

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480022514.1

[51] Int. Cl.

C07C 311/03 (2006.01)

C07C 311/04 (2006.01)

C07C 311/07 (2006.01)

C07C 311/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100455565C

[51] Int. Cl. (续)

C08L 75/04 (2006.01)

C07D 263/48 (2006.01)

C07D 277/52 (2006.01)

C07D 241/20 (2006.01)

[22] 申请日 2004.7.26

[21] 申请号 200480022514.1

[30] 优先权

[32] 2003.8.7 [33] DE [31] 10336186.3

[86] 国际申请 PCT/EP2004/008342 2004.7.26

[87] 国际公布 WO2005/017037 德 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.6

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 J·科切 R·哈尔帕普

[56] 参考文献

US4324879A 1982.4.13

US4960848A 1990.10.2

US2003013872A1 2003.1.16

CN1103409A 1995.6.7

审查员 陈 辉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 14 页

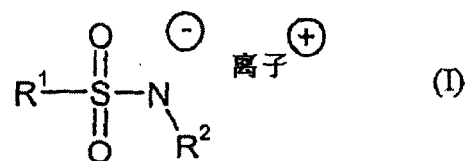
[54] 发明名称

磺酰胺阴离子用作 NCO 低聚反应的催化剂

[57] 摘要

本发明涉及磺酰胺盐作为催化剂在异氰酸酯低聚化中的应用,以及一种使用本发明的催化剂进行 NCO 低聚反应的方法。

1. 通式(I)的磺酰胺盐作为催化剂在异氰酸酯低聚化中的应用,



其中,

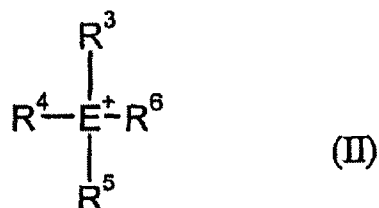
R^1 是任选支化的脂族 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 基,

R^2 是如 R^1 所定义的基或为苯基、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、2-嘧啶基、2-噻唑基、2-苯并噻唑基、2-吡嗪基、2-吡啶基和 4-吡啶基,

离子 $^{\oplus}$ 是碱金属或碱土金属阳离子或铵离子或磷离子。

2. 如权利要求 1 所述的通式(I)的磺酰胺盐作为催化剂在异氰酸酯低聚化中的应用, 其特征在于,

离子 $^{\oplus}$ 是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或通式(II)的一价铵阳离子或磷阳离子,



其中,

E 是氮或磷, 且

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为等同或不同的脂族、脂环族或芳脂族、任选含杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 基。

3. 一种异氰酸酯低聚化的方法, 其特征在于, a) 在 b) 和 c) 存在下发生低聚反应, 其中

a) 为一种或多种平均异氰酸酯官能度 ≥ 1 的有机化合物;

b) 为包含一种或多种如权利要求 1 或 2 中所述通式 (I) 的磺酰胺盐的催化剂, 以及

c)为任选的 C_1 - C_{10} 醇或二甲基亚砷。

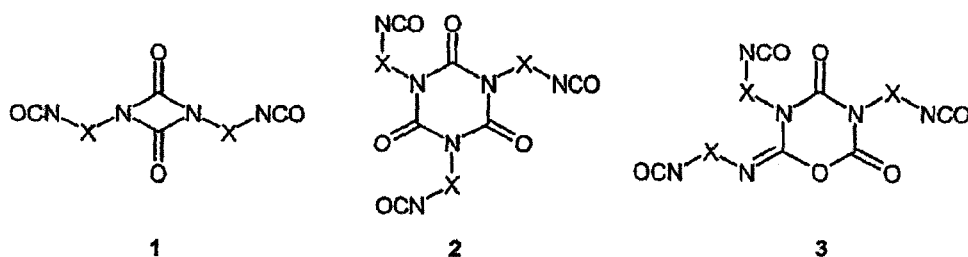
4.如权利要求3所述的异氰酸酯低聚化的方法，其特征在于，异氰酸酯低聚反应在 20°C 至 100°C 的温度下进行，直到所有异氰酸酯基团的 10-60 摩尔% 发生转化，然后加入催化剂毒剂终止低聚反应，通过蒸馏分离除去未反应的单体异氰酸酯。

磺酰胺阴离子用作 NCO 低聚反应的催化剂

本发明涉及磺酰胺 (sulphonamide) 盐作为催化剂在异氰酸酯低聚化中的应用, 以及一种使用本发明的催化剂进行 NCO 低聚反应的方法。

由于单体二异氰酸酯具有挥发性和毒性, 因此不能用作聚氨酯涂料体系的交联剂, 所以通常是使用单体含量低的高分子量衍生物, 例如那些基于脲二酮 (uretdione)、异氰脲酸酯、缩二脲、氨基甲酸乙酯或脲基甲酸酯的高分子量衍生物。例如, 关于这些多异氰酸酯的综述和如何制备它们的描述见 J.Prakt.Chem./Chem.Ztg.1994,336,185-200。

一般通过两个或三个 NCO 官能团互相反应来进行的异氰酸酯的低聚反应会得到下列通式 1-3 所示的结构, 其中脲二酮结构(类型 1)和异氰脲酸酯结构(类型 2)是工业上非常重要的结构。



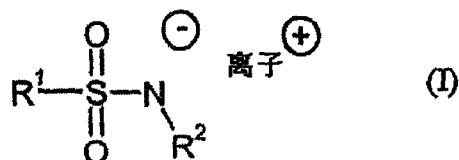
X=碳主链

文献中已描述了多种作为催化剂用在低聚反应中的共价型和离子型催化剂(J.Prakt.Chem./Chem.Ztg.1994, 336, 185-200)。但是, 不带电荷的共价型结构比类盐的化合物表现出更低的活性, 以致于对于给定的转化反应, 需要使用更多的催化剂或延长反应的时间。

DE-A3100263、EP-A339396 和 EP-A330966 中描述了用于异氰酸酯低聚反应的类盐结构的催化剂, 诸如羧酸盐、氟化物和氢氧化物。这些催化剂在形成异氰脲酸酯(类型 2)中表现出高选择性, 但是几乎没有或者根本没有任何二聚的结构(类型 1)形成。

已经发现,磺酰胺盐是同样高活性的 NCO 低聚反应催化剂,可以得到二聚产物和/或三聚产物,并且特别是在脂环族异氰酸酯的情况下,通过改变硫和/或氮上的取代基就可以在很广的范围内改变二聚体与三聚体的比例。

因此,本发明提供通式(I)磺酰胺盐在异氰酸酯低聚化中的应用,



其中,

R^1 、 R^2 各自独立地为等同或不同的脂族、脂环族、芳族或芳脂族基,这些基任选是支化的、取代的和/或含杂原子的,

离子⁽⁺⁾是有机或无机阳离子。

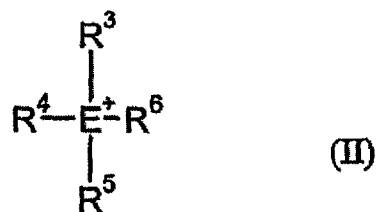
较佳地,

R^1 是任选支化和/或取代的脂族或脂环族 C_1 - C_{24} 基,其任选含有多达三个选自氧、硫或氮的杂原子,

R^2 是上述 R^2 所定义的一类基,以及

离子⁽⁺⁾是碱金属或碱土金属阳离子或铵离子或磷离子。

优选的所述阳离子(离子⁽⁺⁾)的例子是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 以及通式(II)的铵阳离子或磷阳离子,

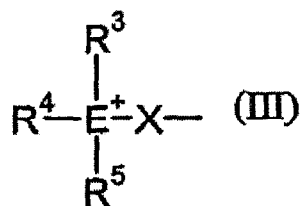


其中,

E 是氮或磷,

R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地为等同或不同的脂族、脂环族或芳脂族、任选含杂原子的基或氢原子,以及

R^6 如上述 R^3 、 R^4 或 R^5 所定义或如通式(III)



其中,

X 是二价的、任选含杂原子的脂族、脂环族或芳脂族 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 基, 以及 R^3 、 R^4 、 R^5 和 E 如上所定义。

更佳地,

R^1 是任选支化的脂族或脂环族 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 基, 其任选最多含有 3 个选自元素氧、硫、氮的杂原子和/或任选含有卤素、氰基(cyanide)、硝基、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基和/或二烷基氨基取代基,

R^2 如上述更佳的 R^1 所定义, 或者是选自基团苯基、甲基、萘基、联苯基、菲基、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、吡咯、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、喹啉、异喹啉、酞嗪、喹喔啉、喹唑啉、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、噁唑、苯并噁唑、异噁唑、苯并异噁唑、呋喃、苯并呋喃、噻吩和苯并噻吩的基, 其任选含有一个或多个选自基团卤素、硝基、氰基、羰基、羰基烷基、羰基芳基、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基和二烷基氨基的取代基, 以及

离子⁽⁺⁾是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或通式(II)的一价铵阳离子或磷阳离子,

其中, E 是氮或磷, 以及

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为等同的或不同的脂族、脂环族或芳脂族、任选含杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 基。

最佳地,

R^1 如上述的更佳的 R^1 所定义,

R^2 是如 R^1 所定义的基或选自基团苯基、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、2-嘧啶基、2-噻唑基、2-苯并噻唑基、2-吡嗪基 (2-pyrazyl)、2-吡啶基和 4-吡啶基, 以及

离子⁽⁺⁾是如上述更佳的离子⁽⁺⁾所定义的一价阳离子。

本发明还提供一种异氰酸酯低聚化的方法，其中 a)在 b)和 c)存在下发生低聚反应，其中

- a)为一种或多种平均 NCO 官能度 ≥ 1 的有机化合物；
- b)为包含一种或多种通式(I)的磺酰胺盐的催化剂，以及
- c)为任选的溶剂。

在本发明方法中，组分 a)可包括所有本领域技术人员已知的，NCO 官能度 ≥ 1 、优选 ≥ 2 的脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族异氰酸酯，它们可单独使用或相互混合作为任何所需的混合物使用，它们是通过光气化过程还是非光气化过程制备是无关紧要的。

优选使用上述种类的脂族、脂环族和/或芳脂族异氰酸酯，其具有碳原子数为 3-30、优选 4-20 的碳主链(除去存在的 NCO 基团)。

特别优选的组分 a)的化合物是上述种类的具有与脂族和/或脂环族连接的 NCO 基团的化合物，诸如，双(异氰酸基烷基)醚、双-和三-(异氰酸基烷基)苯、-甲苯和二甲苯、丙烷二异氰酸酯、丁烷二异氰酸酯、戊烷二异氰酸酯、己烷二异氰酸酯(例如，1,6-己二异氰酸酯，HDI)、庚烷二异氰酸酯、辛烷二异氰酸酯、壬烷二异氰酸酯(例如，三甲基-HDI(TMDI)，一般作为 2,4,4 和 2,2,4 异构体的混合物)、壬烷三异氰酸酯(例如，4-异氰酸基甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯)、癸烷二异氰酸酯、癸烷三异氰酸酯、十一烷二异氰酸酯、十一烷三异氰酸酯、十二烷二异氰酸酯、十二烷三异氰酸酯、1,3-和 1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷(H_6XDI)、3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI)、双(4-异氰酸基环己基)甲烷($H_{12}MDI$)、双(异氰酸基甲基)降冰片烷(NBDI)或 3(4)-异氰酸基甲基-1-甲基环己基异氰酸酯(IMCI)。

特别优选的组分 a)的化合物是 1,6-己二异氰酸酯(HDI)、三甲基-HDI(TMDI)、2-甲基戊烷 1,5-二异氰酸酯(MPDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,3-和 1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷(H_6XDI)、双(异氰酸基甲基)降冰片烷(NBDI)、3(4)-异氰酸基甲基-1-甲基环己基异氰酸酯(IMCI)和/或 2,4'-和/或 4,4'-双(异氰酸基环己基)甲烷($H_{12}MDI$)或这些异氰酸酯的混合物。

也可以使用合适的单官能异氰酸酯。

在本发明方法中,以组分 a) 的量为准计,催化剂 b) 的量为 0.01 摩尔%至 10 摩尔%,优选 0.05 摩尔%至 5 摩尔,更优选 0.1 摩尔%至 3 摩尔%,本文中的摩尔%数是指以摩尔计的所用组分 a) 中异氰酸酯的物质总量。

本发明方法的催化剂 b) 优选使用排它地通式(I)的磺酰胺。

催化剂 b) 可以未溶解的形式作为化合物本身或以溶液的形式使用在本发明方法中。在以溶液的形式使用时,应对溶剂加以选择,以使在用分子或离子型离解剂(dissociation)溶解催化剂时,它不会因为化学反应而改变一个或多个磺酰胺离子的组成和/或分子结构。同时,溶剂对 NCO 官能团必须是惰性的,或者与异氰酸酯反应只生成脲、缩二脲、氨基甲酸乙酯或脲基甲酸酯基团。

当催化剂 b) 以溶液形式使用时,优选使用直链或支链的 C_1 - C_{20} 醇,优选 OH 官能度 ≥ 1 的 C_1 - C_{10} 醇,诸如甲醇、乙醇、1-和 2-丙醇、同分异构的丁醇、2-乙基己醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、1,3-和 1,4-丁二醇或 1-甲氧基-2-丙醇。

在本发明的一个优选实施方式中,催化剂 b) 以溶液的形式使用。

在本发明方法中,如果合适的话也可以使用作为组分 c) 的溶剂,但优选的是除任选使用的催化剂溶剂外,不使用作为组分 c) 的其它溶剂。

本发明的方法优选在 0℃至 100℃、更优选在 20℃至 100℃的温度下进行。

要理解,如果需要的话,本发明方法也可在减压或加压下进行。

本发明方法可连续或分批进行。连续过程包括,例如,在管式反应器中或在阶式槽装置中制备,而分批过程是例如在一个槽或一个瓶中进行反应。

在本发明的一个优选实施方式中,以初始存在的 NCO 基团的总量为准计,NCO 低聚反应进行到转化率为 10 摩尔%至 60 摩尔%时停止,未反应的异氰酸酯用(例如)任选减压的蒸馏方法来分离除去,得到树脂形式的低聚化的异氰酸酯。

适用于终止低聚反应的技术原则上包括本领域技术人员已知的所有的方
法(J.Prakt.Chem./Chem.Ztg.1994, 336, 185-190)。这些方法包括通过萃取或过滤等方法来除去催化剂,如果合适的话,可以借助于吸附载体材料,通过热处理和/或加入酸或酸的衍生物来使催化剂体系失去活性,这些酸或酸的衍生物诸如苯甲酰氯、邻苯二酰氯、三价磷酸、亚磷酸或亚磷酸、次磷酸、磷酸或磷酸

或上述这些含磷的酸的酸酯 (acidic ester)。优选的终止剂是磷酸单烷酯或磷酸二烷酯, 诸如磷酸(二)丁酯、磷酸(二)辛酯或磷酸(二)三己酯, 硫酸或其酸酯, 或磺酸, 诸如优选的甲磺酸和对苯甲磺酸, 或磺酸酯, 如对苯甲磺酸酯。

终止反应所需的催化剂毒剂的量由活性催化剂的量决定。一般来说, 以初始使用的催化剂的量为基准计, 使用 70-150 摩尔%的终止剂; 以催化剂的使用量为基准计, 优选使用等摩尔量的终止剂。

由本发明的方法得到的多异氰酸酯可通过现有技术中常用的方法来进行分离和纯化, 这些常用的方法诸如薄膜蒸馏、萃取、结晶和/或分子蒸馏。得到的产物是无色或微带颜色的液体或固体。

用于异氰酸酯低聚反应的本发明催化剂的一个特别优点在于该催化剂在形成异氰脲酸酯方面选择性高, 如果适当的话, 对形成脲二酮也是一样的; 它们在此情况下是高活性的, 如果有亚氨基噁二嗪二酮部分形成, 那也是非常少的。在脂环族异氰酸酯的低聚反应中, 本发明的催化剂还特别表现出能形成 NCO 二聚体的趋势, 这种趋势对于离子型催化剂来说是出乎意料的高。

依据本发明制备的多异氰酸酯是制备各种不同用途的聚合物的原料, 例如, 制备泡沫塑料或不发泡塑料或聚氨酯涂料, 特别是制备施涂于如木材、塑料、皮革、金属、纸张、水泥、砖石、陶瓷和织物之类的材料上的单组分或双组分聚氨酯涂料、胶粘剂和助剂。

实施例

转化率的百分数通过将转化的异氰酸酯的量除以使用的异氰酸酯的总量再乘以 100 来计算。除非另有指示, 所有的其它百分数应理解为重量百分数。

本发明实施例和对比例中所述的树脂的 NCO 含量依据 DIN 53 185 通过滴定来确定。

所用物质的缩写

DMSO: 二甲基亚砷

n-Bu 或 Bu: 正丁基

i-PrOH: 异丙醇

在 23℃ 下使用来自 Haake(Karlsruhe, 德国)的粘度计 VT550, 锥形盘测量装置 PK 100 来测量多异氰酸酯的动态粘度。测量在不同的剪切速率下进行, 是为了确保本发明所述的多异氰酸酯混合物的流变性质与对比产物一样对应于理想牛顿液体的流变性质, 因此, 不需要陈述剪切速率。

为了确定异氰酸酯的转化率, 将制备的 20 毫克至 40 毫克反应混合物溶解在 3 毫升氯仿中, 并用凝胶渗透色谱(柱 MZ-Gel Sdplus 500A 5 微米, MZ-Analysentechnik, Mainz, 德国)进行分析。因为测量溶液是被高度稀释的, 所以不需要去活催化剂。NCO 转化率或树脂产率可由检测到的单体异氰酸酯的量来进行计算。

随后, 通过分析所形成的类型 1-3 的结构来确定所用催化剂的选择性。这通过向 KBr 盘之间的测量区域内加入 30 微升反应混合物, 用 IR 光谱(光谱仪: Arid-Zone®, 来自 Bomem, Quebec, 加拿大, 扫描数 10, 分辨率 2 厘米⁻¹)来完成。在 1760 厘米⁻¹(类型 1 的结构)、1690 厘米⁻¹(类型 2 的结构)和 1780 厘米⁻¹(类型 3 的结构)处的振动频率可用来表明形成了类型 1-3 的结构。当形成不止一种结构类型时, 用 ¹³C-NMR 测量方法来进行定量评估, 并通过信号积分来计算产物的量。

对于 ¹³C-NMR 分析, 各将 0.5 毫升反应混合物与化学计量的(以所用催化剂的量为基准)磷酸二正丁酯混合, 以使催化剂失去活性, 从而阻止进一步的反应。加入氘代氯仿, 得到浓度约为 50 重量%的树脂。测量在来自德国 Karlsruhe, Bruker 的 DPX 400 上进行, ¹³C 共振频率为 100MHz。所用的 ppm 级参照物是作为内标的四甲基硅烷。所讨论的化合物的化学位移数据引自文献(参见, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1986, 141, 173-183 及其引用文献)和/或通过测量标准样来获得。

本发明催化剂的制备

实施例 1: 正丁基-N-正丙基磺酰胺的制备

将 6.9 毫升正丙胺(4.9 克, 84 毫摩尔)和 11.6 毫升三乙胺(8.5 克, 84 毫摩尔)在室温下溶解在 85 毫升二氯甲烷中。同样在室温下于 1 小时内将 10.9 毫升正丁烷磺酰氯(13.1 克, 84 毫摩尔)滴加到此溶液中。在将反应混合物搅拌 20 小时后, 用 50 毫升水洗涤两次。用硫酸镁干燥有机相, 蒸馏除去二氯甲烷, 留下的油状剩余物在真空下干燥。得到 13.5 克目标化合物, 其组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 2: 正丁基-N-(2-甲氧基乙基)磺酰胺的制备

将 6.4 毫升 2-甲氧基乙胺(5.5 克, 73.7 毫摩尔)和 10.2 毫升三乙胺(7.4 克, 73.7 毫摩尔)在室温下溶解在 72 毫升二氯甲烷中。同样在室温下于 1 小时内将 9.6 毫升正丁烷磺酰氯(11.5 克, 73.7 毫摩尔)滴加到此溶液中。在室温下将反应混合物搅拌 1 小时后, 用 100 毫升水洗涤两次。用硫酸镁干燥有机相, 蒸馏除去二氯甲烷, 留下的油状剩余物在真空下干燥。得到 12.4 克目标化合物, 其组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 3: 正丁基-N-4-甲基哌嗪基磺酰胺的制备

将 8.9 毫升 1-氨基-4-甲基哌嗪(8.5 克, 73.7 毫摩尔)和 10.2 毫升三乙胺(7.4 克, 73.7 毫摩尔)在室温下溶解在 72 毫升二氯甲烷中。同样在室温下于 1 小时内将 9.6 毫升正丁烷磺酰氯(11.5 克, 73.7 毫摩尔)滴加到此溶液中。在室温下将反应混合物搅拌 22 小时后, 用 100 毫升水洗涤两次。用硫酸镁干燥有机相, 蒸馏除去二氯甲烷, 留下的油状剩余物在真空下干燥。得到 11.6 克目标化合物, 其组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 4: 正丁基-N-异噁唑磺酰胺的制备

将 6.2 克 3-氨基异噁唑(73.7 毫摩尔)和 10.2 毫升三乙胺(7.4 克, 73.7 毫摩尔)在室温下溶解在 72 毫升 THF 中。同样在室温下于 1 小时内将 9.6 毫升正丁烷磺酰氯(11.5 克, 73.7 毫摩尔)滴加到此溶液中。在室温下将反应混合物搅拌 22 小时后, 用 200 毫升二氯甲烷稀释, 然后用 200 毫升 1N 的 NaOH 经过摇晃萃取两次。使用浓 HCl 小心将水相的 pH 调节到 1-2, 然后用 100 毫升二氯甲烷萃取两次。在用硫酸镁干燥后, 除去有机相中的溶剂, 在真

空下干燥油状剩余物。得到 7.8 克目标化合物，其组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 5：正丁基-N-2-噻唑基磺酰胺的制备

将 7.4 克 2-氨基噻唑(73.7 毫摩尔)和 10.2 毫升三乙胺(7.4 克, 73.7 毫摩尔)在室温下溶解在 100 毫升 THF 中。再在室温下于 1 小时内将 9.6 毫升正丁烷磺酰氯(11.5 克, 73.7 毫摩尔)滴加到此溶液中。在室温下将反应混合物搅拌 21 小时后，再加入 4 毫升正丁烷磺酰氯(4.8 克, 30.8 毫摩尔)，并继续在室温下搅拌 20 小时。用 100 毫升 1N 的 NaOH 对反应混合物洗涤两次，然后用水洗涤到中性(pH6-7)。用硫酸镁干燥有机相，然后除去有机相中的溶剂。用 80 毫升叔丁基甲基醚对所得的 9.0 克粗产物进行重结晶。得到 3.2 克目标化合物，其组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 6：正丁基-N-吗啉磺酰胺的制备

将 3.8 克 N-氨基吗啉(36.9 毫摩尔)和 5.1 毫升三乙胺(3.7 克, 36.9 毫摩尔)在室温下溶解在 40 毫升二氯甲烷中。再在室温下于 1 小时内将 4.8 毫升正丁烷磺酰氯(5.8 克, 36.9 毫摩尔)滴加到此溶液中。在室温下将反应混合物搅拌 20 小时后，用 50 毫升水经过摇晃萃取反应混合物两次。用硫酸镁干燥有机相并浓缩。用 30 毫升叔丁基甲基醚对所得的 6.7 克粗产物进行重结晶。所得目标产物的组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 7：正丁基-N-吡嗪磺酰胺的制备

将 7.0 克氨基吡嗪(73.7 毫摩尔)和 10.2 毫升三乙胺(7.4 克, 73.7 毫摩尔)在室温下溶解在 72 毫升二氯甲烷中。再在室温下于 1 小时内将 9.6 毫升正丁烷磺酰氯(11.5 克, 73.7 毫摩尔)滴加到此溶液中。在室温下搅拌 20 小时后，将批料与 100 毫升水混合，然后用 200 毫升二氯甲烷萃取两次。有机相用 100 毫升水洗涤一次，并用硫酸镁进行干燥。用 200 毫升 1N 的 NaOH 萃取在 200 毫升二氯甲烷中的粗产物。用浓 HCl 将水相的 pH 调节到 1-2，然后用 200 毫升二氯甲烷进行萃取。用硫酸镁干燥有机相并浓缩。得到 4.0 克目标化合物，其组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 8：正丁基-N-苯基磺酰胺的制备

将 9.9 克苯胺(10.1 克, 108.4 毫摩尔)和 15 毫升三乙胺(11.0 克, 108.4 毫摩尔)在 50℃下溶解在 108 毫升二氯甲烷中。再在 50℃下于 1 小时内将 14.1 毫升正丁烷磺酰氯(17.0 克, 108.4 毫摩尔)滴加到此溶液中。在 50℃下搅拌 15 分钟后, 用 100 毫升水将反应混合物萃取两次。用 150 毫升 1N 的 NaOH 萃取在 150 毫升二氯甲烷中的溶液中的所得粗产物。用浓 HCl 将水相的 pH 调节到 1-2, 并用 100 毫升二氯甲烷进行萃取。用硫酸镁干燥, 并通过蒸馏除去二氯甲烷, 得到 17.0 克目标化合物, 其组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 9: 正丁基-N-正丙基磺酰胺阴离子的四丁基铵盐的合成

将来自实施例 1 的 6.7 克正丁基-N-正丙基磺酰胺(37.3 毫摩尔)溶解在 7.5 毫升甲醇中所形成的溶液在室温下滴加到 7.1 毫升 30%浓度的甲醇钠溶液(37.3 毫摩尔)中。在室温下继续搅拌 1 小时, 然后逐滴加入 16.9 克浓度为 61.4%的氯化四丁基铵(37.3 毫摩尔)的异丙醇溶液。将混合物在室温下再搅拌 1 小时, 然后过滤除去沉淀的 NaCl。滤液在真空下除去溶剂。剩余物在真空下干燥, 以除去最后的溶剂残余物。得到 14.1 克油状产物。目标化合物的组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 10-15

通过与实施例 9 类似的步骤, 制备实施例 2、3 和 5-8 的磺酰胺的四丁基铵盐, 并用 NMR 光谱进行表征。

实施例 16: 正丁基-N-正丙基磺酰胺阴离子的四丁基磷盐的合成

将来自实施例 1 的 6.7 克正丁基-N-正丙基磺酰胺(37.3 毫摩尔)溶解在 7.5 毫升甲醇中所形成的溶液在室温下滴加到 7.1 毫升 30%浓度的甲醇钠溶液(37.3 毫摩尔)中。在室温下继续搅拌 1 小时, 然后逐滴加入 15.4 克浓度为 71.4%的氯化四丁基磷(37.3 毫摩尔)的异丙醇溶液。将混合物在室温下再搅拌 1 小时, 然后过滤除去沉淀的 NaCl。滤液在真空下除去溶剂。剩余物在真空下干燥, 以除去最后的溶剂残余物。得到 16.6 克油状产物。目标化合物的组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 17-22

通过与实施例 16 类似的步骤, 制备实施例 2、3 和 5-8 的磺酰胺的四丁基磷盐, 并用 NMR 光谱进行表征。

实施例 23: 正丁基-N-苯基磺酰胺阴离子的三正丁基十四烷基磷盐的合成

将来自实施例 8 的 2.2 克正丁基-N-苯基磺酰胺(10.5 毫摩尔)溶解在 7 毫升甲醇中所形成的溶液在室温下滴加到 2 毫升 30%浓度的甲醇钠溶液(10.5 毫摩尔)中。在室温下继续搅拌 1 小时, 然后逐滴加入 4.6 克氯化三正己基十四烷基磷(10.5 毫摩尔)。将混合物在室温下再搅拌 1 小时, 然后过滤除去沉淀的 NaCl。滤液在真空下除去溶剂。剩余物在真空下干燥, 以除去最后的溶剂残余物。得到 5.2 克油状产物。目标化合物的组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 24

通过与实施例 23 类似的步骤, 制备实施例 7 的磺酰胺的三正丁基十四烷基磷盐。用 NMR 光谱进行表征。

实施例 25: 正丁基-N-苯基磺酰胺阴离子的三正己基十四烷基磷盐的合成

将 2.2 克正丁基-N-苯基磺酰胺(10.5 毫摩尔)溶解在 7 毫升甲醇中所形成的溶液在室温下滴加到 2 毫升 30%浓度的甲醇钠溶液(10.5 毫摩尔)中。在室温下继续搅拌 1 小时, 然后逐滴加入 5.4 克氯化三正己基十四烷基磷(10.5 毫摩尔)。将混合物在室温下再搅拌 1 小时, 然后过滤除去沉淀的 NaCl。滤液在真空下除去溶剂。剩余物在真空下干燥, 以除去最后的溶剂残余物。得到 6.3 克油状产物。目标化合物的组成通过 NMR 光谱来确定。

实施例 26

通过与实施例 25 类似的步骤, 制备实施例 7 的磺酰胺的三正己基十四烷基磷盐。目标化合物的组成用 NMR 光谱来确定。

实施例 27 至 29: 本发明的低聚反应

一般说明

称取表 1 至 3 中实施例 27-29 所列量的纯催化剂, 放入到一个带有隔膜密封的玻璃容器中。然后将该容器抽空两次, 再注入氩气。然后用注射器经隔膜加入表 1 至 3 的实施例 27-29 中的所列量的二异氰酸酯。

当催化剂作为溶液使用时(实施例 27c、d、e、f; 28c、d、h、i; 29a、b、g、h), 带有隔膜的反应器被抽空两次, 再注入氩气。使用注射器将各 5 毫升的二异氰酸酯加入到如此制备的容器中, 然后在搅拌下加入相应量的在溶剂中的所述催化剂。

随后将所得的混合物在下表所列的条件下在油浴或搅拌的加热套(block)(例如, Variomag 反应套型 48.2/RM, 来自 H&P Labortechnik GmbH, Oberschleißheim, 德国)中反应

随后, 进行如上所述的分析。

表 1:本发明的 HDI 低聚化的结果

实施例	催化剂	量 [摩尔 %]	使用形式	时间 [小时]	温度 [°C]	转化率 [%]	类型 1 [摩尔 %]	类型 2 [摩尔 %]
27a	15	0.025	100%	0.33	40	50	0	100
27b	22	0.025	100%	0.25	40	37	0	100
27c	14	0.75	1M/i-PrOH	1.5	40	63	0	100
27d	21	0.75	1M/i-PrOH	1	40	50	0	100
27e	24	0.3	2M/i-PrOH	4	40	36	0	100
27f	26	0.4	2.2M/i-PrOH	4	40	34	0	100

表 2:本发明的 IPDI 低聚化的结果

实施 例	催化剂	量 [摩尔 %]	使用形式	时间 [小时]	温度 [°C]	转化 率[%]	类型 1 [摩尔 %]	类型 2 [摩尔 %]
28a	16	0.45	100%	4	40	31	0	100
28b	17	0.3	100%	1	40	41	0	100
28c	18	0.75	1M/DMSO	3	40	49	30	70
28d	18	1.0	1M/DMSO	3	40	52	23	77
28e	12	1.5	100%	92	40	28	46	54
28f	12	2.0	100%	92	40	42	42	58
28g	19	2.0	100%	72	40	43	46	54
28h	13	0.13	0.5M/DMSO	0.4	40	65	14	86
28i	13	0.15	0.5M/DMSO	0.4	40	74	14	86
28j	20	1.5	100%	1	40	85	40	60
28k	15	0.2	100%	1	40	41	0	100
28l	22	0.75	100%	47	40	31	49	51
28m	22	1.0	100%	47	40	40	46	54
28n	24	1.0	100%	48	40	42	37	63

表 3:本发明的 H₁₂MDI 低聚化的结果

实施例	催化剂	量 [摩尔 %]	使用形式	时间 [小时]	温度 [°C]	转化率 [%]	类型 1 [摩尔 %]	类型 2 [摩尔 %]
29a	9	0.15	1M/i-PrOH	1.5	40	30	0	100
29b	16	0.25	1M/i-PrOH	6	40	22	0	100
29c	10	0.75	100%	0.58	40	37	28	72
29d	10	1.0	100%	0.58	40	55	32	68
29e	17	1.0	100%	47	40	40	33	67
29f	17	2.0	100%	47	40	40	37	63
29g	11	0.13	1M/i-PrOH	3	40	34	0	100
29h	13	0.2	0.5M/DMSO	5	40	53	0	100
29i	15	0.25	100%	17	40	53	0	100

对比例 1-3

HDI、IPDI 和 H₁₂MDI 的反应依据 EP-A010589、使用氢氧化苄基三甲基铵的甲醇溶液(Triton®B, Aldrich)按照与上述本发明实施例类似的步骤进行。

对比例 1a: HDI 的反应

对比例	催化剂	量 [摩尔 %]	时间 [小时]	温度 [°C]	转化率 [%]	类型 1 [摩尔 %]	类型 2 [摩尔 %]	类型 3 [摩尔 %]
1a	Triton®B	0.035	0.25	60	42.7	2.1	94.4	3.5

对比例 2a: IPDI 的反应

对比例	催化剂	量 [摩尔 %]	时间 [小时]	温度 [°C]	转化率 [%]	类型 1 [摩尔 %]	类型 2 [摩尔 %]
2a	Triton®B	0.18	1	40	48.6	0	100

对比例 3a: H₁₂MDI 的反应

对比例	催化剂	量 [摩尔 %]	时间 [小时]	温度 [°C]	转化率 [%]	类型 1 [摩尔 %]	类型 2 [摩尔 %]
3a	Triton®B	0.2	21.5	40	51.7	1.2	98.8

可以看出, 氢氧化四烷基铵的类盐结构是高活性的, 但是在产物混合物中只产生少量的脲二酮。实际上, 在 DHI 反应中, 可以观察到明显有亚氨基噁二嗪二酮结构形成。与此对照, 本发明的催化剂, 由于其硫和氮原子上的取代结构起作用, 能够使脲二酮/异氰脲酸酯的比例在很大范围内变化, 同时又具有高催化活性。而且, 当直线型脂族 HDI 反应时, 可以观察

到对异氰脲酸酯的很高的选择性，同时完全不会形成不对称的三聚体(类型3)。

实施例 30：方法实施例

4.4'-二异氰酸酯基二环己基甲烷的三聚反应

将 500 克(1.91 摩尔)4.4'-二异氰酸酯基二环己基甲烷在真空(2 毫巴)下脱气 30 分钟，然后用充入干燥氮气，加热到 60℃。在搅拌下，将 2.3 克(3.3 毫摩尔)浓度为 60%的实施例 9 的催化剂在 2-乙基-1,3-己二醇中所形成的溶液在 1 小时内加入，加入的速率应使反应混合物的温度不超过 70℃。在催化剂加料结束后，通过加入 0.7 克(3.3 毫摩尔)磷酸二丁酯来终止三聚反应。混合物中 NCO 含量为 25.8%，相对于低聚反应程度为 19.0%。然后将透明的、浅黄色粗溶液与 26.5 克基于 HDI 的异氰脲酸酯多异氰酸酯(依据 EP-A330966 的实施例 12 制得)混合，然后根据实施例 2 中所述通过薄膜蒸馏除去过量的 4.4'-二异氰酸酯基二环己基甲烷。将所得的固体树脂溶解在 1-甲氧基丙-2-基乙酸酯和二甲苯(xylolene)所组成的混合物(1:1)中，并调节固体树脂含量为 70%。得到灰白色、透明的多异氰酸酯溶液，该溶液中 NCO 含量为 10.4%、单体 4.4'-二异氰酸酯基二环己基甲烷含量为 0.2%，粘度(23℃)为 6.060mPas。