



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105473640 B

(45)授权公告日 2019.12.31

(21)申请号 201480043615.0

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

(22)申请日 2014.08.15

司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 陆蔚 陈哲锋

申请公布号 CN 105473640 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2016.04.06

C08G 71/04(2006.01)

(30)优先权数据

C08G 65/333(2006.01)

61/866074 2013.08.15 US

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

CN 1849290 A, 2006.10.18, 说明书第7页第1段-第8页第2段.

2016.02.01

EP 0581131 B1, 2000.03.15, 说明书对比例

(86)PCT国际申请的申请数据

1.

PCT/US2014/051175 2014.08.15

US 5719237 A, 1998.02.17, 权利要求6.

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 1849290 A, 2006.10.18, 说明书第7页第1段-第8页第2段.

W02015/023906 EN 2015.02.19

H.W.I.PEERLINGS等.Fast and convenient construction of carbamate/urea-based dendrimers with a diisocyanate building block.《Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry》.2001, 第39卷3112-3120.

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

审查员 李蔚慰

地址 美国密歇根州

权利要求书1页 说明书13页

(72)发明人 X·余 Y·何 J·W·小赫尔

D·拜格扎德 D·罗默

T·克拉克 P·马格尔 C·卢

制造聚氨基甲酸酯的方法、由其制造的聚氨基甲酸酯以及包含所述聚氨基甲酸酯的涂料组合物

(57)摘要

本发明提供一种制备聚氨基甲酸酯的方法，其包含在至少一种选自由具有下式 $M_m Z_n$ 的化合物组成的群组的催化剂存在下向多元醇中添加脲；其中M是四价金属，并且Z是阴离子性官能团或能够与M形成共价键的官能团，并且其中n乘以Z的价数等于X并且m乘以四等于Y，其中X的绝对值等于Y的绝对值。还提供根据所述方法制造的聚氨基甲酸酯和包含所述聚氨基甲酸酯的涂料组合物。

1. 一种制备聚氨基甲酸酯的方法,其包含:

在至少一种选自由异丙醇钛(IV)、乙酰基丙酮酸锆(IV)和2-乙基己酸锆(IV)组成的群组的催化剂存在下向丙烯酸多元醇中添加脲;其中所述方法实现了多元醇的羟基的至少50%转化率来形成聚氨基甲酸酯,缩二脲、氰尿酸和聚脲基甲酸酯在100wt%固体聚氨基甲酸酯产物中总量的上限是3wt%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中存在选自由氨甲酰化催化剂组成的群组的第二催化剂。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第二催化剂是氧化二丁基锡及/或乙酸二丁基锡。

4. 一种聚氨基甲酸酯,其根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法来制造,缩二脲、氰尿酸和聚脲基甲酸酯在100wt%固体聚氨基甲酸酯产物中总量的上限是3wt%。

5. 一种涂料,其包含根据权利要求4所述的聚氨基甲酸酯。

# 制造聚氨基甲酸酯的方法、由其制造的聚氨基甲酸酯以及包含所述聚氨基甲酸酯的涂料组合物

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造聚氨基甲酸酯的方法、由其制造的聚氨基甲酸酯以及包含聚氨基甲酸酯的涂料组合物。

## 背景技术

[0002] 一种广泛用于多元醇与酰胺或酯的反应的催化剂类别是基于锡的催化剂。然而，现在在一些区域，如欧洲，禁止在涂料中使用基于锡的材料。因此，将需要用于多元醇与酰胺或酯的反应的替代性催化剂。

## 发明内容

[0003] 本发明是一种制造聚氨基甲酸酯的方法、由其制造的聚氨基甲酸酯以及包含聚氨基甲酸酯的涂料组合物。

[0004] 在第一实施例中，本发明提供一种方法，其包含使脲与多元醇在至少一种选自由具有下式 $M_mZ_n$ 的化合物组成的群组的催化剂存在下反应；其中M是四价金属，并且Z是阴离子性官能团或能够与M形成共价键的官能团，并且其中n乘以Z的价数等于X并且m乘以四等于Y，其中X的绝对值等于Y的绝对值。

## 具体实施方式

[0005] 本发明是一种制造聚氨基甲酸酯的方法、由其制造的聚氨基甲酸酯以及包含聚氨基甲酸酯的涂料组合物。

[0006] 根据本发明的方法包含使脲与多元醇在至少一种选自由具有下式 $M_mZ_n$ 的化合物组成的群组的催化剂存在下反应；其中M是四价金属，并且Z是阴离子性官能团或能够与M形成共价键的官能团，并且其中n乘以Z的价数等于X并且m乘以四等于Y，其中X的绝对值等于Y的绝对值。

[0007] 在一个替代性实施例中，本发明进一步提供根据本文所公开的本发明方法的任何实施例所制造的聚氨基甲酸酯。

[0008] 在另一个替代性实施例中，本发明进一步提供根据本文所公开的实施例中的任一个的包含聚氨基甲酸酯的涂料组合物。

[0009] 脲

[0010] 在所述方法的实施例中，脲可以呈固体或液体形式。在一个具体实施例中，脲以液体形式添加。

[0011] 液体形式的脲（或“液体脲”）可以用任何可接受的方式来实现。举例来说，可以将脲溶解于第一溶剂中。替代性地，可以使脲熔化。在又另一个替代方案中，可以使脲悬浮于笼形物中。脲笼形物也可以称作脲包络化合物，并且可以具有如《超分子化学》（Supramolecular Chemistry）约翰威利父子公司（John Wiley&Sons），乔纳森W.斯蒂德

(Jonathan w. Steed), 杰瑞L.阿特伍德(Jerry L. Atwood), 第393-398页和哈里斯K.D.M. (Harris, K.D.M.), “脲和硫脲包络化合物的基本和应用方面”(Fundamental and Applied Aspects of Urea and Thiourea Inclusion Compounds), 《超分子化学》(Supramol. Chem.) 2007, 19, 47-53中所描述的结构。

[0012] 液体形式的脲可以替代性地以液体形式的组合形式存在。

[0013] 在一个特定实施例中, 将脲溶解于水中。在另一个实施例中, 可以将脲溶解于两种或更多种第一溶剂的混合物中。此类第一溶剂包括有机溶剂。在一个替代性实施例中, 将脲溶解于一种或多种选自水和有机醇的第一溶剂中。在一个实施例中, 脲部分地可溶于第一溶剂或第一溶剂的混合物中。在又另一个实施例中, 脲完全地可溶于第一溶剂或第一溶剂的混合物中。

[0014] 多元醇

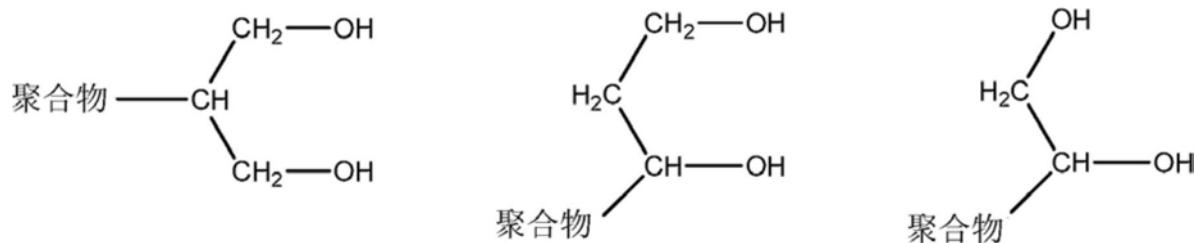
[0015] 如本文所用, 术语“多元醇”意味着具有至少2个--OH官能团的有机分子。如本文所用, 术语“聚酯多元醇”意味着多元醇的一个子类, 其为具有至少2个醇(--OH)基和至少一个羧酸酯( $\text{CO}_2-\text{C}$ )官能团的有机分子。术语“醇酸树脂”意味着聚酯多元醇的一个子类, 其为经脂肪酸改性的聚酯多元醇, 其中至少一个羧酸酯官能团优选地衍生自多元醇的醇性--OH与( $\text{C}_8-\text{C}_{60}$ )脂肪酸的羧基之间的酯化反应。所述多元醇可以是任何多元醇; 举例来说, 所述多元醇可以选自由以下组成的群组: 丙烯酸、苯乙烯-丙烯酸、苯乙烯-丁二烯、饱和聚酯、聚亚烷基多元醇、氨基甲酸酯、醇酸树脂、聚醚或聚碳酸酯。在一个示例性实施例中, 多元醇组分包含丙烯酸羟乙酯。在另一个示例性实施例中, 多元醇组分包含甲基丙烯酸羟乙酯。

[0016] 反应混合物可以包含10重量%到100重量%的多元醇; 举例来说, 30重量%到70重量%的多元醇。在一个实施例中, 多元醇具有1,2-二醇、1,3-二醇或其组合的官能性结构。

[0017] 多元醇可以是非环状、直链或支链的; 环状并且非芳香族的; 环状并且芳香族的; 或其组合。在一些实施例中, 多元醇包含一种或多种非环状、直链或支链多元醇。举例来说, 多元醇可以基本上由一种或多种非环状、直链或支链多元醇组成。

[0018] 在一个实施例中, 多元醇基本上由碳、氢和氧原子组成。在另一个实施例中, 多元醇由伯羟基组成。在又另一个实施例中, 羟基呈1,2和/或1,3构型。出于说明性目的, 示例性多元醇结构展示如下。

[0019]



[0020] 适用于本发明方法的实施例中的多元醇包括衍生自含羟基的丙烯酸单体单元的低聚物或聚合物。合适的单体可以是(但不限于)丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟基十二烷酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟基十二烷酯、羟丁基乙烯基醚、二乙二醇乙烯基醚以及其组合。适用于实施例中的多元醇可以通过使至少一个种羟基单体与一种或多种单体反应来制备。合适的单体可以是(但不限于)乙烯基单体, 如苯乙烯; 乙烯基醚, 如乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、环己基乙烯

基醚；不饱和碳酸和二碳酸的酯，如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十二烷酯、顺丁烯二酸二甲酯；以及其混合物。

[0021] 适用于本发明方法的某些实施例中的多元醇包括聚醚多元醇和聚酯多元醇。合适的多元醇包括例如乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、季戊四醇、山梨醇以及甘露醇。合适的二醇因此包括乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、八乙二醇、九乙二醇、十乙二醇、新戊二醇、甘油、1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2-乙基-己烷-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,2-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-四甲基-1,6-己二醇、硫代二乙醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇、对苯二甲醇、羟基新戊酸羟基新戊酯、1,10-癸二醇、氢化双酚A、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、赤藓糖醇、苏糖醇、二季戊四醇、山梨醇、甘露醇、甘油、二羟甲基丙酸等等。

[0022] 适用于本发明中的聚羧酸可以包括(但不限于)邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸、顺丁烯二酸酐或顺丁烯二酸、反丁烯二酸、间苯二甲酸、丁二酸酐或丁二酸、己二酸、壬二酸和癸二酸、对苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、十二烷二酸、癸二酸、壬二酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、2,6-萘二甲酸、戊二酸、偏苯三酸酐或偏苯三酸、柠檬酸、苯均四酸二酐或苯均四酸、苯均三酸、磺基间苯二甲酸钠以及此类酸的酸酐和其酯(在其存在的情况下)。任选地,可以采用单羧酸,包括(但不限于)苯甲酸。用于制造醇酸树脂的反应混合物包括一种或多种脂肪族或芳香族聚羧酸、其酯化聚合产物以及其组合。如本文所用,术语“聚羧酸”包括聚羧酸和其酸酐两者。适用于本发明中的聚羧酸的实例包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、萘二甲酸和酸酐以及其组合。

[0023] 添加步骤

[0024] 向多元醇中添加脲可以用任何手段来实现。在所述方法的一个特定实施例中,向多元醇中添加脲以分批方式进行。在所述方法的一个特定实施例中,向多元醇中添加脲以半分批方式进行。在一个实施例中,以恒定速率在反应进行的时间段内添加脲。在又一个实施例中,以超过一种速率向多元醇中添加脲,其中所述速率在反应进行的时间段内改变。在又一个实施例中,使用脉冲式恒定速率向多元醇中添加脲,其中第一时间段,以一定速率添加脲;接着第二时间段,不添加脲;接着第三时间段,以相同速率添加脲;以此类推。在另一个替代性实施例中,使用脉冲式可变速率向多元醇中添加呈液体形式的脲,其中第一时间段,以第一速率添加脲;接着第二时间段,不添加脲;接着第三时间段,以第二速率添加脲;以此类推。

[0025] 在所述方法的一个实施例中,多元醇是完全多元醇,不存在任何溶剂。在所述方法的一个替代性实施例中,将多元醇溶解于第二溶剂中,随后向经溶解的多元醇中添加脲。第二溶剂可以是其中多元醇可溶或部分地可溶的任何溶剂或溶剂混合物。在某些实施例中,第一和第二溶剂形成非均相共沸物,允许通过倾析或其它手段去除第一溶剂。在某些实施例中,从非均相共沸物中去除第一溶剂允许并行去除某些副产物,如可溶于第一溶剂中的氨。在又一个替代性实施例中,第一和第二溶剂形成非均相共沸物,允许去除第一溶剂,并且此外,其中第二溶剂返回到反应器中。

[0026] 在又另一个实施例中,以梯度方法向多元醇中添加脲,如2013年7月31日提交的名称为“使用脲梯度进料来制造聚氨基甲酸酯的方法”(Process to Produce Polycarbamate Using a Gradient Feed of Urea)的待决美国专利申请第13/955,612号中所描述,所述申请的公开内容以全文引用的方式并入本文中。

[0027] 在某些实施例中,所述方法实现了多元醇的羟基的至少50%转化率。从至少50%转化率起的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开于本文中;举例来说,羟基转化率的下限可以是50%;或在替代方案中,羟基转化率的下限可以是55%;或在替代方案中,羟基转化率的下限可以是60%;或在替代方案中,羟基转化率的下限可以是65%;或在替代方案中,羟基转化率的下限可以是70%;或在替代方案中,羟基转化率的下限可以是75%;或在替代方案中,羟基转化率的下限可以是80%;或在替代方案中,羟基转化率的下限可以是85%。

[0028] 在本发明的各种实施例中,前述多元醇中的一种或多种的任何组合可以与脲反应。

#### [0029] 四价金属催化剂

[0030] 包括于本发明方法的实施例中的催化剂选自由以下组成的群组:(i)具有式 $M_mZ_n$ 的化合物;其中M是四价金属,并且Z是阴离子性官能团或能够与M形成共价键的官能团,并且其中n乘以Z的价数等于X并且m乘以四等于Y,其中X的绝对值等于Y的绝对值。

[0031] 示例性四价金属包括钛(IV) (“Ti (IV)”)、锆(IV) (“Zr (IV)”)、锗(IV) (“Ge (IV)”)、铪(IV) (“Hf (IV)”)以及钌(IV) (“Ru (IV)”)。

[0032] 示例性的含Ti (IV) 的催化剂包括乙醇钛(IV)、异丙醇钛(IV)、丁醇钛(IV)、双(三乙醇胺)二异丙醇钛(IV)、乙酰基丙酮酸钛(IV)、2-乙基己醇钛(IV)、钛酸四丁酯、丁氧基异丙氧基钛(IV)、四(二乙基氨基)钛(IV)、双(乙酰基丙酮酸)氧化钛(IV)、甲苯酚钛(IV)、氨基乙酰基丙酮酸钛(IV)、双(乙酰基丙酮酸)二氯化钛(IV)、双(乙酰基丙酮酸)二异丙醇钛(IV)以及氯三异丙氧基钛(IV)。

[0033] 示例性的含Zr (IV) 的催化剂包括乙酰基丙酮酸锆(IV)、六氟乙酰基丙酮酸锆(IV)、2-乙基己酸锆(IV)、四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)锆(IV)、正丁醇锆(IV)、2-甲基-2-丁醇锆(IV)、丙醇锆(IV)、辛酸锆(IV)、四(二乙基氨基)锆(IV)、2-甲基-2-丁醇锆(IV)、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)二异丙醇锆(IV)、四(三氟甲磺酸)锆(IV)、ZrOCl<sub>2</sub>、Zr(OH)<sub>4</sub>以及羧基乙基丙烯酸锆(IV)。

[0034] 示例性的含Ge (IV) 的催化剂包括氯化锗(IV)、溴化锗(IV)、氧化锗(IV)、硫化锗(IV)、异丙醇锗(IV)、丁醇锗(IV)、乙醇锗(IV)以及氯化三丁基锗。

[0035] 示例性的含Hf (IV) 的催化剂包括丁醇铪(IV)、异丙醇铪(IV)、三氟甲磺酸铪(IV)、叔丁醇铪(IV)、四(二乙基氨基)铪(IV)、1,1,1-三氟-2,4-戊二酮酸铪(IV)、三氟乙酰基丙酮酸铪(IV)、乙酰基丙酮酸铪(IV)、单异丙酸异丙醇铪(IV)、四(二乙基氨基)铪(IV)、溴化铪(IV)、氯化铪(IV)以及氧化铪(IV)。

[0036] 示例性的含Ru (IV) 的催化剂包括硫化钌(IV)和氧化钌(IV)。

[0037] Z是阴离子性官能团或能够与M形成共价键的官能团。示例性Z基团包括烷氧根、烷酸根、卤烷氧根、二卤烷氧根、卤化物根、烷酸酯、其混合物以及其螯合物。

[0038] 如由前述实例可见的,Z可以是一种或多种阴离子性官能团的组合、一种或多种能

够与M形成共价键的官能团、或阴离子性官能团与能够与M形成共价键的官能团的组合。在其中Z是超过一种官能团的组合(例如 $Z_{1n_1}Z_{2n_2}$ )的情况下,所属领域的一般技术人员应理解,价数乘以适当的n的总和的绝对值等于m乘以四的绝对值。举例来说,如果催化剂具有式 $M_mZ_{1n_1}Z_{2n_2}=ZrOCl_2$ ,那么M=Zr(IV),m=1,Z1=价数为-2的0,Z2=价数为-1的Cl,n1=1并且n2=2,以使得m乘以4=Y=4,并且n1乘以-2=-2并且n2乘以-1=-2,并且X=-2+2=-4,并且因此Y和X的绝对值相等。

[0039] Z基团的示例性组分包括2-乙基己酸根、苯甲酸根、六氟乙酰基丙酮酸根、异丙醇根、乙酰基丙酮酸根、苯氧根、硬脂酸根、叔丁醇根、新癸酸根、柠檬酸根、三氟甲磺酸根、1,1,1-三氟-2,4-戊二酮酸根、正丁醇根、三氟乙酸根、2,2,6,6-四甲基-3,5-己二酮酸根、甲苯酚根、乙醇根、甲醇根、三乙醇胺根、2-甲基-2-丁醇根、侧氨基、二乙基氨基、氟化物根、氯化物根、溴化物根或碘化物根以及其它能够与三价金属结合的阴离子性官能团。

[0040] 在所述方法的一个实施例中,向多元醇中添加脲在前述催化剂中的任何一种或多种存在下进行。

[0041] 另外的催化剂

[0042] 在所述方法的某一实施例中,向多元醇中添加脲在一种或多种另外的选自由氨甲酰化催化剂组成的群组的催化剂存在下进行。此类第二氨甲酰化催化剂包括例如氧化二丁基锡、乙酸二丁基锡、含三价金属的化合物以及含二价金属的化合物。

[0043] 副产物

[0044] 在一个替代性实施例中,本发明提供根据前述实施例中的任一个的方法、聚氨基甲酸酯以及包含聚氨基甲酸酯的涂料,除了所述聚氨基甲酸酯的100%固体产物包含小于总计5wt%的缩二脲、氰尿酸和聚脲基甲酸酯之外。从小于5wt%起的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开于本文中;举例来说,缩二脲、氰尿酸和聚脲基甲酸酯在100wt%固体聚氨基甲酸酯产物中总量的上限可以是5wt%;或在替代方案中,上限可以是4wt%;或在替代方案中,上限可以是3wt%;或在替代方案中,上限可以是2wt%;或在替代方案中,上限可以是1wt%。

[0045] 涂料

[0046] 根据本文所公开的实施例的聚氨基甲酸酯可以用于制备涂料组合物。此类涂料可以包括,例如由聚氨基甲酸酯与具有多个醛官能团的组分交联反应而得到的聚氨酯。用于此类涂料的示例性最终用途包括金属、陶瓷、木材和塑料涂料,包括例如风叶片涂料和汽车涂料。

[0047] 实例

[0048] 以下实例说明本发明,但并不打算限制本发明的范围。

[0049] 本发明实例1:在异丙醇钛(IV)存在下以半分批方式向多元醇中添加脲

[0050] 在所述反应中使用具有加热套的1L反应器。所述反应器配备有搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器。将水冷式冷凝器连接到反应器盖上的转接器上。通过接收器收集塔顶冷凝液,并且非可冷凝部分通过填充有矿物油的起泡器,并且随后进入填充有水的1L洗涤器中。

[0051] 向反应器中添加752.6g PARALOID AU-608X多元醇(可商购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)),其由58%固体和42%溶剂(二甲苯)组成并且具有0.67mol羟基官能度。向反应器中添加5.21g异丙醇钛(IV)(99%纯)。在此反应中使用40.62g脲(99%

纯)。启动加热套并将其设定在158°C下。氮气鼓泡流动速率设定在20sccm下。在100rpm下搅拌反应混合物,并且随后当反应器温度超过60°C时,调整到400rpm。当反应器温度达到138°C时,向反应器中添加50%的脲(20.31g)。也启动反应计时器。以半分批方式将脲进料到反应器中。进料速率展示在表1中。

[0052] 表1

[0053]

反应时间(小时)	脲质量(g)	脲百分比(%)
0	20.31	50%
5	5.08	13%
9	5.08	13%
12	5.08	13%
15	5.08	13%

[0054] 进行反应直到总反应时间达到20小时为止。反应温度在138°C到142°C之间。在反应完全之后,关闭加热套并且将搅拌速率减小到60rpm。当反应器温度降到60°C时,从反应器中倾倒出聚氨基甲酸酯产物。使用<sup>13</sup>C NMR分析最终产物。最终产物的羟基转化率是71.7%。副产物水平概括在表2中。

[0055] 表2

[0056]

缩二脲(wt%, 在100%固体产物中)	氰尿酸(wt%, 在100%固体产物中)	聚脲基甲酸酯(wt%, 在100%固体产物中)	缩二脲+氰尿酸+聚脲基甲酸酯(wt%, 在100%固体产物中)
0.46%	0.01%	0.31%	0.78%

[0057] 最终聚氨基甲酸酯产物颜色是加德纳(Gardner)等级4。

[0058] 比较实例1:在2-乙基己醇钛(IV)存在下以分批方式向多元醇中添加氨基甲酸甲酯

[0059] 在所述反应中使用具有加热套的1L反应器。所述反应器配备有搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器。将加热式冷凝器连接到反应器盖上的转接器上。使用配备有循环泵的分批加热器来加热在冷凝器中循环的水。通过接收器收集塔顶冷凝液,并且非可冷凝部分通过填充有矿物油的起泡器,并且随后进入填充有水的1L洗涤器中。

[0060] 向反应器中添加828.58g PARALOID AU-608X多元醇,其由58%固体和42%溶剂(二甲苯)组成并且具有0.74mol羟基官能度。向反应器中添加29.2g2-乙基己醇钛(IV)(95%纯)。启动加热套并将其设定在158°C下。将用于顶部冷凝器的分批加热器设定在70°C下。氮气鼓泡流动速率设定在20sccm下。在100rpm下搅拌反应混合物,并且随后当反应器温度超过60°C时,调整到400rpm。当反应器温度达到70°C时,向反应器中添加56.46g(98%纯)氨基甲酸甲酯。当反应器温度达到138°C时,启动反应计时器。

[0061] 总反应时间是30小时。反应温度在138°C到142°C之间。在反应完全之后,关闭加热套并且将搅拌速率减小到60rpm。当反应器温度降到60°C时,从反应器中倾倒出聚氨基甲酸酯产物。使用<sup>13</sup>C NMR分析最终产物。最终产物的羟基转化率是75.0%。

[0062] 比较实例2:在异丙醇钛(IV)存在下以分批方式向多元醇中添加氨基甲酸甲酯

[0063] 在所述反应中使用具有加热套的1L反应器。所述反应器配备有搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器。将加热式冷凝器连接到反应器盖上的转接器上。使用配备有循环泵的分批加热器来加热在冷凝器中循环的水。通过接收器收集塔顶冷凝液，并且非可冷凝部分通过填充有矿物油的起泡器，并且随后进入填充有水的1L洗涤器中。

[0064] 向反应器中添加843.6g PARALOID AU-608X多元醇，其由58%固体和42%溶剂(二甲苯)组成并且具有0.75mol羟基官能度。向反应器中添加14.21g异丙醇钛(IV)(99%纯)。启动加热套并将其设定在158°C下。将用于顶部冷凝器的分批加热器设定在70°C下。氮气鼓泡流动速率设定在20sccm下。在100rpm下搅拌反应混合物，并且随后当反应器温度超过60°C时，调整到400rpm。当反应器温度达到70°C时，向反应器中添加57.49g(98%纯)氨基甲酸甲酯。当反应器温度达到138°C时，启动反应计时器。

[0065] 总反应时间是30小时。反应温度在138°C到142°C之间。在反应完全之后，关闭加热套并且将搅拌速率减小到60rpm。当反应器温度降到60°C时，从反应器中倾倒出聚氨基甲酸酯产物。使用<sup>13</sup>C NMR分析最终产物。最终产物的羟基转化率是92.0%。

[0066] 本发明实例2：在乙酰基丙酮酸锆(IV)存在下以分批方式向多元醇中添加脲

[0067] 在所述反应中使用具有加热套的1L反应器。所述反应器配备有搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器。将水冷式冷凝器连接到反应器盖上的转接器上。通过接收器收集塔顶冷凝液，并且非可冷凝部分通过填充有矿物油的起泡器，并且随后进入填充有水的1L洗涤器中。

[0068] 向反应器中添加763.75g PARALOID AU-608X多元醇，其由58%固体和42%溶剂(二甲苯)组成并且具有0.68mol羟基官能度。向反应器中添加5.0g乙酰基丙酮酸锆(IV)(98%纯)。启动加热套并将其设定在158°C下。氮气鼓泡流动速率设定在20sccm下。在100rpm下搅拌反应混合物，并且随后当反应器温度超过60°C时，调整到400rpm。当反应器温度达到70°C时，向反应器中添加41.22g脲(99%纯)。当反应器温度达到138°C时，启动反应计时器。

[0069] 总反应时间是13小时。反应温度在138°C到142°C之间。在反应完全之后，关闭加热套并且将搅拌速率减小到60rpm。当反应器温度降到60°C时，从反应器中倾倒出聚氨基甲酸酯产物。使用<sup>13</sup>C NMR分析最终产物。最终产物的羟基转化率是65.3%。副产物水平概括在表3中。

[0070] 表3

[0071]

缩二脲 (wt%，在100%固体产物中)	氰尿酸 (wt%，在100%固体产物中)	聚脲基甲酸酯 (wt%，在100%固体产物中)	缩二脲+氰尿酸+聚脲基甲酸酯 (wt%，在100%固体产物中)
1.12%	0.05%	1.30%	2.47%

[0072] 最终聚氨基甲酸酯产物颜色是加德纳等级3。

[0073] 本发明实例3：在乙酰基丙酮酸锆(IV)存在下以半分批方式向多元醇中添加固体脲

[0074] 在所述反应中使用具有加热套的1L反应器。所述反应器配备有搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器。将水冷式冷凝器连接到反应器盖上的转接器上。通过接收器收集塔顶冷凝液，并且非可冷凝部分通过填充有矿物油的起泡器，并且随后进入填充有水的1L洗涤器中。

[0075] 向反应器中添加752.6g PARALOID AU-608X多元醇,其由58%固体和42%溶剂(二甲苯)组成并且具有0.67mol羟基官能度。向反应器中添加9.03g乙酰基丙酮酸锆(IV)(98%纯)。启动加热套并将其设定在158°C下。氮气鼓泡流动速率设定在20sccm下。在100rpm下搅拌反应混合物,并且随后当反应器温度超过60°C时,调整到400rpm。

[0076] 在反应中使用40.62g脲(99%纯)。以半分批方式向反应器中添加脲固体。当反应器温度达到138°C时,向反应器中添加50%的总脲(20.31g)。也启动反应计时器。脲添加展示在表4中。

[0077] 表4:

[0078]

反应时间(小时)	脲质量(g)	脲百分比(%)
0	20.31	50%
5	5.08	13%
9	5.08	13%
12	5.08	13%
15	5.08	13%

[0079] 总反应时间是20小时。反应温度在138°C到142°C之间。在反应完全之后,关闭加热套并且将搅拌速率减小到60rpm。当反应器温度降到60°C时,从反应器中倾倒出聚氨基甲酸酯产物。使用<sup>13</sup>C NMR分析最终产物。最终产物的羟基转化率是75.7%。副产物水平概括在表5中。

[0080] 表5

[0081]

缩二脲(wt%, 在100%固体产物中)	氰尿酸(wt%, 在100%固体产物中)	聚脲基甲酸酯(wt%, 在100%固体产物中)	缩二脲+氰尿酸+聚脲基甲酸酯(wt%, 在100%固体产物中)
0.61%	0.02%	0.41%	1.04%

[0082] 最终聚氨基甲酸酯产物颜色是加德纳等级-3。

[0083] 本发明实例4:在乙酰基丙酮酸锆(IV)存在下以半分批方式向多元醇中添加液体脲

[0084] 在所述反应中使用具有加热套的1L反应器。所述反应器配备有搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器。将水冷式冷凝器连接到反应器盖上的转接器上。通过接收器收集塔顶冷凝液,并且非可冷凝部分通过填充有矿物油的起泡器,并且随后进入填充有水的1L洗涤器中。

[0085] 向反应器中添加774.79g PARALOID AU-608X多元醇,其由58%固体和42%溶剂(二甲苯)组成并且具有0.69mol羟基官能度。向反应器中添加9.29g乙酰基丙酮酸锆(IV)(98%纯)。启动加热套并将其设定在158°C下。氮气鼓泡流动速率设定在20sccm下。在100rpm下搅拌反应混合物,并且随后当反应器温度超过60°C时,调整到400rpm。

[0086] 将41.81g脲(99%纯)溶解于38.75g去离子水中以形成水溶液。使用注射泵以半分批方式将脲溶液进料到反应器中。当反应器温度达到138°C时,开始脲溶液进料并且启动反应计时器。将初始注射泵速率设定在2ml/min下持续10分钟以进料约30%的总脲溶液。随后将泵速率减小到5ml/hr以进料其余70%溶液。总进料时间是约10小时。

[0087] 在脲进料完成之后,继续反应以达到20小时的总反应时间。反应温度在138°C到142°C之间。在反应完全之后,关闭加热套并且将搅拌速率减小到60rpm。当反应器温度降到60°C时,从反应器中倾倒出聚氨基甲酸酯产物。使用<sup>13</sup>C NMR分析最终产物。最终产物的羟基转化率是52.6%。副产物水平概括在表6中。

[0088] 表6

[0089]

缩二脲 (wt%, 在 100% 固体产物中)	氰尿酸 (wt%, 在 100% 固体产物中)	聚脲基甲酸酯 (wt%, 在 100% 固体产物中)	缩二脲+氰尿酸+聚脲基甲酸酯 (wt%, 在 100% 固体产物中)
0.10%	0.01%	0.13%	0.24%

[0090] 最终聚氨基甲酸酯产物颜色是加德纳等级3。

[0091] 本发明实例5:在乙酰基丙酮酸锆(IV)存在下以半分批方式向多元醇中添加固体脲

[0092] 在所述反应中使用具有加热套的1L反应器。所述反应器配备有搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器。将水冷式冷凝器连接到反应器盖上的转接器上。通过接收器收集塔顶冷凝液,并且非可冷凝部分通过填充有矿物油的起泡器,并且随后进入填充有水的1L洗涤器中。

[0093] 向反应器中添加765.18g PARALOID AU-608X多元醇,其由58%固体和42%溶剂(二甲苯)组成并且具有0.68mol羟基官能度。向反应器中添加5.3g乙酰基丙酮酸锆(IV)(98%纯)。启动加热套并将其设定在158°C下。氮气鼓泡流动速率设定在20sccm下。在100rpm下搅拌反应混合物,并且随后当反应器温度超过60°C时,调整到400rpm。

[0094] 在反应中使用37.17g脲(99%纯)。以半分批方式向反应器中添加脲固体。当反应器温度达到138°C时,向反应器中添加10%的总脲(4.13g)。也启动反应计时器。脲添加展示在表7中。

[0095] 表7

[0096]

反应时间 (小时)	脲质量 (g)	脲百分比 (%)
0	4.13	10%

[0097]

1.5	4.13	10%
3	4.13	10%
5	4.13	10%
7	4.13	10%
9	4.13	10%
11	4.13	10%
13	4.13	10%
15	4.13	10%

[0098] 总反应时间是19小时。反应温度在138°C到142°C之间。在反应完全之后,关闭加热套并且将搅拌速率减小到60rpm。当反应器温度降到60°C时,从反应器中倾倒出聚氨基甲酸酯产物。使用<sup>13</sup>C NMR分析最终产物。最终产物的羟基转化率是72.9%。副产物水平概括在表8中。

[0099] 表8

[0100]

缩二脲 (wt%, 在 100% 固体产物中)	氰尿酸 (wt%, 在 100% 固体产物中)	聚脲基甲酸酯 (wt%, 在 100% 固体产物中)	缩二脲+氰尿酸+聚脲基甲酸酯 (wt%, 在 100% 固体产物中)
0.48%	0.01%	0.38%	0.87%

[0101] 最终聚氨基甲酸酯产物颜色是加德纳等级3。

[0102] 本发明实例6: 在2-乙基己酸锆(IV)存在下以半分批方式向多元醇中添加固体脲。

[0103] 在所述反应中使用具有加热套的1L反应器。所述反应器配备有搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器。将水冷式冷凝器连接到反应器盖上的转接器上。通过接收器收集塔顶冷凝液，并且非可冷凝部分通过填充有矿物油的起泡器，并且随后进入填充有水的1L洗涤器中。

[0104] 向反应器中添加805.92g PARALOID AU-608X多元醇, 其由58%固体和42%溶剂(二甲苯)组成并且具有0.72mol羟基官能度。向反应器中添加13.3g2-乙基己酸锆(IV)(97%纯)。启动加热套并将其设定在158°C下。氮气鼓泡流动速率设定在20sccm下。在100rpm下搅拌反应混合物, 并且随后当反应器温度超过60°C时, 调整到400rpm。

[0105] 在反应中使用36.97g脲(99%纯)。以半分批方式向反应器中添加脲固体。当反应器温度达到138°C时, 向反应器中添加40%的总脲(17.40g)。也启动反应计时器。脲添加展示在表9中。

[0106] 表9

[0107]

反应时间 (小时)	脲质量 (g)	脲百分比 (%)
0	17.40	40%
4	10.87	25%
7	8.70	20%

[0108] 总反应时间是13小时。反应温度在138°C到142°C之间。在反应完全之后, 关闭加热套并且将搅拌速率减小到60rpm。当反应器温度降到60°C时, 从反应器中倾倒出聚氨基甲酸酯产物。使用<sup>13</sup>C NMR分析最终产物。最终产物的羟基转化率是65.3%。副产物水平概括在表10中。

[0109] 表10

[0110]

缩二脲 (wt%, 在 100% 固体产物中)	氰尿酸 (wt%, 在 100% 固体产物中)	聚脲基甲酸酯 (wt%, 在 100% 固体产物中)	缩二脲+氰尿酸+聚脲基甲酸酯 (wt%, 在 100% 固体产物中)
0.22%	0.00%	0.13%	0.35%

[0111] 最终聚氨基甲酸酯产物颜色是加德纳等级3。

[0112] 高产量实例

[0113] 在48个高产量反应器的阵列中进行使用氨基甲酸甲酯和脲两者的丙烯酸多元醇(PARALOID AU608x)氨甲酰化反应, 所述高产量反应器的内部体积是35mL(利用玻璃管插入件), 配备有搅拌并且能够连续氮气吹扫反应器顶部空间以去除挥发性副产物(氨气)。

[0114] 在此研究中, 测试基于不同金属和配位体的全面化合物列表。一式三份地进行每

组48个实验。每组的48个实验含有使用氧化二丁基锡的四个实验和不使用催化剂的两个实验作为对照实验。向预称重的玻璃管中装入约9g的Au608x多元醇于二甲苯中的65%溶液。随后对其进行称重以测定所添加多元醇的准确重量。随后基于多元醇的重量添加脲和催化剂,以分别实现0.6的(脲/OH)摩尔比和羟基和按多元醇的重量计1wt%的催化剂。随后将管放置到高产量反应器的底部中。将反应器顶部放置在上方并且夹持以密封反应器。随后将反应器加热到140°C,同时通过氮气吹扫。

[0115] 使用FT-IR来监测羟基的消失以作为每个反应的程度的度量。在每组48个实验中使用以氧化二丁基锡(Bu<sub>2</sub>SnO)进行的实验作为参考来比较同一组内每种化合物在催化氨甲酰化反应中的效率。如通过FTIR所确定的每个管中的反应程度除以同一组中利用Bu<sub>2</sub>SnO的反应程度的平均值。这是为了防止在实验中可能存在的潜在组间变化性。

[0116] 氨甲酰化实验的相对转化率数据,包括“无催化剂”反应的结果展示在表11中。

[0117] 表11

[0118]

催化剂	相对转化率
2-乙基己酸氧锆(zirconyl 2-ethylhexanoate)	0.98
2-乙基己酸锡	1.13
四(二乙基氨基)铪	0.86
乙酰基丙酮酸锆(IV)	1.12
三氟乙酰基丙酮酸铪	0.94
六氟乙酰基丙酮酸锆(IV)	1.31
1,1,1-三氟-2,4-戊二酮酸铪	1.22
2-乙基己酸锆90	1.13
2-甲基-2-丁醇锆	0.83
正丁醇锆,1-丁醇中的80%溶液	0.91
二乙基二乙氧基锆	0.85
双(三乙醇胺)二异丙醇钛	0.92
乙酰基丙酮酸氧钛	1.01
二异丙醇双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)锆	1.56
三氟乙酰基丙酮酸锆(IV)	1.12
异丙醇锆(IV)	1.05
四(二乙基氨基)钛	0.84
正丁醇锆	0.90
甲苯酚钛(IV)	0.90
钛酸三乙醇胺	0.88
丁醇钛(IV)	1.05
三氟甲磺酸铪	1.17
四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)锆(IV)	1.03
(三乙醇氨基)异丙醇钛(IV)	1.03
乙醇钛(IV)	1.02

[0119] 表11续

	催化剂	相对转化率
	单异丙酸异丙醇铅(IV)	0.98
	四(二乙基氨基)锆 99%	0.89
	双(乙酰基丙酮酸)氧化钛(IV) 95%	1.12
	VERTEC LAC 2000	0.96
[0120]	乙酰基丙酮酸铅(IV) 96%	1.11
	氯化三丁基锗	0.80
	正丁醇铅(IV)	0.94
	Bu <sub>2</sub> SnO	1.01
	Bu <sub>2</sub> SnO	1.01
	Bu <sub>2</sub> SnO	0.99
	Bu <sub>2</sub> SnO	0.99
[0121]	无催化剂	0.59
	无催化剂	0.54

[0122] 测试方法

[0123] OH值滴定

[0124] 其中OH值是以每克多元醇所折合的氢氧化钾的毫克数 (mg KOH/g多元醇) 表示的多元醇羟值的量值。羟值 (OH#) 指示聚合物 (确切地说,多元醇) 组合物中羟基部分的浓度。聚合物样品的羟值通过以下测定:首先滴定酸基以获得酸值 (mg KOH/g多元醇) 并且其次用吡啶和乙酸酐乙酰化,其中结果以用氢氧化钾溶液进行的两次滴定之间的差值形式获得,一次滴定用空白进行作为参考并且一次滴定用样品进行。羟值是将中和能够通过乙酰化与一克多元醇组合的乙酸酐的氢氧化钾的以毫克为单位的重量加上折合成将中和多元醇中的酸基的氢氧化钾的以毫克为单位的重量的酸滴定的酸值。羟值越高指示组合物内的羟基部分的浓度越高。关于如何测定组合物的羟值的描述是所属领域中众所周知的,例如在伍兹G. (Woods, G.) ,《ICI聚氨基甲酸酯专著》(The ICI Polyurethanes Book) ,第2版 (ICI聚氨基甲酸酯公司,荷兰(Netherlands) ,1990) 中。

[0125] 加德纳颜色:使用亨特立 (HunterLab) 色度计,根据ASTM D1544“透明液体颜色的标准测试方法(加德纳色度)”测量。

[0126] <sup>13</sup>C NMR:所有样品都通过<sup>13</sup>C NMR在溶液中进行表征。关于典型的样品制备,在室温下,在玻璃小瓶中,将0.6g干材料溶解于2.5mL DMSO-d<sub>6</sub>溶剂中。DMSO-d<sub>6</sub>溶剂含有0.015M Cr(acac)<sub>3</sub>作为弛豫剂。随后将溶液转移到10mm NMR管中以用于表征。在配备有10mm双重C/H低温探针的布鲁克 (Bruker) Avance 400MHz (<sup>1</sup>H频率) NMR谱仪上进行定量反门控<sup>13</sup>C NMR实验。所有实验都在25.0 °C下在无样品自旋的情况下进行。在反门控脉冲序列中施加经校准的90°脉冲。连续数据采集之间的弛豫延迟是5\*T<sub>1</sub>,其中T<sub>1</sub>是所测量的系统中所有核的最长自旋晶格弛豫时间。用1Hz的谱线增宽来处理<sup>13</sup>C NMR谱,并且对于DMSO-d<sub>6</sub>共振峰值标记为39.5ppm。

[0127] 可以从<sup>13</sup>C NMR谱获得的信息包括羟基转化的百分比、副产物水平以及反应产物固体含量。紧靠着羟基的碳在氨甲酰化反应之后化学位移改变。由所述碳在氨甲酰化反应之后和之前的峰值强度比计算羟基转化率。在定量<sup>13</sup>C NMR谱中,所测量的系统的每个组分都

具有独特的共振峰值，并且其峰值强度与所述物质的摩尔浓度成比例。副产物水平和固体含量通过对所要峰值进行积分来计算。如果所有物质的分子量已知，那么可以将摩尔浓度转换成重量百分比。在计算固体含量时，除已知溶剂以外的任何组分都归类为固体。

[0128] 本发明可以在不脱离其精神和基本特质的情况下以其它形式实施，并且因此，应参考所附权利要求书而非前文说明书来指示本发明的范围。