



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121628095 A

(43) 申请公布日 2026. 03. 10

(21) 申请号 202511882988.3

(22) 申请日 2025.12.15

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区重庆大街59号

(72) 发明人 康笑 胡国楠 王丹 王暖程  
石滨 尚永华

(51) Int. Cl.

C08G 73/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 79/00 (2006.01)

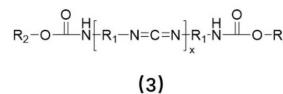
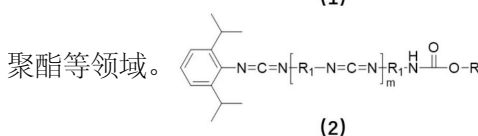
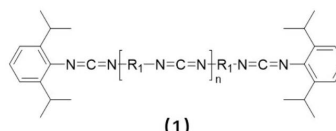
权利要求书2页 说明书6页

## (54) 发明名称

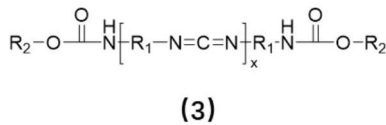
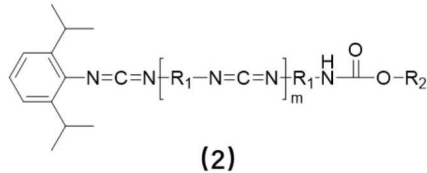
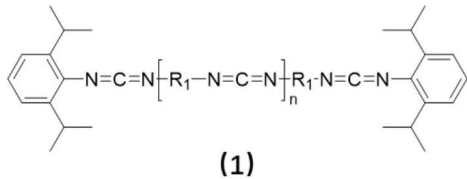
一种部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水  
解剂及其应用

## (57) 摘要

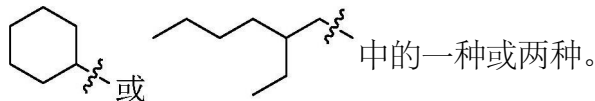
本发明提供一种部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,所述的抗水解剂包括以下通式结构的组分(1)、(2)和(3),其中组分(2)和组分(3)为反应过程中组分(1)部分氨基化改性生成。本发明利用芳香族端基刚性结构提升产品熔点及产品碳化二亚胺官能团的含量,利用氨基化改性增强分子结构与聚酯或聚氨酯材料之间的相互作用,提升抗水解剂产品相容性和抗游离性。本发明的抗水解剂具有碳化二亚胺官能团含量高、相容性好、活性高的特点,主要用于聚氨酯、



1. 一种部分氨基酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,其特征在于,包含以下通式结构的组分(1)、组分(2)和组分(3):



其中 $n, m, x = 0-20$ ,  $R_1$ 为 中的一种,  $R_2$ 各自独立地为



2. 根据权利要求1所述的部分氨基酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,以抗水解剂中氨基甲酸酯基团计,组分(2)和组分(3)的累计氨基甲酸酯基团占抗水解剂中2,6-二异丙基苯基封端基团摩尔量的0.1%-50%,优选1-30%。

3. 根据权利要求1所述的部分氨基酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,其特征在于,所述抗水解剂的熔点为70°C-200°C,优选90-150°C。

4. 根据权利要求1所述的部分氨基酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,其特征在于,所述抗水解剂的色度为50Hazen以下,优选0-30Hazen。

5. 根据权利要求4所述的部分氨基酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,其特征在于,所述色度的测试方法为将抗水解剂配制成质量分数5%的二氯甲烷溶液,测试其铂-钴色度。

6. 权利要求1-5任一项所述的部分氨基酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 氨基酯化过程:烧瓶中加入为脂肪族二异氰酸酯、抗氧剂,升温至120-180°C后滴加氨基酯化封端剂,滴加完成后持续加热至红外监测无羟基残留;

(2) 聚合过程:将步骤(1)的反应液加入催化剂,然后在150-210°C继续反应,通过控制反应液NCO残留量监测反应进行,得到聚合度为1-20的聚碳化二亚胺预聚物;

(3) 封端过程:向步骤(2)的反应液中滴加2,6-二异丙基苯异氰酸酯,继续反应0.2-3h得到部分氨基酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的脂肪族二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI);

优选地,所述氨基化封端剂为环己醇或异辛醇,添加比例为步骤(2)聚碳化二亚胺预聚物目标NCO含量的0.1-50%,优选1-30%;

更优选地,所述抗氧化剂为含有受阻酚结构的抗氧化剂或含有亚磷酸酯结构的抗氧化剂中的一种或多种,添加质量为脂肪族二异氰酸酯质量的0.001-2%。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述催化剂为3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)或1-甲基-1-氧代-2,3-二氢-磷杂环戊烯(MPO),添加质量为脂肪族二异氰酸酯质量的0.01-5%;

优选地,步骤(3)中封端过程使用的2,6-二异丙基苯异氰酸酯的使用量与步骤(2)聚合过程NCO残留量的摩尔比为1:1。

9. 权利要求1-5任一项所述的部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 聚合过程:烧瓶中加入为脂肪族二异氰酸酯、抗氧化剂、催化剂,升温至120-180℃后开始反应,通过控制反应液NCO残留量监测反应进行,得到聚合度为1-20的聚碳化二亚胺预聚物;

(2) 封端过程:向步骤(1)的反应液中分别加入2,6-二异丙基苯异氰酸酯和氨基化封端剂,得到部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂。

10. 权利要求1-5任一项所述的部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂在聚氨酯、聚酯领域中的应用。

## 一种部分氨酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚碳化二亚胺抗水解剂,尤其涉及一种脂肪族聚合物主骨架的部分氨酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,主要用于聚氨酯、聚酯等领域。

### 背景技术

[0002] 碳化二亚胺化合物具有室温下和羧基反应的特点,可以有效抑制酯基的水解,广泛应用于抗水解剂领域。聚合型碳化二亚胺抗水解剂熔点高、抗水解时间长,其多官能团的特征在抗酯基水解的同时还能通过分子间的交联作用增强材料的机械性能。目前应用性能比较好的以德国朗盛(莱茵化学)推出Stabaxol P系列为代表,为单体结构是间三异丙苯的芳香族聚碳化二亚胺。然而,由于原料制备难度高,分离难度大,其价格居高不下,限制了聚合型碳化二亚胺的发展。

[0003] 脂肪族聚碳化二亚胺为近年来发展的新型的抗水解剂,其代表性单体一般为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI),原料来源更广。但相比于芳香族产品,脂肪族聚碳化二亚胺在制备成本和应用领域上优势并不明显,脂肪族分子骨架导致产品熔点较低,更容易软化,耐热性也较差,难以应对一些较高温度的工况,极大限制了其产品的使用范围。

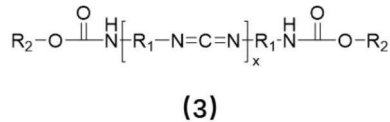
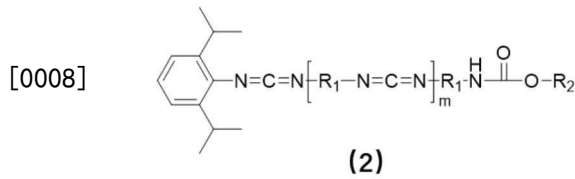
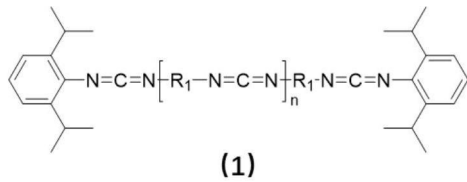
### 发明内容

[0004] 综合芳香族和脂肪族聚碳化二亚胺的优缺点,本发明的一个发明目的在于提出了一种部分氨酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,选择有空间位阻的2,6-二异丙基苯作为脂肪族聚碳化二亚胺聚合物骨架的封端结构,在利用芳香族端基刚性结构提升产品熔点的同时提升产品碳化二亚胺官能团的含量;同时引入部分氨酯化基团进行改性,氨酯化改性可以增强分子结构与聚酯或聚氨酯材料之间的相互作用,从而实现抗水解剂产品更好的相容性和抗游离性。

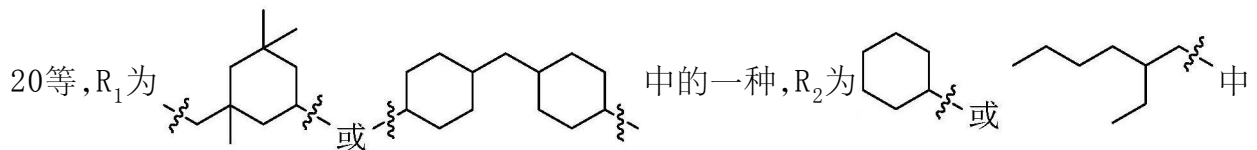
[0005] 本发明的另一目的在于提供这种部分氨酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂的制备方法及其应用。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明采用以下的技术方案:

[0007] 一种部分氨酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂,包含以下通式结构的组分(1)、组分(2)和组分(3):



[0009] 其中n、m、x=0-20,例如1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、



的一种或两种。

[0010] 一个具体的实施方案中,以抗水解剂中氨基甲酸酯基团计,组分(2)和组分(3)的累计氨基甲酸酯基团占抗水解剂中2,6-二异丙基苯基封端基团摩尔量的0.1-50%,例如0.2%、0.3%、0.5%、0.8%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、8%、10%、12%、13%、15%、17%、20%、22%、24%、25%、28%、30%、33%、35%、36%、38%、40%、43%、45%、48%、49%等,优选1-30%。

[0011] 其中,所述抗水解剂中氨基甲酸酯基团和2,6-二异丙基苯基封端基团的摩尔比例计算方法,使用核磁共振氢谱积分氨基甲酸酯中N-H和2,6-二异丙基苯基对位特征氢的摩尔比例确定。

[0012] 一个具体的实施方案中,所述抗水解剂的熔点为70℃-200℃,例如80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃等,优选90-150℃。

[0013] 一个具体的实施方案中,所述抗水解剂的色号为50Hazen以下,例如49Hazen、45Hazen、43Hazen、40Hazen、38Hazen、35Hazen、30Hazen、25Hazen、20Hazen、15Hazen、10Hazen、5Hazen、1Hazen等,优选0-30Hazen。

[0014] 其中,所述色号的测试方法为,将抗水解剂配制成质量分数5%的二氯甲烷溶液,测试其铂-钴色度。

[0015] 本发明的部分氨酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂的制备方法没有特别的限制,例如使用预氨酯化法方案,或者使用直接封端法方案等等,几个示例性的制备方法如下。

[0016] 另一方面,所述部分氨酯化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂的制备方法,包括如下的步骤:

[0017] (1) 氨酯化过程:烧瓶中加入为脂肪族二异氰酸酯、抗氧剂,升温至120-180℃后滴加氨酯化封端剂,滴加完成后持续加热至红外监测无羟基残留;

[0018] (2) 聚合过程:将步骤(1)的反应液加入催化剂,然后在150-210℃继续反应,通过

控制反应液NCO残留量监测反应进行,得到聚合度为1-20的聚碳化二亚胺预聚物;

[0019] (3)封端过程:向步骤(2)所述的反应液中滴加一定量的2,6-二异丙基苯异氰酸酯,继续反应0.2-3h得到改性聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0020] 步骤(1)中,所述的脂肪族二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)。

[0021] 步骤(1)中,所述的氨基化封端剂为环己醇或异辛醇,其添加比例为步骤(2)聚碳化二亚胺预聚物目标NCO含量的0-50%,优选1-30%。

[0022] 步骤(1)中,所述的抗氧化剂为含有受阻酚结构的抗氧化剂或含有亚磷酸酯结构的抗氧化剂中的一种或全部,添加质量比为脂肪族二异氰酸酯质量的0.001-2%。

[0023] 步骤(2)中,所述的催化剂为3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)或1-甲基-1-氧代-2,3-二氢-磷杂环戊烯(MPO),添加质量为脂肪族二异氰酸酯质量的0.01-5%。

[0024] 步骤(3)中,封端过程使用的2,6-二异丙基苯异氰酸酯使用量与步骤(2)聚合过程NCO残留量的摩尔比为1:1。

[0025] 再一方面,所述部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂的制备方法,包括如下的步骤:

[0026] (1)聚合过程:烧瓶中加入为脂肪族二异氰酸酯、抗氧化剂、催化剂,升温至120-180℃后开始反应,通过控制反应液NCO残留量监测反应进行,得到聚合度为1-20的聚碳化二亚胺预聚物;

[0027] (2)封端过程:向步骤(1)所述的反应液中分别加入一定量的2,6-二异丙基苯异氰酸酯和氨基化封端剂,得到改性聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0028] 步骤(1)中,所述的脂肪族二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)。

[0029] 步骤(1)中,所述的催化剂为3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)或1-甲基-1-氧代-2,3-二氢-磷杂环戊烯(MPO),添加质量比为脂肪族二异氰酸酯质量的0.01-5%。

[0030] 步骤(1)中,所述的抗氧化剂为含有受阻酚结构的抗氧化剂或含有亚磷酸酯结构的抗氧化剂中的一种或全部,添加质量比为二异氰酸酯质量的0.001-2%。

[0031] 步骤(2)中,氨基化封端剂为环己醇或异辛醇,其添加比例为其添加比例为步骤(1)聚碳化二亚胺预聚物目标NCO含量的0-50%,优选1-30%。

[0032] 步骤(2)中,封端过程中优先加入2,6-二异丙基苯异氰酸酯或氨基化封端剂的一种,反应至无残留后加入另一种。

[0033] 步骤(2)中,封端过程使用的2,6-二异丙基苯异氰酸酯与氨基化封端剂的加入顺序可以颠倒但不能混合或同时加入。

[0034] 又一方面,前述的部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂或前述制备方法制得的部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂在聚氨酯、聚酯领域中的应用。

[0035] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0036] 本发明提供一种新型聚碳化二亚胺抗水解剂,其具有碳化二亚胺官能团含量高,熔点高,相容性好的特点。

[0037] 本发明的部分氨基化改性的聚碳化二亚胺抗水解剂利用芳香族端基刚性结构提

升产品熔点及产品碳化二亚胺官能团的含量;氨基化改性增强分子结构与聚酯或聚氨酯材料之间的相互作用,提升抗水解剂产品相容性和抗游离性。

### 具体实施方式

[0038] 为了便于理解本发明,下面将结合实施例对本发明作进一步的说明。应当理解,下述实施例仅是为了更好的理解本发明,并不意味着本发明仅局限于以下实施例。

[0039] 以下实施例涉及的主要原料来源如下:

[0040] 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI),万华化学;

[0041] 2,6-二异丙基苯基异氰酸酯,乐研试剂;

[0042] 环己醇,异辛醇,2,6-二叔丁基对甲酚(BHT),伊诺凯试剂;

[0043] 3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO),毕得试剂;

[0044] 以下实施例涉及的主要测试方法如下:

[0045] (1)NCO含量测试按照标准GB/T 12009.4执行;

[0046] (2)色号的测试方法:将抗水解剂配制成质量分数5%的二氯甲烷溶液,测试其铂-钴色度,测试按照标准GB/T 6324.6-2014执行。

[0047] (3)熔点的测试方法:测试标准按照GB/T 19466.3-2004执行。

[0048] (4)氨基化改性比例的测试方法:使用核磁共振氢谱积分氨基甲酸酯中N-H和2,6-二异丙基苯基对位特征氢峰面积的比例=a/b确定。

[0049] 使用Bruker FT-NMR制造的AVANCE600,以氘代氯仿、氘代二氯甲烷等为溶剂(氘代试剂选择以不影响积分结果,样品可溶解为选择标准),以试样质量浓度5%、600MHz、累计次数为256次、化学位移基准:四甲基硅烷设为0ppm的<sup>1</sup>H核磁共振谱进行定性分析。

[0050] a:由与通过异氰酸酯基和羟基键合而形成的氨基甲酸酯中N-H结构峰面积。

[0051] b:2,6-二异丙基苯基对位特征氢峰面积。

[0052] 实施例1

[0053] 在2L的反应釜中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)1000g、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)

[0054] 0.5g,将体系升温150℃后开始滴加环己醇45.1g,滴加完成后持续反应直至用红外监测无羟基残留。然后加入催化剂3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)2000mg并升温至170℃,继续反应并通过二正丁胺法检测反应体系的NCO含量降至8.9%后,得到聚合度为4的聚碳化二亚胺预聚物。随后维持170℃并向反应液中滴加2,6-二异丙基苯基异氰酸酯365.8g进行封端,继续反应1h后NCO含量为0,得到NCN官能度4.8的改性聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0055] 实施例2

[0056] 在2L的反应釜中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)1000g、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)

[0057] 0.5g,将体系加热至150℃后开始滴加环己醇25.7g,滴加完成后持续反应直至用红外监测无羟基残留。然后加入催化剂3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)2000mg并升温至170℃,继续反应并通过二正丁胺法检测反应体系的NCO含量降至5.2%后,得到聚合度为7的聚碳化二亚胺预聚物。随后在170℃下向反应液中滴加2,6-二异丙基苯基异氰酸酯

209g进行封端,继续反应1h后NCO含量为0,得到改性NCN官能度7.8聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0058] 实施例3

[0059] 在2L的反应釜中加入二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)1000g、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)0.5g,将体系加热至150℃后开始滴加环己醇38.2g,滴加完成后持续反应直至用红外监测无羟基残留。然后加入催化剂3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)3000mg并升温至170℃,继续反应并通过二正丁胺法检测反应体系的NCO含量降至7.4%后,得到聚合度为4的聚碳化二亚胺预聚物。随后在170℃下向反应液中滴加2,6-二异丙基苯异氰酸酯310g进行封端,继续反应1h后NCO含量为0,得到NCN官能度4.8改性聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0060] 实施例4

[0061] 在2L的反应釜中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)1000g、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)

[0062] 0.5g,将体系加热至160℃后开始滴加异辛醇58.6g,滴加完成后持续反应直至用红外监测无羟基残留。然后加入催化剂3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)2000mg并升温至170℃,继续反应并通过二正丁胺法检测反应体系的NCO含量降至8.9%后,得到聚合度为4的聚碳化二亚胺预聚物。随后在170℃下向反应液中滴加2,6-二异丙基苯异氰酸酯365.8g进行封端,继续反应1h后NCO含量为0,得到NCN官能度4.8改性聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0063] 实施例5

[0064] 在2L的反应釜中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)1000g、3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)2000mg、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)0.5g,将体系升温至170℃反应,通过二正丁胺法检测反应体系的NCO含量降至11.1%,得到聚合度为4的聚碳化二亚胺预聚物。随后加入2,6-二异丙基苯异氰酸酯365.8g进行封端,继续反应0.5h后,加入环己醇25.7g,继续反应至NCO含量为0,得到NCN官能度4.8的聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0065] 实施例6

[0066] 在2L的反应釜中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)1000g、3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)2000mg、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)0.5g,将体系升温至170℃反应,通过二正丁胺法检测反应体系的NCO含量降至11.1%,得到聚合度为4的聚碳化二亚胺预聚物。随后加入环己醇25.7g进行封端,继续反应0.5h后,加入2,6-二异丙基苯异氰酸酯365.8g,继续反应至NCO含量为0,得到NCN官能度4.8的聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0067] 对比例1

[0068] 在2L的反应釜中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)1000g、3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物(MPPO)2g、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)0.5g,将体系升温至160℃反应,通过二正丁胺法检测反应体系的NCO含量降至11.1%,得到聚合度为4的聚碳化二亚胺预聚物。随后加入环己醇225.2g进行封端,继续反应1h后NCO含量为0,得到NCN官能度3的聚碳化二亚胺抗水解剂。

[0069] 以上测试结果列于表1中,由表1可知,相比于对比例1中的全脂肪结构聚碳化二亚胺,本发明实施例1-6采用部分氨基化封端改性工艺制备的聚碳化二亚胺抗水解剂在色号上具有轻微优势,NCN官能度更高,同时熔点高于对比例1的产品。

[0070] 表1实施例与对比例相关参数对比

	NCO含量 (%)	NCN官能度	色号 (Hazen)	熔点 (°C)	氨酯化改性比 例 (%)	
[0071]	实施例1	8.9	4.8	13.2	110-115	25
	实施例2	5.2	7.8	17.1	120-125	25
	实施例3	7.4	4.8	15.6	100-105	25
	实施例4	8.9	4.8	14.7	105-110	25
	实施例5	11.1	4.8	21.3	115-120	14
	实施例6	11.1	4.8	19.6	115-120	14
[0072]	对比例1	11.1	3.0	23.5	90-95	-

[0073] 注:a.NCO含量:聚合过程中聚碳化二亚胺预聚物的NCO含量

[0074] b.NCN官能度:抗水解剂产品NCN官能度

[0075] c.色度的测试方法,将抗水解剂配制成质量分数5%的二氯甲烷溶液,测试其铂-钴色度。

[0076] d.氨酯化改性比例:氨基甲酸酯中N-H和2,6-二异丙基苯基对位特征氢比值 ( $H^1$  NMR,  $CDCl_3$ )

[0077] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。