



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102432871 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201110208952. 9

(22) 申请日 2011. 07. 25

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 赵凤玉 吴超勇 王金耀 常平静
程海洋 于彦存

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.
C08G 71/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

聚脲制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚脲的制备方法, 具体为: 胺类化合物与过量 CO_2 在密闭的反应容器中进行缩合反应, 得到聚脲; 所述胺类化合物为二胺、多胺、端氨基聚醚和端氨基硅油中的一种或多种; 所述胺类化合物与 CO_2 的体积比为 (0. 08 ~ 4) : 1, 反应温度为 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$, CO_2 压力为 $4\text{MPa} \sim 20\text{MPa}$ 。本发明提供的聚脲制备方法是在高温高压的密闭反应体系中制备聚脲, 本发明不使用异氰酸酯, 使用的胺类原料毒性低, 二氧化碳廉价无毒; 且反应体系不使用催化剂及有机溶剂, 产物无溶剂残留。因此采用本发明提供的方法制备聚脲具有反应简单、产物低毒和环保的特点。

1. 一种聚脲的制备方法,其特征在于,包括:

胺类化合物与过量CO₂在密闭的反应容器中进行缩合反应,得到聚脲;所述胺类化合物为二胺、多胺、端氨基聚醚和端氨基硅油中的一种或多种;所述胺类化合物与CO₂的体积比为(0.08~4):1,反应温度为150℃~200℃,CO₂压力为4MPa~20MPa。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应温度为160℃~190℃。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述CO₂的压力为6MPa~16MPa。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述胺类化合物与CO₂的体积比为(0.1~3):1。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述二胺为烷基二胺和/或芳香基二胺。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述烷基二胺为丁二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、碳十二二胺、碳十四二胺、碳十六二胺、碳十八二胺,环己二胺、3,3'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二氨基4,4'-二甲基二环己基甲烷、间苯二甲胺、对苯二甲胺或异佛尔酮二胺。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述芳香基二胺为临苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、临萘二胺、间萘二胺、对萘二胺,临甲苯二胺、间甲苯二胺、对甲苯二胺、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基4,4'-二甲基二苯基甲烷。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述端氨基聚醚为以聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃或者它们的共聚物为主链的端氨基聚醚。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述端氨基硅油为端氨基甲基硅油、端氨基乙基硅油、端氨基苯基硅油。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述多胺为二乙基三胺、三乙基四胺、四乙基五胺或聚乙烯亚胺。

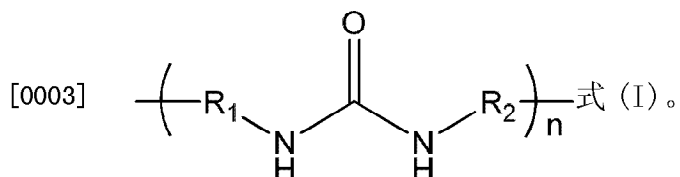
聚脲制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子领域,特别涉及一种聚脲的制备方法。

背景技术

[0002] 聚脲是指含有重复的尿素基本结构单元的一类高分子化合物,其结构如式(I)所示,其中, R_1 和 R_2 各自独立为烷基、芳基、聚醚基、硅油基等;



[0004] 聚脲是一种重要的高分子材料,主要用于喷涂、防水和防腐等领域。聚脲疏水性强,对环境湿度不敏感,聚脲涂层兼顾较好的刚性和柔韧性,能完全隔绝空气中水分和氧气的渗入,防腐性能优异,其同时还具有耐磨、防水、抗冲击、抗疲劳、耐高温等性能,因此应用领域极为广泛,如应用于混凝土防腐、钢筋结构防腐、卡车耐磨衬里和高速铁路地基等领域。

[0005] 现有的聚脲制备方法主要是:二胺或多胺与异氰酸酯反应形成,例如申请号为200510103809.8的中国专利文献公开了一种粉末状聚脲的制备方法,其是使用至少一种异氰酸酯和至少一种胺在至少一种溶剂中反应,然后在所述反应容器中在剪切力的作用下干燥。又如申请号为200680002086.5的中国专利文献公开了一种聚脲化合物,其是使用一种或多种异氰酸酯与胺反应得到。上述两种制备方法的缺陷在于:第一,都是以异氰酸酯为原料,由于异氰酸酯毒性较大,影响操作工人的身体健康;其次,部分反应过程需要使用大量有机溶剂,产物有有机溶剂残留,且对环境有污染。

[0006] 因此,需要提供种原料毒性低且不使用有机溶剂的聚脲制备方法,由此提高聚脲生产的环保性能。

发明内容

[0007] 本发明解决的技术问题在于提供一种原料毒性低且不使用有机溶剂的聚脲制备方法。

[0008] 有鉴于此,本发明提供一种聚脲的制备方法,包括:

[0009] 胺类化合物与过量 CO_2 在密闭的反应容器中进行缩合反应,得到聚脲;所述胺类化合物为二胺、多胺、端氨基聚醚和端氨基硅油中的一种或多种;所述胺类化合物与 CO_2 的体积比为(0.08~4):1,反应温度为 $150^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$, CO_2 压力为4MPa~20MPa。

[0010] 优选的,所述反应温度为 $160^{\circ}C \sim 190^{\circ}C$ 。

[0011] 优选的,所述 CO_2 的压力为6MPa~16MPa。

[0012] 优选的,所述胺类化合物与 CO_2 的体积比为(0.1~3):1。

[0013] 优选的,所述二胺为烷基二胺和/或芳香基二胺。

[0014] 优选的,所述烷基二胺为丁二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、碳十二二胺、碳十四二胺、碳十六二胺,碳十八二胺,环己二胺、3,3'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二氨基 4,4'-二甲基二环己基甲烷、间苯二甲胺、对苯二甲胺或异佛尔酮二胺。

[0015] 优选的,所述芳香基二胺为临苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、临萘二胺、间萘二胺、对萘二胺,临甲苯二胺、间甲苯二胺、对甲苯二胺、3,3'-二氨基二苯基甲烷,3,3'-二氨基 4,4'-二甲基二苯基甲烷。

[0016] 优选的,所述端氨基聚醚为以聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃或者它们的共聚物为主链的端氨基聚醚。

[0017] 优选的,所述端氨基硅油为端氨基甲基硅油、端氨基乙基硅油、端氨基苯基硅油。

[0018] 优选的,所述多胺为二乙基三胺、三乙基四胺、四乙基五胺或聚乙烯亚胺。

[0019] 本发明提供一种聚脲的制备方法,其是将胺类化合物与过量 CO_2 在密闭的反应容器中进行缩合反应,反应过程中胺类化合物首先与二氧化碳反应立即生成中间产物烷基氨基甲酸烷基铵盐;烷基氨基甲酸烷基铵盐再在高温高压条件下相互作用形成相应的聚脲。上述反应过程中 CO_2 作用为:部分与胺类化合物进行反应,剩余的 CO_2 提供反应压力,促进反应向正反应方向进行。胺类化合物一部分作为反应原料,剩余部分在烷基氨基甲酸烷基铵盐相互作用形成聚脲的这步反应中起催化作用,促进此步反应的反应速率。由上述方案可知,本发明提供的聚脲制备方法是高温高压的密闭反应体系中制备聚脲,本发明不使用异氰酸酯,使用的胺类原料毒性低,二氧化碳廉价无毒;且反应体系不使用有机溶剂,产物无溶剂残留。因此采用本发明提供的方法制备聚脲具有产物低毒和环保的特点。

附图说明

[0020] 图 1 为己二胺的核磁共振碳谱图;

[0021] 图 2 为中间产物的核磁共振碳谱图;

[0022] 图 3 为最终产物的核磁共振碳谱图。

具体实施方式

[0023] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0024] 本发明实施例公开了一种聚脲的制备方法,其是胺类化合物与过量 CO_2 在密闭的反应容器中进行缩合反应,得到聚脲。

[0025] 其中,胺类化合物为二胺、多胺、端氨基聚醚和端氨基硅油中的一种或多种;胺类化合物与 CO_2 的体积比为 $(0.08 \sim 4) : 1$,反应温度为 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$, CO_2 压力为 $4\text{MPa} \sim 20\text{MPa}$ 。

[0026] 上述胺类化合物可以为二胺,二胺又可以为烷基二胺和 / 或芳香基二胺;若胺类化合物为二胺,其结构如式 (IIa) 所示,式 (IIa) 中 R_{1a} 为烷基,烷基二胺优选采用丁二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、碳十二二胺、碳十四二胺、碳十六二胺,碳十八二胺,环己二胺、3,3'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二氨基 4,4'-二甲基二环己基甲烷、间苯二甲胺、对苯二甲胺或异佛尔酮二胺。

[0027] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_{1a}-\text{NH}_2$ 式 (IIa)

[0028] 若胺类化合物为芳基二胺,其结构如式 (IIb) 所示,式 (IIb) 中 R_{1b} 为芳香基,芳基二胺优选采用临苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、临萘二胺、间萘二胺、对萘二胺,临甲苯二胺、间甲苯二胺、对甲苯二胺、3,3'-二氨基二苯基甲烷,3,3'-二氨基 4,4'-二甲基二苯基甲烷。

[0029] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_{1b}-\text{NH}_2$ 式 (IIb)

[0030] 若胺类化合物为端氨基聚醚,其结构如式 (III) 所示,式 (III) 中 R_2 为聚醚基,端氨基聚醚优选采用聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃或者它们的共聚物为主链的端氨基聚醚。

[0031] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{NH}_2$ 式 (III)

[0032] 若胺类化合物为端氨基硅油,其结构如式 (IV) 所示,端氨基硅油为端氨基甲基硅油、端氨基乙基硅油、端氨基苯基硅油。

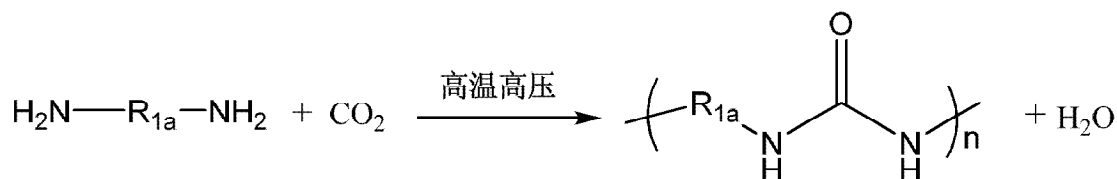
[0033] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_3-\text{NH}_2$ 式 (IV)

[0034] 若胺类化合物为多胺,其结构如式 (V) 所示,式 (V) 中 R_4 为含有氨基的基团,多胺优选采用二乙基三胺、三乙基四胺、四乙基五胺或聚乙烯亚胺。

[0035] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_4-\text{NH}_2$ 式 (V)

[0036] 若反应原料胺类化合物为同种胺类化合物,以二胺为例,其与 CO_2 进行缩合反应的反应式如下:

[0037]



[0038] 按照上述反应可得到相应的聚脲。

[0039] 若反应原料为多种胺类化合物,以烷基二胺和端氨基聚醚为例,其与 CO_2 进行共聚反应的反应式如下:

[0040]



[0041] 上述反应的过程为:胺类化合物首先与二氧化碳反应立即生成中间产物烷基氨基甲酸烷基铵盐,以下称此步反应为第一步反应;烷基氨基甲酸烷基铵盐再在高温高压条件下相互作用形成相应的聚脲,以下称此步反应为第二步反应。

[0042] 反应过程中 CO_2 作用为:部分与胺类化合物进行反应,剩余的 CO_2 提供反应压力,促进反应向正反应方向进行。二氧化碳的压力即为反应釜内的压力。为了提高中间产物的产率, CO_2 压力设为 4MPa ~ 20MPa,提高 CO_2 的压力可促进第一步反应向正反应方向进行,但是压力过大却反而不利于此反应的进行,这是因为过多的二氧化碳会进入到反应的液体体系中,对原料起到稀释的作用,进而降低产物的聚合度,影响产率。为此,本发明更优选设置二氧化碳的压力为优选为 6MPa ~ 16MPa。

[0043] 反应过程中,胺类化合物和 CO_2 的体积比为 0.08 ~ 4 : 1,优选为 0.1 ~ 3 : 1。提高胺类化合物的用量,使其在与 CO_2 接触的反应体系内过量,余量的胺类化合物在第二步反应中起催化作用,促进第二步反应的反应速率。

[0044] 为了提高反应速率,设置反应温度为 150°C ~ 200°C ,优选为 160°C ~ 190°C 。由于第一步反应式是放热的可逆反应,因此反应温度若过高,则会促进第一步反应向逆反应方向进行,降低中间产物的产率,进而降低聚脲的产率。反应时间优选为 24h ~ 48h。

[0045] 由上述方案可知,本发明提供的聚脲制备方法是高温高压的密闭反应体系中制备聚脲,本发明不使用异氰酸酯,使用的胺类原料毒性低,二氧化碳廉价无毒;且反应体系不使用有机溶剂,产物无溶剂残留。因此采用本发明提供的方法制备聚脲具有产物低毒和环保的特点。

[0046] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的聚脲制备方法进行描述,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0047] 实施例 1

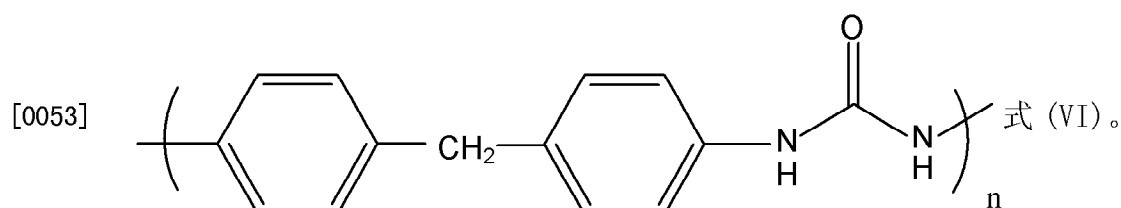
[0048] 向 50ml 反应釜体积中加入 8g 己二胺,通入二氧化碳气体至反应釜内压力为 5MPa,设置反应温度 170°C ,反应 24h 后结束反应,得到聚脲产物。

[0049] 分别对原料己二胺、反应 5min 后的中间产物以及反应结束后的最终产物进行定性分析,如图 1 所示为己二胺的核磁共振碳谱图,如图 2 所示为中间产物的核磁共振碳谱图;如图 3 所示为最终产物的核磁共振碳谱图。

[0050] 图 1 为己二胺的震动吸收峰,图 2 中 166.2ppm 位置为氨基甲酸铵盐中羰基的震动吸收峰,由此可知反应过程中有中间产物氨基甲酸铵盐生成。图 3 中 160.0ppm 位置为聚脲中羰基的震动吸收峰,由此可知产物为聚脲。

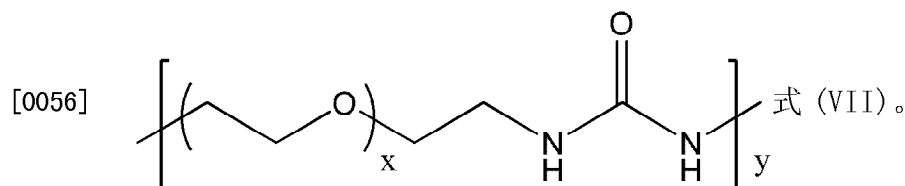
[0051] 实施例 2

[0052] 向 250ml 反应釜中加入 180g 4,4'-二氨基二苯基甲烷,通入二氧化碳至反应釜内压力为 18MPa,设置反应温度 200°C ,反应 24h 后结束反应,得到结构如式 (VI) 所示的聚脲;



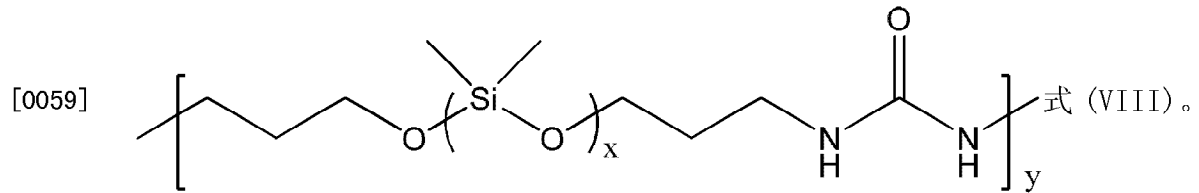
[0054] 实施例 3

[0055] 向 100ml 反应釜中加入 10ml 端氨基聚乙二醇 (分子量为 400),通入二氧化碳气体至反应釜内压力为 15MPa,设置反应温度 170°C ,反应 30h 后结束反应,得到结构如式 (VII) 所示的聚脲;



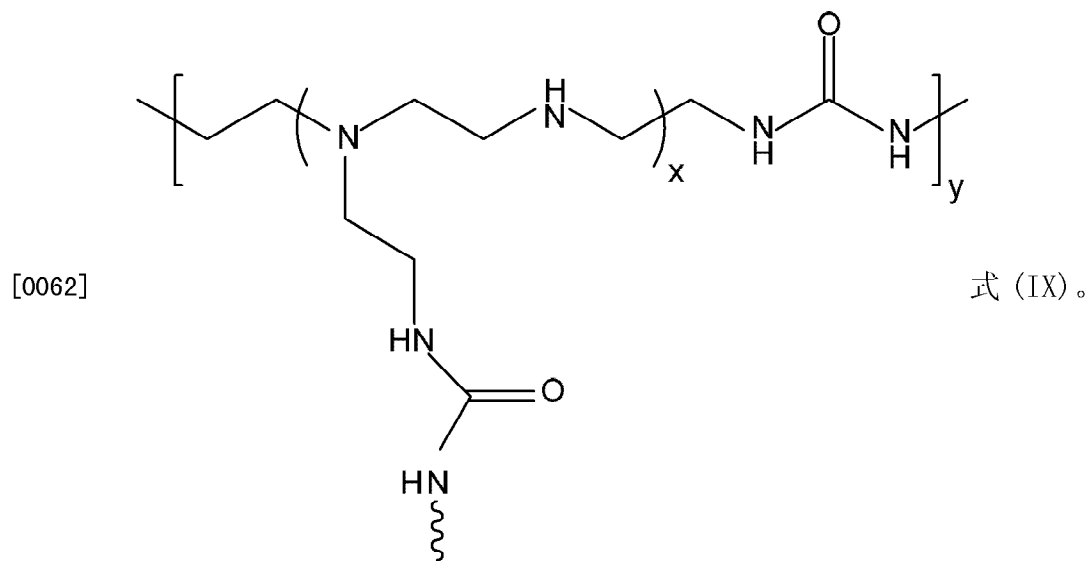
[0057] 实施例 4

[0058] 向 500ml 反应釜中加入 150ml 端氨基甲基硅油 (分子量为 1000), 通入二氧化碳气体至反应釜内压力为 10MPa, 设置反应温度 180℃, 反应 20h 后结束反应, 得到结构如式 (VIII) 所示的聚脲;



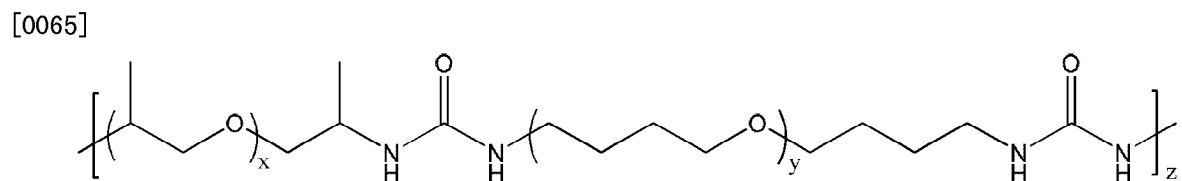
[0060] 实施例 5

[0061] 向 1000ml 反应釜中加入 300ml 聚乙烯亚胺 (分子量为 600), 通入二氧化碳气体至反应釜内压力为 15MPa, 设置反应温度 200℃, 反应 24h 后结束反应, 得到结构如式 (IX) 所示的聚脲;



[0063] 实施例 6

[0064] 向 500ml 反应釜中加入 100ml 端氨基聚丙二醇 (分子量为 2000) 和 50ml 端氨基聚四氢呋喃 (分子量为 1000), 通入二氧化碳气体至反应釜内压力为 15MPa, 设置反应温度 180℃, 反应 24h 后结束反应, 得到结构如式 (X) 所示的聚脲;

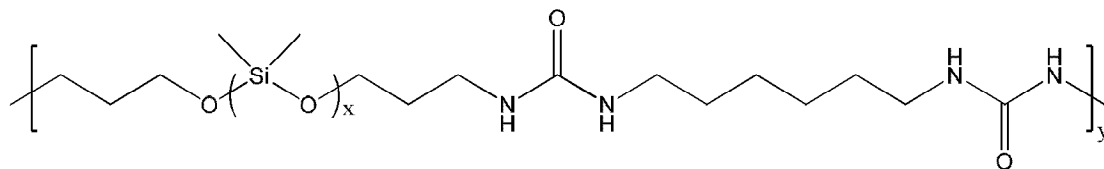


[0066] 式 (X)。

[0067] 实施例 7

[0068] 向 250ml 反应釜中加入 50ml 端氨基硅油 (分子量为 200) 和 10g 己二胺, 通入二氧化碳气体至反应釜内压力为 20MPa, 设置反应温度 190℃, 反应 48h 后结束反应, 得到结构如式 (XI) 所示的聚脲;

[0069]



[0070] 式 (XI)。

[0071] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0072] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

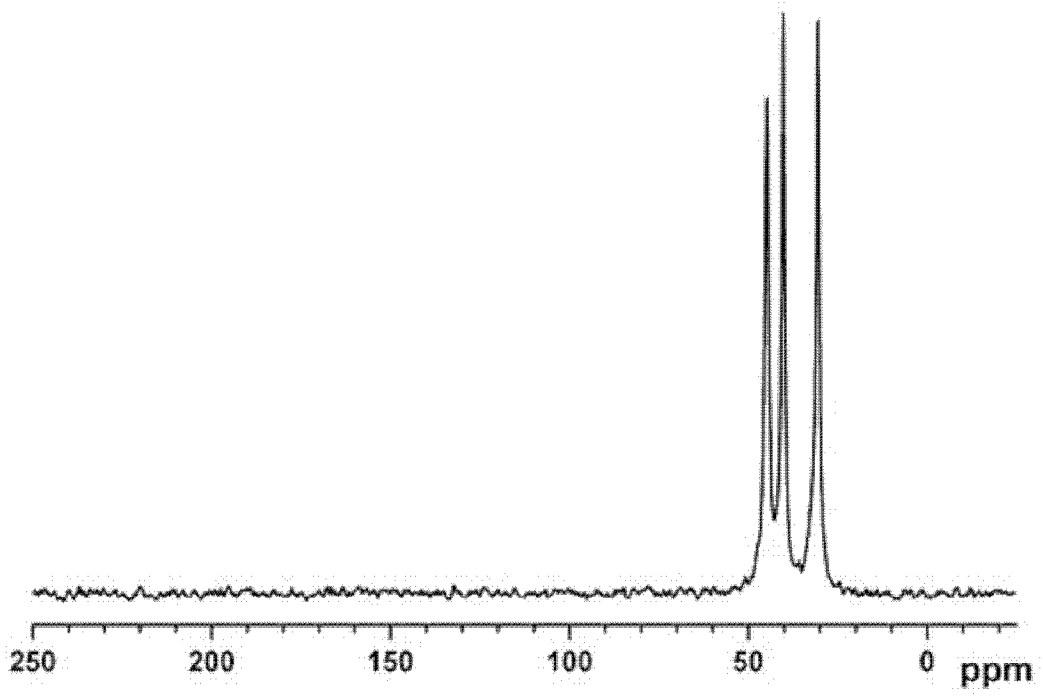


图 1

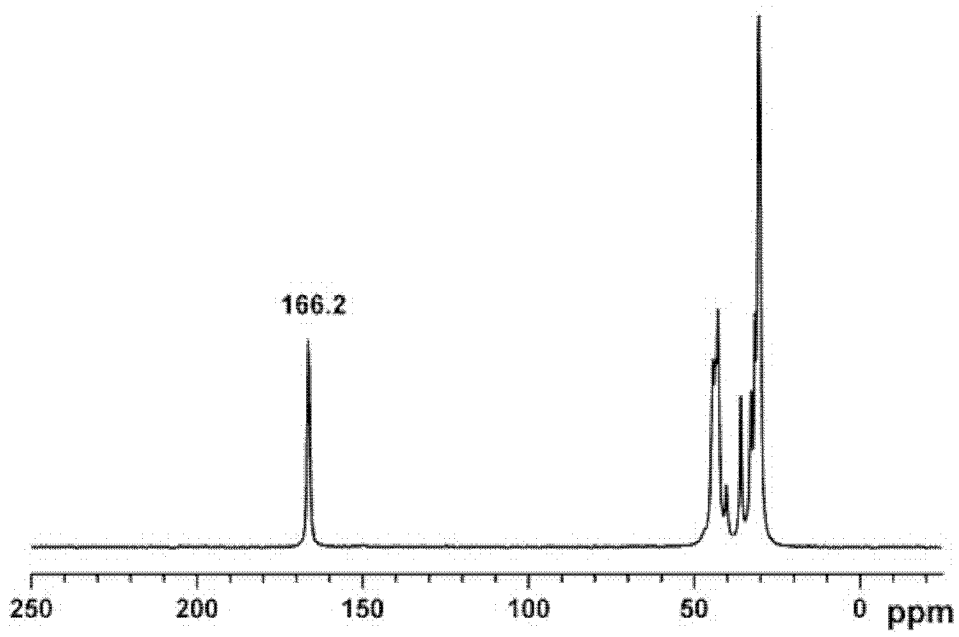


图 2

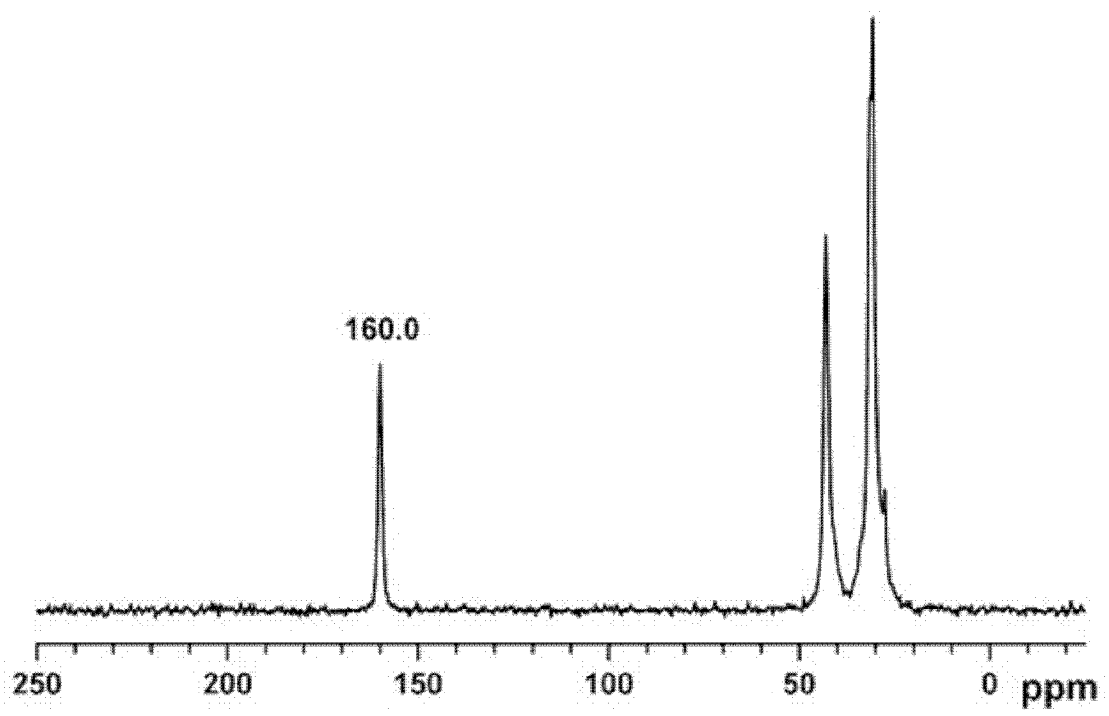


图 3