



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109749403 B

(45) 授权公告日 2021.10.12

| | |
|--|-----------------------|
| (21) 申请号 201811639724.5 | C08L 91/00 (2006.01) |
| (22) 申请日 2018.12.29 | C08K 5/12 (2006.01) |
| (65) 同一申请的已公布的文献号 | C09D 175/04 (2006.01) |
| 申请公布号 CN 109749403 A | C09D 191/00 (2006.01) |
| (43) 申请公布日 2019.05.14 | C09D 191/06 (2006.01) |
| (73) 专利权人 北京东方雨虹防水技术股份有限 公司 | C09D 7/63 (2018.01) |
| 地址 101309 北京市顺义区顺平路沙岭段 甲2号 | C09J 175/04 (2006.01) |
| (72) 发明人 牟辰中 李红英 王新锋 段文锋 | C09J 191/00 (2006.01) |
| (74) 专利代理机构 北京思创大成知识产权代理 有限公司 11614 | C09J 191/06 (2006.01) |
| 代理人 高爽 | C09J 11/06 (2006.01) |
| (51) Int. Cl. | C08G 18/79 (2006.01) |
| C08L 75/04 (2006.01) | C08G 18/02 (2006.01) |
| C08L 91/06 (2006.01) | C08G 18/34 (2006.01) |
| | C08G 18/69 (2006.01) |
| | C08G 18/62 (2006.01) |
| | 审查员 杨建 |

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种聚酰基脲弹性体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种聚酰基脲弹性体及其制备方法和应用。该制备方法包括：将聚碳化二亚胺，至少含有两个酸性官能团的聚合物以及任选的扩链剂、增塑剂、催化剂和溶剂混合均匀；然后，进行养护，得到所述聚酰基脲弹性体。本发明能够有效解决聚氨酯材料制备过程、应用、施工过程中对水汽的敏感问题；并且本发明的聚酰基脲弹性体中不含有游离的异氰酸酯，能够解决游离异氰酸酯的危害问题。

1. 一种聚酰基脲弹性体的制备方法,其特征在于,该制备方法包括:将聚碳化二亚胺,至少含有两个酸性官能团的聚合物以及扩链剂、增塑剂、催化剂和溶剂混合均匀;然后,进行养护,得到所述聚酰基脲弹性体;

所述至少含有两个酸性官能团的聚合物为二聚脂肪酸、三聚脂肪酸和羧基丙烯酸树脂中的至少一种;

所述聚碳化二亚胺衍生自甲苯二异氰酸酯和/或二苯基甲烷二异氰酸酯,采用单异氰酸酯封端;

所述扩链剂为甲基四氢苯酐;

所述催化剂为二月桂酸二丁基锡;

所述增塑剂选自氯化石蜡,邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸二异壬酯,柠檬酸酯类增塑剂,植物油酯类增塑剂和聚醚多元醇中的至少一种;

所述溶剂为有机溶剂,所述有机溶剂选自120#溶剂油,150#溶剂油,乙酸乙酯,乙酸丁酯,N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中的至少一种;

所述养护的条件包括:湿度为 $50 \pm 10\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,以质量份数计,所述聚碳化二亚胺的用量为8-99份、至少含有两个酸性官能团的聚合物的用量为1-92份、扩链剂的用量为0-10份、增塑剂的用量为0-30份、催化剂的用量为0-0.5份和溶剂的用量为0-30份。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其中,所述增塑剂的用量为5-30份,溶剂的用量为5-30份。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述聚碳化二亚胺的重均分子量为500-3000。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法,其中,所述至少含有两个酸性官能团的聚合物的重均分子量为100-3500。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述增塑剂为邻苯二甲酸二异壬酯。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法,其中,所述养护的条件包括:温度为 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

8. 权利要求1-7中任意一项所述的制备方法制备的聚酰基脲弹性体。

9. 权利要求8所述的聚酰基脲弹性体在防水涂料、密封胶、胶黏剂、化学注浆加固材料和防水卷材中的应用。

一种聚酰基脲弹性体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于弹性体材料技术领域,更具体地,涉及一种聚酰基脲弹性体及其制备方法和应用。

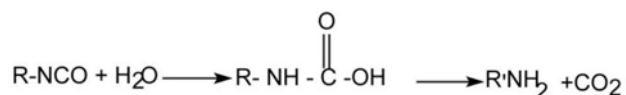
背景技术

[0002] 自OttoBayer1937年首次合成聚氨酯材料,至今已有80余年。聚氨酯产品(弹性体和发泡材料)在20世纪40年代末期进入市场,凭借其优异的性能,在市场中迅速占有一席之地。聚氨酯塑料已经作为塑料家族中重要一员,已广泛应用于各个工程领域,包括化工、电子,建筑、纺织、汽车、医疗、国防、航天等领域。相对于其它高分子材料,聚氨酯材料的性能可以通过选择不同的原材料、催化剂、助剂,或者不同的成型加工以及后处理方法进行很大程度的调整。原理是异氰酸酯化合物和多元醇组分聚合过程中,形成的硬段和软段相容性不同,进而形成硬段区和软段区,从而使聚氨酯材料于弹性、强度、耐磨损、硬度等优异性能集于一体。目前,聚氨酯是唯一一种在涂料、泡沫、塑料、橡胶、纤维、胶粘剂和功能高分子七大领域具有重大应用价值的合成高分子材料,已成为当前品种最多、用途最广、发展最快的特种有机合成材料。

[0003] 聚氨酯也称作聚氨基甲酸酯,主要通过异氰酸酯基团(-NCO)和羟基(-OH)的加成反应获得,即羟基中的活泼氢原子转移到异氰酸酯基团中。由于异氰酸酯基团反应活性高,在与羟基反应的同时,也会与水发生副反应,释放二氧化碳气体,因此聚氨酯用作涂料、粘合剂以及弹性体时经常需要想方设法避免-NCO与水的反应,以避免气泡的生产,降低产品性能,从而增加生产工艺以及施工工艺的复杂性。其反应如下式1所示;许多聚氨酯产品,如聚氨酯防水涂料,密封胶黏剂等含无机填料的产品,其生产过程就要严格控制粉料、多元醇、溶剂、助剂等原料含水量,如采取高纯氮气保护、粉料干燥以及真空脱水等措施,工艺相对比较复杂;同时现场施工受环境影响严重,对环境的温湿度敏感性较大,严重时会使涂膜产生大量气泡,影响产品的服役性能。为降低施工过程的风险,开发出各种潜固化剂,吸收环境中水汽,转化为醇羟基或氨基,与异氰酸酯进一步交联。此反应为异氰酸酯与水反应的竞争反应,能够一定程度降低施工过程环境温湿度的影响。但是,异氰酸酯活性较高,潜固化剂的应用,并不能完全消除-NCO与水的反应。



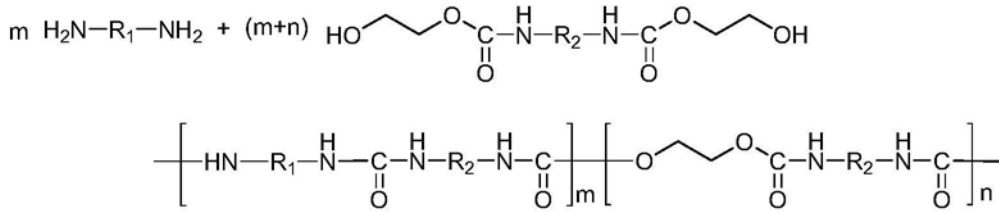
[0004]



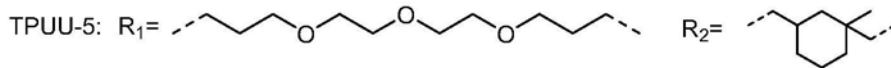
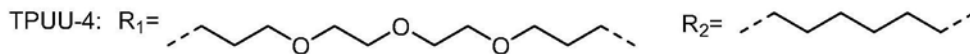
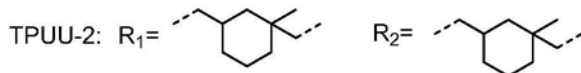
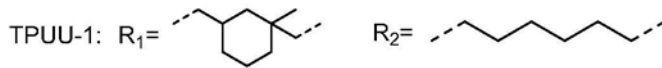
[0005] 式1异氰酸酯基团与羟基和水的反应

[0006] 不仅如此,异氰酸酯单体往往具有高毒性,吸入人体有碍健康,尤其是高蒸气压的甲苯二异氰酸酯(TDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。所以必须抽离游离的二异氰酸酯,并在聚氨酯涂料施工过程加强通风。为解决聚氨酯材料生产过程有毒单体的残留危害,大量

研究集中于非异氰酸酯基聚氨酯的合成,主要完成途径有:环碳酸酯(如式3所示),酯交换法(如式2所示)等。虽然能够降低有毒单体的残留问题,但是其复杂的操作过程导致生产成本的大幅增加,很难规模化地应用于市场。

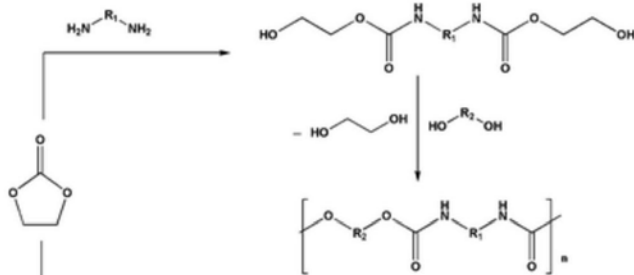


[0007]

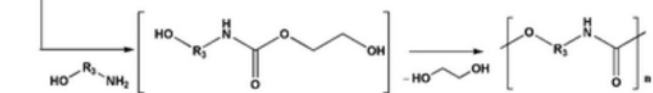


[0008]

式2酯交换法制备聚氨酯



[0009]



式3环碳酸酯法制备聚氨酯

发明内容

[0010] 本发明的目的是解决聚氨酯弹性体制备过程中异氰酸酯基团对水汽敏感、游离异氰酸酯单体残留毒性大等问题,提供一种聚酰基脲弹性体及其制备方法。主要采用聚碳化二亚胺作为固化剂,至少含有两个酸性官能团的聚合物作为配合组分,经加成反应制得聚酰基脲弹性体。

[0011] 为了实现上述目的,本发明的第一方面提供一种聚酰基脲弹性体的制备方法,该制备方法包括:将聚碳化二亚胺,至少含有两个酸性官能团的聚合物以及任选的扩链剂、增塑剂、催化剂和溶剂混合均匀;然后,进行养护,得到所述聚酰基脲弹性体。

[0012] 本发明的第二方面提供上述制备方法制备的聚酰基脲弹性体。

[0013] 本发明的第三方面提供上述聚酰基脲弹性体在防水涂料、密封胶、胶黏剂、化学注浆加固材料和防水卷材中的应用。

[0014] 本发明的技术方案具有如下有益效果：

[0015] (1) 本发明能够有效解决聚氨酯材料制备过程、应用、施工过程对水汽的敏感问题；并且本发明的聚酰基脲弹性体中不含有游离的异氰酸酯，能够解决游离异氰酸酯的危害问题。

[0016] (2) 本发明，采用聚碳化二亚胺作为固化剂，制备聚酰基脲弹性体时无需高温脱水等复杂工艺，可有效缩短生产时间和减少能源使用。

[0017] 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0018] 下面将更详细地描述本发明的优选实施方式。虽然以下描述了本发明的优选实施方式，然而应该理解，可以以各种形式实现本发明而不应被这里阐述的实施方式所限制。相反，提供这些实施方式是为了使本发明更加透彻和完整，并且能够将本发明的范围完整地传达给本领域的技术人员。

[0019] 本发明的第一方面提供一种聚酰基脲弹性体的制备方法，该制备方法包括：将聚碳化二亚胺，至少含有两个酸性官能团的聚合物以及任选的扩链剂、增塑剂、催化剂和溶剂混合均匀；然后，进行养护，得到所述聚酰基脲弹性体。

[0020] 聚酰基脲是一种由酰基脲键组成的聚合物。其通过碳化二亚胺基团与羧基反应获得。本发明采用异氰酸酯及其衍生物作为聚碳化二亚胺反应物来源，在催化剂的存在下，脱去二氧化碳，将NCO转化为NCN，进而与至少含有两个酸性官能团的聚合物/扩链剂等进行交联或扩链。生成的酰基脲键与氨基甲酸酯键、酰胺键结构类似，具有强极性、易形成强氢键。由于酰基脲基团特点决定产物聚酰基脲具有聚氨酯和聚酰胺的综合特点，因此具有良好的机械性能、耐腐蚀、耐溶剂性等。本发明的聚碳化二亚胺固化剂与异氰酸酯固化剂分子链结构相似（本发明所用聚碳化二亚胺来自聚氨酯固化剂异氰酸酯），但其分子链中不含有NCO基团，因此对水汽不敏感，并且本发明的其它反应物也均对水汽不敏感。

[0021] 根据本发明，优选地，以质量份数计，所述聚碳化二亚胺的用量为8-99份、至少含有两个酸性官能团的聚合物的用量为1-92份、扩链剂的用量为0-10份、增塑剂的用量为0-30份、催化剂的用量为0-0.5份和溶剂的用量为0-30份。

[0022] 根据本发明，优选地，所述增塑剂的用量为5-30份，溶剂的用量为5-30份。

[0023] 根据本发明，优选地，所述聚碳化二亚胺衍生自异氰酸酯、异氰酸酯低聚物、异氰酸酯与多元醇的加成物和异氰酸酯与多元胺的加成物中的至少一种；

[0024] 所述异氰酸酯为脂肪族异氰酸酯和/或芳香族异氰酸酯；

[0025] 所述脂肪族异氰酸酯优选选自异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、三甲基己二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯中的至少一种；

[0026] 所述芳香族异氰酸酯优选选自甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的至少一种

[0027] 其中，所述聚碳化二亚胺优选衍生自甲苯二异氰酸酯和/或二苯基甲烷二异氰酸酯；

[0028] 所述聚碳化二亚胺的重均分子量优选为500-3000；进一步优选为500-2000。

[0029] 本发明中，所述聚碳化二亚胺的官能度大于或等于2。

[0030] 本发明中,聚碳化二亚胺的制备方法为本领域的常规制备方法;聚碳化二亚胺可以自制或商购获得。

[0031] 本发明中,所述异氰酸酯低聚物优选为异氰酸酯二聚体和/三聚体。

[0032] 根据本发明,优选地,所述至少含有两个酸性官能团的聚合物的酸性官能团选自羧酸基、碳酸基、磺酸基、硫醇基、酚基、磷酸基和亚磺酸基中的至少一种;

[0033] 所述至少含有两个酸性官能团的聚合物优选为不饱和脂肪酸聚合物、至少含有两个酸性官能团的聚酯和丙烯酸聚合物中的至少一种,进一步优选为二聚脂肪酸、三聚脂肪酸和羧基丙烯酸树脂中的至少一种;

[0034] 所述不饱和脂肪酸聚合物优选为 C_{10} - C_{50} 的不饱和脂肪酸聚合物;进一步优选为 C_{18} 的不饱和脂肪酸聚合物和/或 C_{16} 的不饱和脂肪酸聚合物;

[0035] 所述至少含有两个酸性官能团的聚合物的重均分子量优选为100-3500,进一步优选为100-1500。

[0036] 根据本发明,优选地,所述扩链剂为含有酸性官能团的扩链剂和/或含有酸酐的扩链剂;优选为甲基四氢苯酐。

[0037] 根据本发明,优选地,所述催化剂为有机金属催化剂,优选为有机锌催化剂、有机铋催化剂和有机锡催化剂中的至少一种,进一步优选为二月桂酸二丁基锡;所述二月桂酸二丁基锡优选为空气化工产品有限公司的T-12。

[0038] 所述增塑剂优选选自氯化石蜡,邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸二异壬酯,柠檬酸酯类增塑剂,植物油酯类增塑剂和聚醚多元醇中的至少一种;优选为邻苯二甲酸二异壬酯;

[0039] 本发明的增塑剂与聚酰基脲弹性体的相容性好,由于增塑剂与聚酰基脲弹性体的相容性好,增塑剂在长期使用中不会发生迁移,其稳定性和协同性显著。

[0040] 所述溶剂优选为有机溶剂,进一步优选选自芳烃油,甲苯,二甲苯,,乙酸乙酯,乙酸丁酯,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砷(DMSO)中的至少一种;所述芳烃油优选为120#溶剂油和/或150#溶剂油。

[0041] 本发明中,所述溶剂可以为质子溶剂和/或非质子溶剂。

[0042] 根据本发明,优选地,所述养护的条件包括:温度为 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度为 $50\pm 10\%$ 。

[0043] 本发明的养护为本领域的常规方法,优选地,所述养护可以为将反应物涂膜后再进行养护;或者将反应物倒入模具再进行养护。

[0044] 本发明的第二方面提供上述制备方法制备的聚酰基脲弹性体。

[0045] 本发明的第三方面提供上述聚酰基脲弹性体在防水涂料、密封胶、胶黏剂、化学注浆加固材料和防水卷材中的应用。

[0046] 本发明的聚酰基脲弹性体与传统聚合多元醇所合成的聚氨酯材料相比,具有较好的耐水解性、耐溶剂、力学性能;本发明能够很好地弥补聚氨酯材料的不足,并且保持聚氨酯材料的优点。本发明的聚酰基脲弹性体具有广泛的用途,可以广泛应用于防水涂料、密封胶、胶黏剂、化学注浆加固材料和防水卷材中。

[0047] 以下通过实施例进一步说明本发明:

[0048] 以下各实施例所用的物料的用量份数均为质量份。

[0049] 以下各实施例所用的二月桂酸二丁基锡购自空气化工产品有限公司的T-12;所用

二聚脂肪酸购自安庆市虹宇化工有限公司,牌号HY-005;所用三聚脂肪酸购自连城百新科技有限公司,牌号BX-6;所用端羧基丁腈液体橡胶购自淄博齐龙化工有限公司,牌号CTBN-25;所用羧基丙烯酸树脂购自淄博泽阳化工有限公司,牌号为ZY01。

[0050] 实施例1

[0051] 取聚碳化二亚胺11.5份于三口瓶中,加入5.3份150#溶剂油,常温下搅拌2小时后;取二聚脂肪酸(重均分子量为560)4份,催化剂二月桂酸二丁基锡0.02份,在强力搅拌情况下加入聚碳化二亚胺溶液中,继续搅拌10分钟。倒入磨具,并在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度 $50\pm 10\%$ 的标准环境下养护7天。脱模并测试。

[0052] 其中,所述聚碳化二亚胺由甲苯二异氰酸酯在有机磷的催化下缩合反应制成,并用单氰酸酯封端;所述聚碳化二亚胺的重均分子量为1704。

[0053] 实施例2

[0054] 取聚碳化二亚胺18.4份于三口瓶中,加入5.3份150#溶剂油,1份邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),常温下搅拌2小时后,加入二聚脂肪酸(重均分子量为560)8份,三聚脂肪酸(重均分子量为900)1份,52号氯化石蜡15份,150#溶剂油6份,在强力搅拌情况下继续搅拌10分钟。倒入磨具,并在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度 $50\pm 10\%$ 的标准环境下养护7天。脱模并测试。

[0055] 其中,所述聚碳化二亚胺由二苯基甲烷二异氰酸酯在有机磷的催化下缩合反应制成,并用单氰酸酯封端;所述聚碳化二亚胺的重均分子量为1360。

[0056] 实施例3:

[0057] 取聚碳化二亚胺固化剂18份于三口瓶中,加入18份醋酸丁酯,常温下高速搅拌1小时后,混合均匀后,加入端羧基丁腈液体橡胶(重均分子量1500)55份,高速搅拌10分钟。倒入磨具,并在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度 $50\pm 10\%$ 的标准环境下养护7天。脱模并测试。

[0058] 其中,所述聚碳化二亚胺由甲苯二异氰酸酯有机磷的催化下缩合反应制成,并用对单异氰酸酯封端;所述聚碳化二亚胺的重均分子量为1820。

[0059] 实施例4

[0060] 取聚碳化二亚胺固化剂18份于三口瓶中,加入18份醋酸丁酯,常温下高速搅拌1小时,混合均匀后,加入二聚脂肪酸(重均分子量为560)1份,甲基四氢苯酚1.5份,催化剂二月桂酸二丁基锡0.03份,常温搅拌30分钟。倒入磨具,并在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度 $80\pm 10\%$ 的标准环境下养护7天。脱模并测试。

[0061] 其中,所述聚碳化二亚胺由甲苯二异氰酸酯在有机磷的催化下缩合反应制成,并用对单异氰酸酯封端;所述聚碳化二亚胺的重均分子量为1820。

[0062] 实施例5

[0063] 取聚碳化二亚胺固化剂21份于三口瓶中,加入5.3份150#溶剂油,1份邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),常温下搅拌2小时后加入二聚脂肪酸(重均分子量为560)5.7份,三聚脂肪酸(重均分子量为900)1份,52号氯化石蜡15份,150#溶剂油6份,在强力搅拌情况下继续搅拌10分钟。倒入磨具,并在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度 $50\pm 10\%$ 的标准环境下养护7天。脱模并测试。

[0064] 其中,所述聚碳化二亚胺由六亚甲基二异氰酸酯在有机磷的催化下缩合反应制成,并用单氰酸酯封端;所述聚碳化二亚胺的重均分子量为1760。

[0065] 实施例6

[0066] 取聚碳化二亚胺固化剂90份于三口瓶中,加入20份醋酸丁酯,常温下高速搅拌1小

时,混合均匀后,加入羧基丙烯酸树脂(重均分子量为800) 60份,甲基四氢苯酐8份,52号氯化石蜡20份,催化剂二月桂酸二丁基锡0.03份,常温搅拌30分钟。倒入磨具,并在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$,湿度 $80 \pm 10\%$ 的标准环境下养护7天。脱模并测试。

[0067] 其中,所述聚碳化二亚胺由甲苯二异氰酸酯在有机磷的催化下缩合反应制成,并用对单异氰酸酯封端;所述聚碳化二亚胺的重均分子量为1820。

[0068] 测试例

[0069] 按照GB/T 19250-2013标准,对实施例1-6所制备的聚酰基脲弹性体进行力学性能测试,具体测试结果见表1。

[0070] 表1

[0071]

| 样品 | 拉伸强度/MPa | 断裂伸长率/% |
|------|----------|---------|
| 实施例1 | 10.57 | 190 |
| 实施例2 | 3.83 | 245 |
| 实施例3 | 1.51 | 350 |
| 实施例4 | 6.47 | 237 |
| 实施例5 | 4.37 | 278 |
| 实施例6 | 8.57 | 230 |

[0072] 以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。