

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C265/14

C08G 18/77

C08G 18/10

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95194625.0

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1069897C

[22] 申请日 1995.8.16

[21] 申请号 95194625.0

[30] 优先权

[32] 1994.8.17 [33] CH [31] 2535/94-7

[86] 国际申请 PCT/EP95/03260 1995.8.16

[87] 国际公布 WO96/05171 德 1996.2.22

[85] 进入国家阶段日期 1997.2.17

[73] 专利权人 隆萨股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 U·道姆 P·哈尔特

[56] 参考文献

GB 852651 1960.10.26 B01D19/00

审查员 朱宝华

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

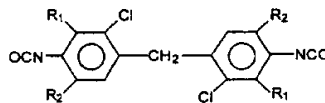
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯)及其聚氨酯

[57] 摘要

通式 I 的 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯)

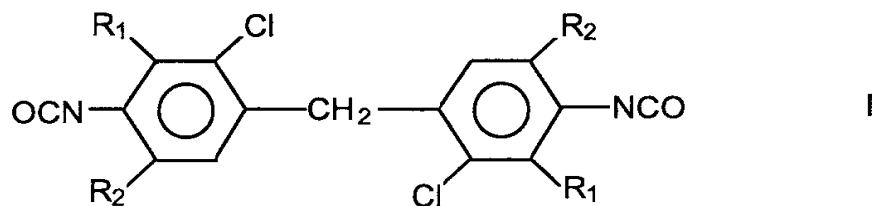
是用于制造耐化学性高、热稳定性好的聚氨酯体系的新型多异氰酸酯。



ISSN 1008-4274

权利要求书

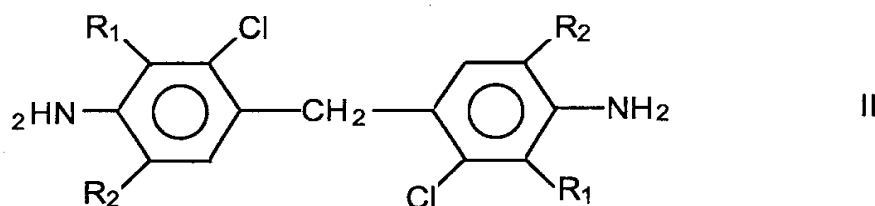
1. 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯), 其通式为



式中 R_1 表示含 1-6 个碳原子的烷基, R_2 表示氯或含 1-6 个碳原子的烷基。

2. 如权利要求 1 所述的 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯), 其特征在于 $R_1=R_2=$ 乙基。

3. 通式 I 的 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯)的制备方法, 其特征在于使通式 II 的 4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二烷基苯胺)



15 式中 R_1 和 R_2 具有上述的定义, 与光气或释放光气的化合物反应。

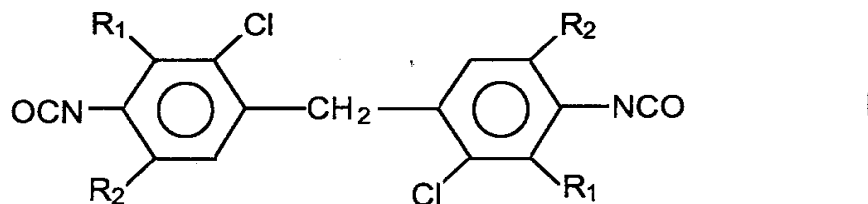
4. 通式 I 的 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯)在制备聚氨酯体系中的应用。

5. 如权利要求 4 的应用, 其特征在于使用 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二乙基苯)酯)。

说明书

4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯)

5 本发明涉及通式 I 的 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯)



10 式中 R_1 表示含 1-6 个碳原子的烷基, R_2 表示氯或含 1-6 个碳原子的烷基、所述多异氰酸酯的制备方法和所述多异氰酸酯在聚氨酯体系中的应用。

聚氨酯体系是指含如下氨基酯基和/或脲基的聚氨酯体系。

作为制造聚氨酯体系的多异氰酸酯, 甲苯-2,4-二异氰酸酯和/或甲苯-2,6-二异氰酸酯(简称为 TDI)或二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(简称为 MDI)仍然具有决定性的意义。

15 TDI 的主要缺点是它的高毒性。虽然在工业上对该化合物采取了严格的防护措施, 但它仍有很大的潜在危险。

由于与多元醇具有高的反应活性, 所以只有在此情况下可选用毒性较低的 MDI, 但不能用芳族多胺处理 MDI。

20 此外, 由于最高使用温度为 100°C , 以 TDI 和 MDI 为基础的聚氨酯体系受到了限制。

因此, 本发明的任务在于开发毒性不高的多异氰酸酯, 由于其反应活性比 MDI 高(tiefer), 这种多异氰酸酯可用常规和已使用的聚氨酯加工方法进行加工。本发明另一个任务是开发可在 100°C 以上温度使用的化学稳定的聚氨酯体系。

这些任务可用上述通式 I 的本发明多异氰酸酯解决。

25 当 R_1 和 R_2 同为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基时, 它们可以相同或不同, 合适的 R_1 和 R_2 是甲基、乙基、正或异丙基、正、异或叔丁基、戊基及其异构体和己基及其异构体。 R_1 和 R_2 最好相同, 且是上述 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基之一。

优选的多异氰酸酯是 R_1 和 R_2 为乙基的 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二乙基苯)酯)。

30 本发明多异氰酸酯的制备按已知的方法进行, 即使适用的多胺与光气或释放光气的化合物(如二光气或三光气)反应(参见 Ullmanns Encykl. d techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 13, S.351 ff.)。

适用的多胺揭示于欧洲专利申请 EP-A 0220641 中。优选的多胺是 4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(M-CDEA)。

光气化反应宜在高温和惰性溶剂(如甲苯或氯苯)中进行。该反应原则上几乎定量进行的。

5 所得的多异氰酸酯显示高的纯度。

原则上按已知的方法将本发明的多异氰酸酯加工成聚氨酯体系，即在常规催化剂和其它添加剂存在下与具有至少两个对多异氰酸酯有活性的氢原子的化合物以及链增长剂反应(参见 Saechtling, Kunststoff Taschenbuch, 24. Ausgabe, erschienen in Carl Hauser Verlag, Muechen 1989, S.429 ff.)。

10 也可以使用本发明多异氰酸酯与其它脂族或芳族多异氰酸酯的混合物、或多异氰酸酯的预聚物或以多异氰酸酯与其它脂族或芳族多异氰酸酯混合物为基础的预聚物。

具有至少两个对多异氰酸酯有活性的氢原子的化合物的合适例子特别是多元醇，如聚醚多元醇、聚酯多元醇或其它多元醇(如聚己酸内酯)。链增长剂的合适例子是多胺(如芳族二胺 MOCA、M-CDEA、M-CDEA 和芳族或脂族二胺的混合物)或多元醇或二甲基硫代甲苯二胺(Dimethylthiotoluoldiamin)的异构体混合物(同上 S.430 或 EP-A-220641)。

此外，所有的常规催化剂(如四甲基丁二胺(TMBDA)、重氮二环辛烷(DABCO)、二月桂酸二丁基锡(DBTC)或有机重金属化合物)可以与添加剂(如增塑剂、稳定剂、阻燃剂、发泡剂或填料)单独或组合使用。

20 本发明多异氰酸酯的一个重要优点是它可用常用聚氨酯方法(如一步反应性注射成型法、两步预聚物法或两步直接法)加工。

当多异氰酸酯用于聚氨酯弹性体中、特别是用于聚氨酯浇铸弹性体中时，最好选择预聚物法。

25 本发明的多异氰酸酯适用于如下反应制得的聚氨酯体系，即

- a) 通式 I 的 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯)与
- b) 具有至少两个对异氰酸酯有活性的氢原子的化合物及
- c) 链增长剂，在常规催化剂和其它添加剂存在下的反应。

优选的是用如下反应制得的聚氨酯体系，即

- 30
- a) 通式 I 的 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二烷基苯)酯)与
 - b) 上述优选的具有至少两个对异氰酸酯有活性的氢原子的化合物及
 - c) 芳族二胺链增长剂，在上述常规添加剂存在下的反应。

特别优选的芳族二胺是 4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二烷基苯胺)，尤其是 4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)，这种芳族二胺既可以单独使用，亦可与其它芳族或脂族二胺或多元醇混合使用，并将 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二乙基苯)酯)用作组分 a)。

用本发明新型多异氰酸酯为基础制得的聚氨酯体系的优点在于，它具有已知聚氨酯体系无法得到的高化学稳定性和高达 180 ℃ 的使用温度。

因此，本发明的聚氨酯体系首先用于聚氨酯弹性体(特别是浇铸弹性体)领域中制造如辊、轮、滚涂层、绝缘体、垫圈或填料。但是完全可以将该聚氨酯体系用作喷涂层或聚氨酯泡沫材料。

实施例

实施例 1a

4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二乙基苯)酯)的制备

- 10 在室温下将 100 克(0.26 摩尔)4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)溶解于高压釜中的 1000 克二氯苯中。30 分钟内向该溶液中导入 57 克(0.58 摩尔)光气。然后在 80 ℃ 将密封高压釜中的反应混合物搅拌 1 小时。减压后，除去产生的氯化氢、剩余的光气和溶剂。结果得到 110 克目标产物(理论产率为 98 %)。

IR(KBr):2288.1 cm^{-1}

^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz), 单位为 ppm: 6.69 s, 2H

4.12 s, 2H

2.91 q, 4H, $J=7.5$ Hz

2.59 q, 4H, $J=7.6$ Hz

1.20 t, 6H, $J=7.6$ Hz

1.15 t, 6H, $J=7.5$ Hz

15

实施例 1b

除用甲苯作溶剂外，按实施例 1a 相似的方法进行。得到 109 克目标产物。

- 20 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二乙基苯)酯)与聚氨酯体系中现有异氰酸酯的对比试验

1. 使用的异氰酸酯

MCDE-I 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(3-氯-2,6-二乙基苯)酯)=本发明化合物

MDE-I 4,4'-亚甲基-双(异氰酸(2,6-二乙基苯)酯) = 对比物质

MDI 4,4'-亚甲基-双(异氰酸苯酯) = 对比物质

2. 预聚物的制备(组分 A)

- 25 预聚物 1(本发明)

分子量为 650 的聚丁二醇(PTMG; Tetrathane 650, Du Pont)和 MCDE-I 的预聚

物。

在氮气和 80 °C 下将 1850 克(4 摩尔)的 MCDE-I(纯度为 94 %)熔化, 加入反应瓶中, 搅拌下在 30 分钟内加入 1300 克(2 摩尔)PTMG。该 PTMG 是线型的, 在加入异氰酸酯之前已在 100 °C 和 2500Pa 真空下进行 1 小时脱水处理。加完 PTMG 后, 在 90 °C 和氮气下继续搅拌 2 小时。

结果得到游离 NCO 基团含量为 5.2 % 的预聚物。我们将此预聚物称为 “ PTMG 650-MCDE-I”。

预聚物 2(本发明)

10 分子量为 2000 的聚丁二醇(PTMG; Tetrathane 2000, Du Pont)和 MCDE-I 的预聚物。

在氮气和 80 °C 下将 1234 克(2.67 摩尔)的 MCDE-I(纯度为 95 %)熔化, 加入反应瓶中, 搅拌下在 30 分钟内加入 2133 克(1.066 摩尔)PTMG。该 PTMG 是线型的, 在加入异氰酸酯之前已在 100 °C 和 2500Pa 真空下进行 1 小时脱水处理。加完 PTMG 后, 在 90 °C 和氮气下继续搅拌 2 小时。

结果得到游离 NCO 基团含量为 3.96 % 的预聚物, 我们将此预聚物称为 “ PTMG 2000-MCDE-I”。

预聚物 3(本发明)

20 分子量为 2000 的聚己内酯二醇(PCL; CAPA 220, Interlox)与 MCDE-I 的预聚物。

在氮气和 80 °C 下将 1245 克(2.7 摩尔)的 MCDE-I(纯度为 94 %)熔化, 加入反应瓶中, 搅拌下在 30 分钟内加入 2133 克(1.066 摩尔)PCL。该 PCL 是线型的, 在加入异氰酸酯之前已在 100 °C 和 2500Pa 真空下进行 1 小时脱水处理。加完 PCL 后, 在 90 °C 和氮气下继续搅拌 2 小时。

结果得到游离 NCO 基团含量为 3.92 % 的预聚物。我们将此预聚物称为 “ PCL 2000-MCDE-I”。

预聚物 4(对比)

30 分子量为 2000 的 PTMG(Tetrathane 2000, Du Pont)和 MDE-I 的预聚物。

在氮气和 80 °C 下将 1158 克(3 摩尔)的 MDE-I(纯度为 94 %)熔化, 加入反应瓶中, 搅拌下在 30 分钟内加入 2400 克(1.2 摩尔)PTMG。该 PTMG 是线型的, 在加入异氰酸酯之前已在 100 °C 和 2500Pa 真空下进行 1 小时脱水处理。加完 PTMG 后, 继续在 90 °C 和氮气下搅拌 2 小时。

35 结果得到游离 NCO 基团含量为 4.32 % 的预聚物。我们将此预聚物称为 “ PTMG 2000-MDE-I”。

预聚物 5(对比)

分子量为 2000 的 PCL(CAPA 220, Interlox)和 MDE-I 的预聚物。

用等量的 PCL 代替预聚物 4 中的 PTMG，在相同的条件下得到游离 NCO 基团含量为 4.23%的预聚物。我们称此预聚物为“PCL 2000-MDE-I”。

预聚物 6

分子量为 2000 的 PCL(CAPA 220, Interlox)和 MDI 的预聚物。

在氮气和 60 °C 下将 400 克(1.6 摩尔)的 MDI 熔化，加入反应瓶中，加热至 80 °C，搅拌下在 10 分钟内加入 1000 克(0.5 摩尔)PCL。该 PCL 是线型的，在加入异氰酸酯之前已在 100 °C 和 2500Pa 真空下进行 1 小时脱水处理。加完 PCL 后，再在 80 °C 和氮气下搅拌 2 小时。

结果得到游离 NCO 基团含量为 6.6 % 的预聚物。我们将此预聚物称为“PCL 2000-MDI”。

3. 组分 B

组分 B 既可是熔融的二胺*，也可是相应二胺或二胺混合物在适用多元醇中的透明脱气且冷却至加工温度(80 °C)的溶液。此外，该多元醇溶液含有 0.3 % 有机铋化合物(Cosca®t 83 Catalyst der CasChem. Inc., New Jersey)，以整个体系(组分 A + B)为基准。

- * I 4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)M-CDEA
- II 二胺混合物, Luvocure MUT-HT, Lehmann & Voss
- III 二甲基硫代甲苯二胺的 2,4 和 2,6 异构体混合物, Ethacure 300, Albemarle Inc.

4. 试样的制备

在 80 °C 和 30 秒钟内将预聚物(组分 A)和二胺(链增长剂; 组分 B)按 1:0.95 的摩尔比(NCO 基与游离 OH-基和 NH₂ 基的总和之比)均匀混合，倒入内部尺寸为 200*200*2(毫米)且预热至 110 °C 的金属模具中，最后在开始胶凝时(Topfzeit)将其放在压力机中在 200 巴和 110 °C 的条件下压制。完全硬化(Entformzeit)后将其取出(entformen)，并在 110 °C 退火 16 小时。由硬化的弹性体制备试样。

5. 试验参数:

肖氏 A 和肖氏 D 硬度	DIN 53505
抗扯性[N/mm]	DIN 53515
抗拉强度[N/mm ²]	DIN 53504

100%应变时的应力

DIN 53504

断裂伸长 %

DIN 53504

表 1

二胺 M-CDEA(I)的结果

预聚物编号	“I”在组分B中的%摩尔	“G.A.”组分B对100组分A	凝胶时间 (Topfzeit)	成型时间 (Entformzeit)	硬度/室温		硬度/175℃ 肖氏 A	抗扯性 [N/mm]	抗拉强度 [N/mm ²]	100%伸长时的应力	断裂伸长 %
					肖氏 A	肖氏 D					
1(本发明)	100	21.0	2'00"	20'	99	69	99	-	-	-	-
2(本发明)	100	17.0	2'30"	20'	98	45		53.3	19.7	9.2	433
2(本发明)	66	40.0	2'00"	45'	91	33		47.7	18.3	5.2	809
4(对比)	100	18.2	3'00"	45'	97	43		47.7	8.6	7.5	388
4(对比)	66	44.0	7'30"	60'	91	28		35.0	15.0	4.5	854
3(本发明)	100	16.0	2'30"	20'	98	52	97	73.5	17.7	11.4	353
3(本发明)	66	16.0	2'30"	45'	92	37		59.4	25.7	5.7	593
5(对比)	100	18.7	5'00"	60'	98	45	95	64.2	12.1	9.2	440
5(对比)	66	45.0	5'10"	60'	92	32	-	50.2	22.8	5.1	750
6(对比)	66	72.0	19"	9'	88	-	-	64.0	35.1	-	-
6(对比)	100	30.0	20"	5'	98	55	-	74.0	25.6	-	-

表 2

用二胺混合物 Luvocure MUT-HT ex Lehmann & Voss (II)的结果

预聚物编号	预聚物: 组分 B 的 重量比	凝胶时间	成型时间	硬度/室温		硬度/175 °C 肖氏 A	抗扯性 [N/mm]	抗拉强度 [N/mm ²]	100%伸长时 的应力	断裂伸长 %
				肖氏 A	肖氏 D					
2(本发明)	100:20.5	2'00"	40'	97	46	95	60.9	17.2	9.1	510
4(对比)	100:22.0	4'30"	45'	97	40	93	50.2	13.9	7.0	754
3(本发明)	100:19.0	2'40"	40'	98	47	95	76.8	20.7	9.7	464
5(对比)	100:22.5	5'20"	60'	97	46	95	60.9	17.2	9.1	510

表 3

用二胺异构体混合物 Ethacure 300(二甲基硫代甲苯二胺的 2,4 和 2,6 异构体)(购自 Albemarle Inc. USA)的结果

预聚物编号	预聚物： 组分 B 的 重量比	凝胶时间	成型时间	硬度/室温		硬度/175℃ 肖氏 A	抗 扯 [N/mm]	抗 拉 强 度 [N/mm ²]	100% 伸 长 时 的应力	断裂伸长 %
				肖氏 A	肖氏 D					
1(本发明)	100:12.0	1'30"	13'	99	67	95	100.5	32.0	26.1	165
2(本发明)	100:9.6	3'30"	20'	95	41		48.8	35.4	7.4	525
4(对比)	100:10.2	6'20"	45'	93	33		31.6	13.1	5.9	658
3(本发明)	100:9.0	4'00"	20'	95	40		66.6	42.4	8.2	479
5(对比)	100:10.5	6'20"	60'	94	36		45.0	18.1	6.9	571