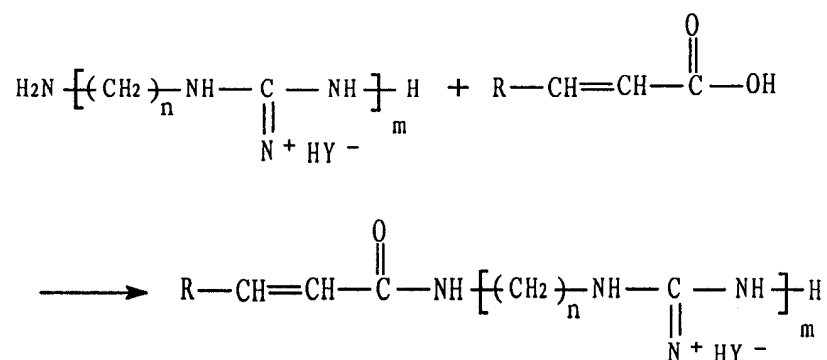
上述聚合物的结构可通过红外光谱鉴定。胍基的特征吸收峰为 $1633-1660\text{cm}^{-1}$, 胺基的特征吸收峰在 $3180-3360\text{cm}^{-1}$, 双键的特征吸收峰在 $1540-1695\text{cm}^{-1}$, 和 $665-770\text{cm}^{-1}$, 酰胺的特征吸收峰在 $1610-1655\text{cm}^{-1}$ 。

上述聚合物的分子量可用蒸气压渗透法测定, 即用蒸气压渗透计(VPO)测定其数均分子量。

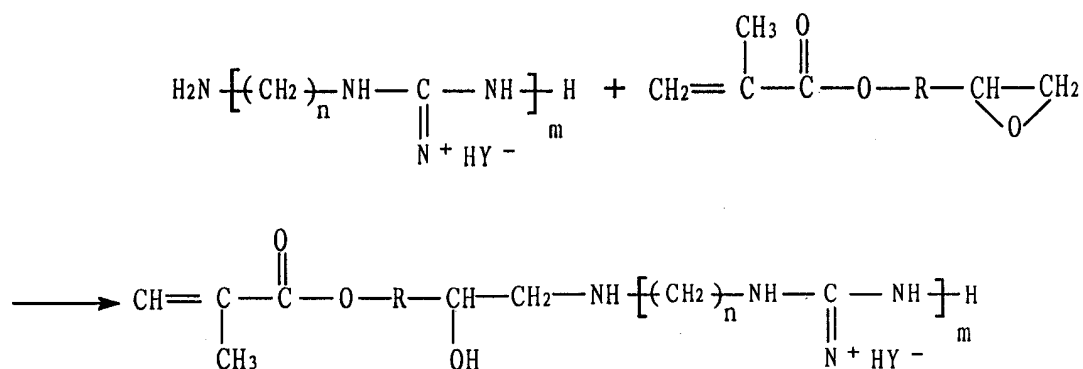
上述聚合物的耐热性可用热重分析法(TGA)测定。

所说的多元胺与胍盐聚合物是通过下面方法制备的: 将胺与胍盐以摩尔比 1:(0.5—2.0)的比例混合, 最好是 1:(0.8—1.5)。加入反应器中, 氮气保护下加热至 $100-150^\circ\text{C}$, 反应 1—4 小时, 而后升温至 $160-250^\circ\text{C}$, 反应 1—10 小时, 而后再加入重量百分比为 5%-25% 的含活性不饱和双键的 C_3-C_{20} 化合物, 进行酰胺化或开环缩合反应, 10—120 分钟后, 结束反应。反应方程式如下所示:





或



其中，R 代表 C₁—C₁₅ 的烷基。

所用的多元胺可以是 C₂—C₁₀ 的有机胺，可优选的为乙二胺、丙二胺、1,6-己二胺、1,10-癸二胺、六次甲基四胺、四乙烯五胺或三乙烯四胺等中的一种。

所用的胍盐为无机酸的胍盐，优选的是碳酸胍、盐酸胍、硝酸胍或磷酸胍等中的一种。

所用的含 1—5 个活性不饱和双键的 C₃—C₂₀ 化合物，优选的是丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸环氧丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、马来酸酐、富马酸酯或衣康酸等中的一种。

所说的多元胺与胍盐聚合物的分子量范围为 300—50,000。若分子量小于 300, 那么可能有两种情况, 一是聚合物的胺基含量过少, 二是聚合物与其它聚合物的接枝率下降。而这两种情况都会使改性效果的下降; 然而, 若分子量大于 200,000, 则会导致聚合物熔体粘度增大, 接枝时易发生交联反应, 导致加工性能变差。因此, 多元胺与胍盐聚合物分子量的合适范围是 300—50,000。

上述的多元胺与胍盐聚合物可以作为抗菌剂、抗静电剂或为合成纤维提供染座的改性剂, 添加到其它聚合物中。其在功能化料中的用量为 0.5%—40%(重量)。如果多元胺与胍盐聚合物的用量小于 0.5%(重量), 则所得功能化专用料的极性基团量少, 不能达到改性目的。而多元胺与胍盐聚合物的用量若大于 40%(重量), 一方面, 会引起树脂的交联, 降低功能化专用料的流动性和加工性; 另一方面, 会造成大量未接枝的多元胺与胍盐聚合物残存于树脂基体中, 在一些场合下, 如纺丝中就易发生断头现象而成为有害物质。再者, 提高多元胺与胍盐聚合物的用量还会增加功能化专用料的成本

上述的多元胺与胍盐聚合物具有优良的耐热性, 其分解温度在 360℃以上, 在一般聚合物加工中不会分解; 另外还具有较高的反应活性, 例如, 它可以通过熔融、溶液、固相接枝, 方便地与聚烯烃树脂结合, 制备抗菌、可染、抗静电的功能化料。

具体实施方式:

实施例 1

多元胺与胍盐聚合物的制备实例 1。取乙二胺 100g, 碳酸胍 190g, 加入到 500ml 三颈瓶中, 在氮气保护下, 搅拌并升温至 100℃, 反应 1 小时, 然后升温至 190℃反应 8 小时, 再加入 15g 马来酸酐, 40 分钟后结束反应。

其数均分子量为 5,600, 热分解温度为 370℃, 其红外图谱上有胍基、胺基、酰胺、双键等基团的特征吸收峰。

实施例 2

多元胺与胍盐聚合物的制备实例 2。取己二胺 100g, 硝酸胍 110g, 加入

到 500ml 三颈瓶中，在氮气保护下，搅拌并升温至 140℃，反应 2 小时，然后升温至 210℃反应 6 小时，再加入 10g 丙烯酸，20 分钟后结束反应

其数均分子量为 3,800，热分解温度为 365℃，其红外图谱上有胍基、胺基、酰胺、双键等基团的特征吸收峰。

实施例 3

多元胺与胍盐聚合物的制备实例 3。取六次甲基四胺 100g，磷酸胍 310g，加入到 500ml 三颈瓶中，在氮气保护下，搅拌并升温至 150℃，反应 5 小时，然后升温至 230℃反应 4 小时，再加入 40g 衣康酸，100 分钟后结束反应

其数均分子量为 2,600，热分解温度为 366℃，其红外图谱上有胍基、胺基、酰胺、双键等基团的特征吸收峰。