

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C261/02

C08L 61/10 C09K 21/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00804824. X

[43] 公开日 2002 年 4 月 3 日

[11] 公开号 CN 1343199A

[22] 申请日 2000.2.29 [21] 申请号 00804824. X

[30] 优先权

[32] 1999.3.12 [33] US [31] 9/267585

[86] 国际申请 PCT/EP00/01696 2000.2.29

[87] 国际公布 WO00/55123 英 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.10

[71] 申请人 范蒂科股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 B·S·林 M·J·阿默尼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 钟守期

权利要求书 5 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有耐火特性的氰酸酯化合物

[57] 摘要

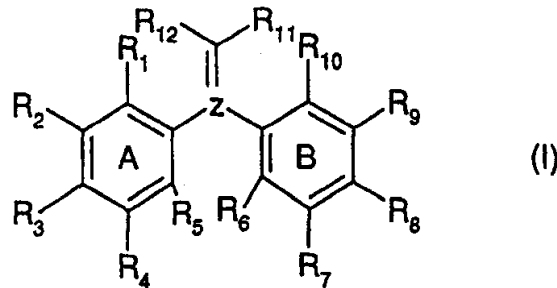
本发明涉及含有通过含不饱和基团的基团连接的至少两个环的新型芳香族氰酸酯化合物。本发明还涉及所述新型芳香族氰酸酯化合物的组合物和预聚物。本发明还涉及所述化合物的制备方法以及由该化合物的可固性混合物制备的固化制品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 式(I)所示的化合物:



5 其中

Z 是 C1-C4 亚烷基或 5 或 6 元亚环烷基;

R1、R5、R6 和 R10 彼此独立地是未取代的或被卤素-或 C1-C3 烷基-取代的饱和或不饱和的 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN、-OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R'', 其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基;

10 R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R'', 其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基;

15 R3 和 R8 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R'', 其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基; 或者

R1 和 R2 合在一起和/或 R2 和 R3 和在一起、和/或 R9 和 R10 合在一起、和/或 R8 和 R9 合在一起, 彼此独立地形成一个或多个可以被 C1-C4 烷基或卤素取代的芳香族环或 5 或 6 元亚环烷基;

20 R11 和 R12 彼此独立地是 H、苯基、C1-C4 烷基或卤素;

其中至少有一个芳香族环 A 和 B 或者至少一个由 R1 和 R2 和/或 R2 和 R3 和/或 R9 和 R10 和/或 R8 和 R9 所形成的芳香族环或 5 或 6 元环被至少一个氟氧基所取代。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中

25 Z 是 C1-C2 亚烷基; R1 和 R10 是 H;

R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是卤素、H、-OCN 或 -OH;

R3、R5、R6 和 R8 彼此独立地是 H、-OCN 或 -OH;

R11 和 R12 是卤素；并且至少有一个芳香族环 A 和 B 被至少一个氰氧基所取代。

3. 权利要求 1 的化合物，其中

Z 是 C1-C2 亚烷基；R1、R5、R6 和 R10 是 H；

5 R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是卤素或 H；

R11 和 R12 是卤素；R3 和 R8 是 -OCN。

4. 权利要求 3 的化合物，其中

Z 是亚甲基；R1、R2、R4、R5、R6、R7、R9 和 R10 是 H；

R3 和 R8 是 -OCN；R11 和 R12 是氯。

10 5. 含有氰酸酯的环三聚化反应产物的预聚物混合物，其中至少一种所述的氰酸酯是权利要求 1 的化合物。

6. 权利要求 5 的预聚物混合物，其中，在全部组合物中有最多约 60% 的氰氧基三聚化形成环三聚反应产物的一部分。

7. 一种组合物，含有

15 a) 权利要求 1 的化合物或氰酸酯的环三聚反应产物，其中至少一种所述的氰酸酯是权利要求 1 的化合物，和

b) 溶剂。

8. 一种组合物，含有

20 a) 权利要求 1 的化合物或氰酸酯的环三聚反应产物，其中至少一种所述的氰酸酯是权利要求 1 的化合物，和

b) 不同于组分 a) 的单氰酸酯。

9. 权利要求 8 的组合物，其中的组分 b) 是至少一种卤素取代的或未取代的芳香族单氰酸酯。

10. 一种组合物，含有

25 a) 权利要求 1 的化合物或氰酸酯的环三聚反应产物，其中至少一种所述的氰酸酯是权利要求 1 的化合物，和

b) 不是氰酸酯的热固性单体或低聚物。

11. 一种组合物，含有

30 a) 占组合物总重量的至少 15% 的权利要求 1 的化合物或氰酸酯的环三聚反应产物，其中至少一种所述的氰酸酯是权利要求 1 的化合物，组合物中其余的物质为如下组分 b) 至 g) 中的至少一种：

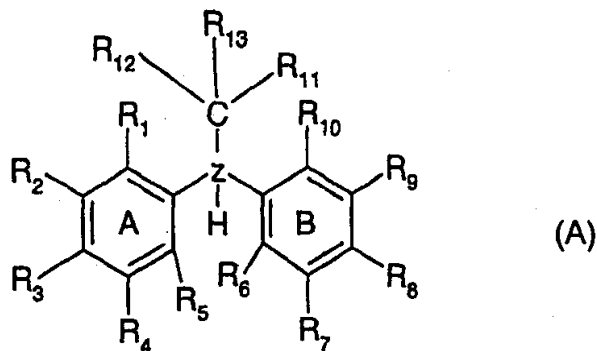
b) 溶剂；

- c) 另外的含有单-和多氟氧基的化合物;
- d) 不是氰酸酯的热固性或反应性化合物;
- e) 固化催化剂和/或促进剂;
- f) 增韧剂和
- g) 常用添加剂和填料.

5

12. 制备氰酸酯的方法, 该方法包括:

a) 将至少一种芳香族化合物与卤素取代的醛、半缩醛或缩醛在酸的存在下反应生成带有至少两个环的式(A)的芳香族化合物



10

其中

Z 是 C1-C4 亚烷基或 5 或 6 元亚环烷基;

R1、R5、R6 和 R10 彼此独立地是未取代的或被卤素-或 C1-C3 烷基-取代的饱和或不饱和 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN、-OH、C1-C4 烷氧基、
 15 烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NOCOR(C1-C3 烷基)、-COR、
 -NO₂、-NR'R'', 其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基;

R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4
 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NOCOR(C1-C3 烷
 基)、-COR、-NO₂、-NR'R'', 其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基;

20 R3 和 R8 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷
 氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NOCOR(C1-C3 烷
 基)、-COR、-NO₂、-NR'R'', 其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基; 或者

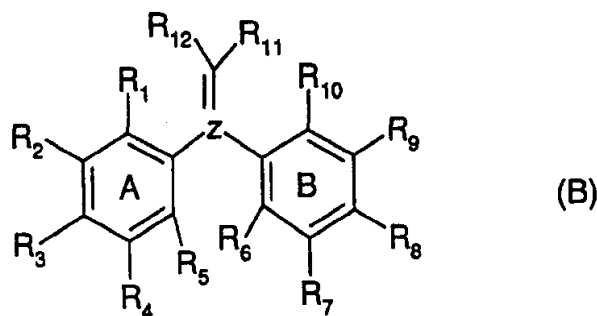
R1 和 R2 合在一起和/或 R2 和 R3 合在一起、和/或 R9 和 R10 合在一起、
 和/或 R8 和 R9 合在一起, 彼此独立地形成一个或多个可以被 C1-C4 烷
 25 基或卤素取代的芳香族环或 5 或 6 元亚环烷基;

R11、R12 和 R13 彼此独立地是 H、苯基、C1-C4 烷基或卤素, 条件是 R11、

R12 和 R13 中至少有一个是卤素；

其中至少有一个芳香族环 A 和 B 或者至少一个由 R1 和 R2 和/或 R2 和 R3 和/或 R9 和 R10 和/或 R8 和 R9 所形成的芳香族环或 5 或 6 元环被至少一个羟基所取代；

- 5 b) 将式 (A) 的芳香族化合物与碱性化合物接触以便从与基团 R11、R12 和 R13 连接的碳原子上除去至少一个卤素，从而生成带有至少两个通过含有不饱和基团的基团连接的环的式 (B) 的芳香族化合物

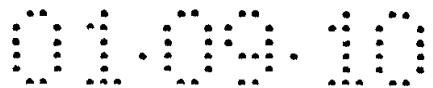


- 10 c) 将式 (B) 的芳香族化合物的至少一部分羟基通过与卤化氟反应转变成氟氧基以生成有机芳香族氟酸酯化合物。

13. 权利要求 12 的方法，其中，含卤素的醛、缩醛或半缩醛选自氟丙醛、氟乙醛、溴丙醛、溴乙醛、氯乙醛、氯丙醛、氯乙醛、2-氟-1-乙氧基乙醇、2-氟-1-乙氧基乙醇、2-溴-1-乙氧基乙醇、二氟丙醛、二氟乙醛、二溴丙醛、二溴乙醛、二氯乙醛、二氯丙醛、二氯乙醛、2,2-二氟-1-乙氧基乙醇、2,2-二氟-1-乙氧基乙醇、2,2-二溴-1-乙氧基乙醇、三氟丙醛、三氟乙醛、三溴丙醛、三溴乙醛、三氯乙醛、三氯丙醛、三氯乙醛、2,2,2-三氟-1-乙氧基乙醇、2,2,2-三氟-1-乙氧基乙醇、2,2,2-三溴-1-乙氧基乙醇及其混合物。

20 14. 权利要求 12 的方法，其中，在步骤 (a) 中与含卤素的醛、缩醛或半缩醛反应的芳香族化合物选自苯酚、氯苯酚、二氯苯酚、甲酚、二甲苯酚、香芹酚、百里酚、萘酚、萘酚、菲酚、邻苯二酚、间苯二酚、氯间苯二酚、二氯间苯二酚、氢醌、氯氢醌、二氯氢醌、三氯氢醌、二萘酚、氯二萘酚、二氯二萘酚及其混合物。

25 15. 权利要求 12 的方法，其中，在步骤 (a) 的混合物中还含有少量非芳香族的醇。



16. 由含有权利要求 1 的化合物或其环三聚反应产物的可固性混合物制成的固化制品，该固化制品在用联邦航空局开发的热解-燃烧流动量热计测量时具有低于约 10 焦耳/g-°K 的峰值放热率。

5 17. 由含有权利要求 1 的化合物或其环三聚反应产物的可固性混合物制成的固化制品，该固化制品在按照俄亥俄州立大学的放热试验测量时具有低于约 25 焦耳/g-°K 的峰值放热率。

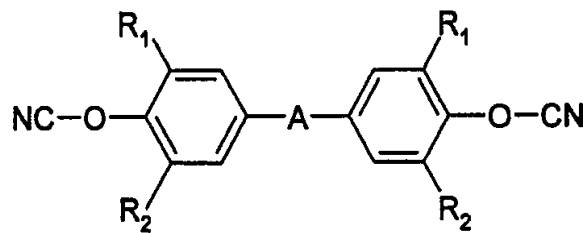
18. 由含有权利要求 1 的化合物或其环三聚反应产物的可固性混合物制成的固化制品，该固化制品的总放热低于约 3 千焦/g。

说明书

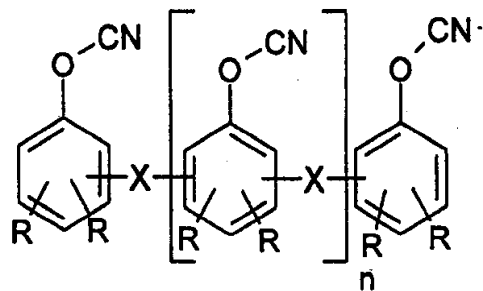
具有耐火特性的氰酸酯化合物

5 本发明涉及含有通过含不饱和基团的单元连接的至少两个环的新型芳香族氰酸酯化合物、其预聚物和组合物以及该化合物的制备方法。该化合物可用于粘合剂、复合材料、层压材料和模压组合物。该化合物及其组合物特别适用于需要具有耐火性、低峰值放热率、低的总放热率并且不会产生明显量的烟的模压制品，例如飞机和其它交通工具的内部。

10 在现有技术中对苯酚氰酸酯有广泛地描述。例如，美国专利号 5,360,887 描述了一种耐火的热固化组合物，其含有下式的单氰酸酯和二氰酸酯化合物

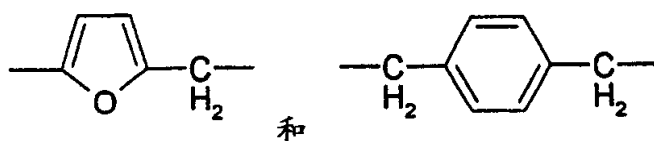


15 其中的桥接单元 A 可以是单键、亚甲基或被烷基和/或芳基单或二取代的亚甲基，或是 5 或 6 元亚环烷基、磺酰基、巯基、氧基(oxyl)、羰基或苯二甲基。美国专利号 5,109,078 中的教导是许多关于下式的含有氰氧基的酚醛树脂的教导之一：



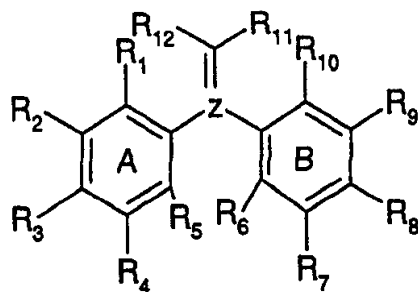
20

其中 X 是二价有机基团，优选选自如下的基团： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $(\text{S})_y$ 、



在运输工业、特别是对于飞机的内部，需要具有非常低的峰值放热率的模压聚合物组分。许多氰酸酯具有良好的介电性、吸水性和阻燃性。但是，所有目前已知的氰酸酯均不具有低于 35 焦耳/g-°K、更优选低于 10 焦耳/g-°K 的放热率。使用其它高性能的聚合物例如聚苯基砒、聚胺酰亚胺类 (polyamineimides)、聚苯并咪唑类和聚苯并噁唑类可以达到低的峰值放热率。现有的具有相对较低峰值放热率的所有聚合物均存在一种或多种缺点，例如生产成本高或者加工复杂。本发明用氰酸酯化合物及其组合物生产出了具有理想的低峰值放热率的模压制品。

首先，本发明涉及式 (I) 所示的化合物：



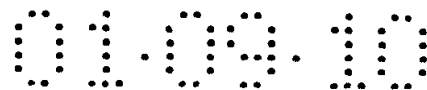
其中

Z 是 C1-C4 亚烷基或 5 或 6 元亚环烷基；

R1、R5、R6 和 R10 彼此独立地是未取代的或被卤素-或 C1-C3 烷基-取代的饱和或不饱和的 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN、-OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R''，其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；

R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R''，其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；

R3 和 R8 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷



氧基、烷硫基、巯基、硝基、 $-\text{OCOR}$ (C1-C3 烷基)、 $-\text{NCOR}$ (C1-C3 烷基)、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}'\text{R}''$ 、其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；或者 R1 和 R2 合在一起和/或 R2 和 R3 和在一起、和/或 R9 和 R10 合在一起、和/或 R8 和 R9 合在一起，彼此独立地形成一个或多个可以被 C1-C4 烷基或卤素取代的芳香族环或 5 或 6 元亚环烷基；

R11 和 R12 彼此独立地是 H、苯基、C1-C4 烷基或卤素；

其中至少有一个芳香族环 A 和 B 或者至少一个由 R1 和 R2 和/或 R2 和 R3 和/或 R9 和 R10 和/或 R8 和 R9 所形成的芳香族环或 5 或 6 元环被至少一个氰氧基所取代。

10 优选的化合物是以上所定义的式 (I) 化合物，其中 Z 是 C1-C2 亚烷基；R1 和 R10 是 H；R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是卤素、H、 $-\text{OCN}$ 或 $-\text{OH}$ ；R3、R5、R6 和 R8 彼此独立地是 H、 $-\text{OCN}$ 或 $-\text{OH}$ ；R11 和 R12 是卤素；并且至少有一个芳香族环 A 和 B 被至少一个氰氧基所取代。

15 特别优选的化合物是以上所定义的式 (I) 化合物，其中 Z 是 C1-C2 亚烷基；R1、R5、R6 和 R10 是 H；R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是卤素或 H；R11 和 R12 是卤素；R3 和 R8 是 $-\text{OCN}$ 。更优选 R11 和 R12 是氯或溴。首选 R11 和 R12 是氯。

20 另一种优选的化合物是以上所定义的式 (I) 化合物，其中 Z 是亚甲基；R1、R2、R4、R5、R6、R7、R9 和 R10 是 H；R3 和 R8 是 $-\text{OCN}$ ；R11 和 R12 是氯。

25 另一方面，本发明涉及含有氰酸酯的环三聚反应产物的预聚物混合物，其中至少有一种所述的氰酸酯是上述的式 (I) 化合物。优选在全部混合物中有最多约 60% 的氰氧基三聚化形成环三聚反应产物的一部分。更优选在全部组合物中有约 10 至 40%、优选约 20 至 30% 的氰氧基三聚化形成环三聚反应产物的一部分。

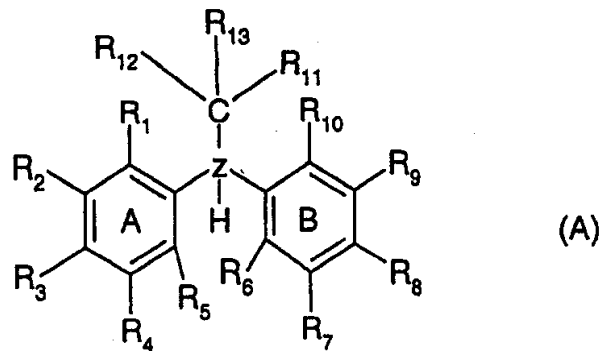
30 另一方面，本发明还涉及含有 a) 上述的式 (I) 化合物或其环三聚反应产物和 b) 溶剂或 c) 不同于组分 a) 的单氰酸酯的组合物。优选组分 c) 是至少一种卤素-取代的或未取代的芳香族单氰酸酯，选自：萘酚氰酸酯、苯基苯酚、氯萘酚氰酸酯、氯苯基苯酚、二氯萘酚氰酸酯、二氯苯基苯酚、溴萘酚氰酸酯、溴苯基苯酚、二溴萘酚氰酸酯、二溴苯基苯酚及其混合物。

另一方面，本发明还涉及含有 a) 上述的式 (I) 化合物或其环三聚反

应产物和 b) 不是氰酸酯的热固性单体或低聚物的组合物。优选热固性或反应性的单体或低聚物选自环氧化物、二马来酰亚胺、聚酰亚胺、聚酯、环氧-丙烯酸酯、尿烷-丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、螺吡喃(spiropyrane)、酚醛树脂及其混合物。

5 另一方面，本发明涉及含有 a) 占组合物总重量的至少 15%、优选约 50 至 100%、更优选约 60 至 99% 的式 (I) 化合物或其环三聚反应产物的组合物，组合物中其余的物质为组分 b) 至 g) 中的至少一种：b) 溶剂；c) 另外的含有单-和多氰氧基的化合物；d) 不是氰酸酯的热固性或反应性化合物；e) 固化催化剂和/或促进剂；f) 增韧剂和 g) 常用添加剂和填
10 料。

又一方面，本发明还涉及制备氰酸酯的方法，该方法包括：a) 将至少一种芳香族化合物与卤素取代的醛、半缩醛或缩醛在酸的存在下反应生成带有至少两个环的式 (A) 的芳香族化合物



15

其中

Z 是 C1-C4 亚烷基或 5 或 6 元亚环烷基；

R1、R5、R6 和 R10 彼此独立地是未取代的或被卤素-或 C1-C3 烷基-取代的饱和或不饱和 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN、-OH、C1-C4 烷氧基、
20 烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NOCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R''，其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；

R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NOCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R''，其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；

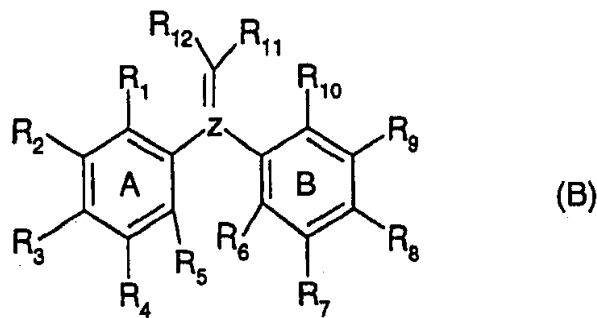
25 R3 和 R8 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NOCOR(C1-C3 烷基)、

-COR、-NO₂、-NR'R''、其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；或者 R1 和 R2 合在一起和/或 R2 和 R3 合在一起、和/或 R9 和 R10 合在一起、和/或 R8 和 R9 合在一起，彼此独立地形成一个或多个可以被 C1-C4 烷基或卤素取代的芳香族环或 5 或 6 元亚环烷基；

5 R11、R12 和 R13 彼此独立地是 H、苯基、C1-C4 烷基或卤素，条件是 R11、R12 和 R13 中至少有一个必须是卤素；

其中至少有一个芳香族环 A 和 B 或者至少一个由 R1 和 R2 和/或 R2 和 R3 和/或 R9 和 R10 和/或 R8 和 R9 所形成的芳香族环或 5 或 6 元环被至少一个羟基所取代；

10 b) 将式 (A) 的芳香族化合物与碱性化合物接触以便从与基团 R11、R12 和 R13 连接的碳原子上除去至少一个卤素，从而生成带有至少两个通过含有不饱和基团的基团连接的环的式 (B) 的芳香族化合物



15 c) 将式 (B) 的芳香族化合物的至少一部分羟基通过与卤化氰反应转变成氰氧基以生成有机芳香族氰酸酯化合物。

一种优选的方法是采用含卤素的醛、缩醛或半缩醛，其选自氯丙醛、氯乙醛、溴丙醛、溴乙醛、氯乙醛、氯丙醛、氯乙醛、2-氯-1-乙氧基乙醇、2-氯-1-乙氧基乙醇、2-溴-1-乙氧基乙醇、二氯丙醛、二氯乙醛、二溴丙醛、二溴乙醛、二氯乙醛、二氯丙醛、二氯乙醛、2,2-二氯-1-乙氧基乙醇、2,2-二氯-1-乙氧基乙醇、2,2-二溴-1-乙氧基乙醇、三氯丙醛、三氯乙醛、三溴丙醛、三溴乙醛、三氯乙醛、三氯丙醛、三氯乙醛、2,2,2-三氯-1-乙氧基乙醇、2,2,2-三氯-1-乙氧基乙醇、2,2,2-三溴-1-乙氧基乙醇及其混合物。优选含卤素的醛、缩醛或半缩醛是选自三氯乙醛、2,2,2-三氯-1-乙氧基乙醇及其混合物。

25

一种优选的方法是采用在步骤 (a) 中用于与含卤素的醛、缩醛或半

缩醛反应的芳香族化合物，所述芳香族化合物选自苯酚、氯苯酚、二氯苯酚、甲酚、二甲苯酚、香芹酚、百里酚、萘酚、蒽酚、菲酚、邻苯二酚、间苯二酚、氯间苯二酚、二氯间苯二酚、氢醌、氯氢醌、二氯氢醌、三氯氢醌、二萘酚、氯二萘酚、二氯二萘酚及其混合物。

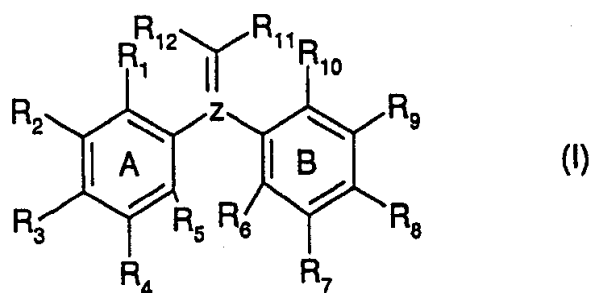
5 上述方法优选在步骤(a)的反应混合物中还含有少量非芳香族的醇。

用于完成上述方法的优选的卤化氰选自氯化氰、溴化氰、及其混合物。

10 另一方面，本发明还涉及由含有上述式(I)化合物或其环三聚反应产物的可固化混合物生成的固化制品，该固化制品具有低于约 10 焦耳/g-°K 的峰值放热率(用联邦航空局开发的热解-燃烧流动量热计测量)或低于 30、优选低于 25 的峰值放热率(按照俄亥俄州立大学的放热试验测量)。本发明还涉及由含有上述式(I)化合物或其环三聚反应产物的可固化混合物生成的总放热低于约 3 千焦/g 的固化制品。该固化制品在燃烧过程中不会生成明显量的烟。

15 本发明涉及耐火的芳香族氰酸酯化合物、其预聚物、含有该化合物的组合物、生产的制品以及该化合物的生产和使用方法。本发明的化合物含有一个桥接至少两个芳香族基团的含不饱和基团的连接基。更具体地讲，该化合物可用式(I)表示：

20



其中

Z 是 C1-C4 亚烷基或 5 或 6 元亚环烷基；

25 R1、R5、R6 和 R10 彼此独立地是未取代的或被卤素-或 C1-C3 烷基-取代的饱和或不饱和的 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN、-OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NOCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R''，其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；

R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R''，其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；

R3 和 R8 彼此独立地是 C1-C4 烷基、卤素、H、-OCN 或 -OH、C1-C4 烷氧基、烷硫基、巯基、硝基、-OCOR(C1-C3 烷基)、-NCOR(C1-C3 烷基)、-COR、-NO₂、-NR'R''，其中 R、R' 和 R'' 是 H 或 C1-C3 烷基；或者

R1 和 R2 合在一起和/或 R2 和 R3 和在一起、和/或 R9 和 R10 合在一起、和/或 R8 和 R9 合在一起，彼此独立地形成一个或多个可以被 C1-C4 烷基或卤素取代的芳香族环或 5 或 6 元亚环烷基；

R11 和 R12 彼此独立地是 H、苯基、C1-C4 烷基或卤素；

其中至少有一个芳香族环 A 和 B 或者至少一个由 R1 和 R2 和/或 R2 和 R3 和/或 R9 和 R10 和/或 R8 和 R9 所形成的芳香族环或 5 或 6 元环被至少一个氟氧基所取代。

在更优选的化合物中，Z 是 C1-C2 亚烷基；R1 和 R10 是 H；R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是卤素、H、-OCN 或 -OH；R3 和 R8 彼此独立地是 H、-OCN 或 -OH；R5 和 R6 彼此独立地是 H、-OCN 或 -OH；R11 和 R12 是卤素；其中至少有一个芳香族环 A 和 B 被至少一个氟氧基所取代。在特别优选的化合物中，Z 是 C1-C2 亚烷基；R1、R5、R6 和 R10 是 H；R2、R4、R7 和 R9 彼此独立地是卤素或 H；R3 和 R8 是 -OCN；R11 和 R12 是

卤素。在首选的化合物中，Z 是亚甲基，R1、R2、R4、R5、R6、R7、R9 和 R10 是 H；R3 和 R8 是氟氧基并且 R11 和 R12 是氟。

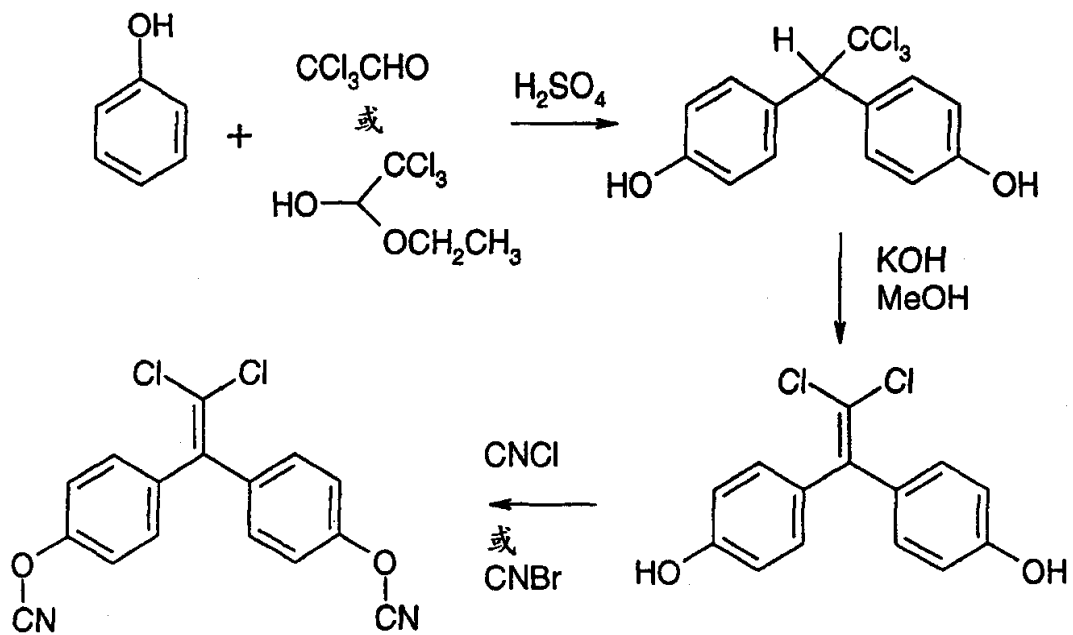
该新的化合物通过如下方式制备：首先，将芳香族化合物与含有一、二或三个卤素的醛、缩醛或半缩醛或相应的醇在酸的存在下、优选在 pH 值小于大约 3 的强酸性环境中反应生成含有通过醛、缩醛或半缩醛的卤素取代的残基连接的至少两个环的芳香族化合物。在第二步反应中，将形成的芳香族化合物与碱性化合物例如氢氧化钾和有机非极性溶剂例如甲醇接触以除去至少一个卤素基团而生成其中至少有两个环是通过含有不饱和基团的基团连接的芳香族化合物。上述反应详细记载于美国专利号 3,856,566、4,110,541 和 4,117,018 中，这些专利均引入本文作为参考。在第三步反应中，将第二步反应生成的芳香族化合物的至少一部分羟基通过与卤化氟例如氯化氟或溴化氟按照例如美国专利号 5,149,863(引入本文作为参考)中所描述的已知反应进行

反应生成所需的最终产物。可将形成的产物直接使用或重结晶成纯净的形式。卤化氯的量应足够与第二步反应生成的芳香族化合物的全部羟基发生反应，但也可以采用更大或更小的化学计算量。

适用于本发明的芳香族化合物含有一个或多个带有至少一个羟基的芳香族环。该芳香族环还可以进一步被烷基和/或卤素基团所取代。
5 适宜的芳香族化合物的例子是苯酚、苯基苯酚、甲酚、二甲酚、香芹酚、百里酚、萘酚、二取代的萘酚、蒽酚、菲酚、焦儿茶酚、间苯二酚、氢醌和通过亚烷基、羰基、氧基和/或磺酰基连接的含有羟基的二环化合物以及卤代的、例如溴代、氟代和氯代的相应化合物。预期卤素取代将可以改善由所述卤代化合物及其组合物所制备的模压制品的
10 阻燃性。所述芳香族化合物的混合物可以与含有少量非芳香族醇的混合物一样使用。苯酚是特别优选的芳香族化合物。

适宜的含卤素的醛、缩醛和半缩醛包括单或多卤代的化合物，例如氟丙醛或氟乙醛、溴丙醛或溴乙醛、氯乙醛、氯丙醛或氯乙醛、
15 2-氟-1-乙氧基乙醇、2-氟-1-乙氧基乙醇、2-溴-1-乙氧基乙醇、二氟丙醛或二氟乙醛、二溴丙醛或二溴乙醛、二氯乙醛、二氯丙醛或二氯乙醛、2,2-二氟-1-乙氧基乙醇、2,2-二氟-1-乙氧基乙醇、2,2-二溴-1-乙氧基乙醇、三氟丙醛或三氟乙醛、三溴丙醛或三溴乙醛、三氯乙醛、
20 三氯丙醛或三氯乙醛、2,2,2-三氟-1-乙氧基乙醇、2,2,2-三氟-1-乙氧基乙醇、2,2,2-三溴-1-乙氧基乙醇。三氯乙醛和 2,2,2-三氟-1-乙氧基乙醇是特别优选的。

以下将举例说明特别优选的反应顺序：



上述的新化合物在加热时和/或在固化剂的存在下会以常规方式形成芳香族的三嗪网状物。典型的固化条件是 120°C 至 250°C 、在常压至 500psi 的压力下 0.1 至 1 小时，这取决于样品的大小、温度和压力。固化反应称为环三聚反应。需要至少三摩尔的上述氰酸酯单体来产生一摩尔的环三聚化的预聚物产物。含有上述新化合物的组合物可以以常规精加工环三聚化生成其中全部组合物的最多约 60% 的氰氧基发生了三聚化的预聚物。更优选该预聚物有约 10 至 40%、更优选约 20 至 30% 的氰氧基发生了三聚化。

上述新化合物可以形成软化点在 70 至 80°C 之间的固体树脂。上述的本发明化合物可单独使用或与其它含有单个或多个氰氧基的化合物组合使用以形成热固化树脂组合物。可将另外添加的含氰氧基的化合物卤代以改善阻燃性。可将另外添加的含氰氧基的化合物与上述的本发明化合物组合使用以改变玻璃化温度并改善整个组合物的加工，条件是可以实现获得具有低峰值放热特点的模式制品的总的目的。申请人发现，例如，加入芳香族单氰酸酯，例如萘酚氰酸酯、苯基苯酚氰酸酯和本发明所公开的化合物的单氰酸酯(优选最多约 40%(重量)，这取决于所选的芳香族氰酸酯的类型)可以降低总的热固化组合物的玻璃化温度而不会明显增加所形成的模式制品的峰值放热率，也不会影响机械性能。

以上所述的本发明化合物还可与其它热固化单体和反应物例如环氧化物、二马来酰亚胺、聚酰亚胺、聚酯、环氧-丙烯酸酯、尿烷-丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、螺吡喃和酚混合，以使模压制品保持所需的低放热特性。该组合物还可含有固化催化剂，例如咪唑化合物、叔胺或有机金属化合物。优选的有机金属化合物是例如辛酸钴、辛酸锌、萘酸钴和萘酸锌。还可以通过加入少量的酚类物质如双酚 A、双酚 F、双酚 S 或对壬基苯酚进一步加速固化反应。该组合物还可以含有常规的添加剂和填料，例如氧化铝、氢氧化铝、三氧化铋或五氧化铋、氧化锌、二氧化钛、二氧化硅粉末、石英粉、玻璃粉、陶瓷微球或其混合物。

优选的热固化组合物或树脂清漆含有至少 15%、更优选 50 至 100%、首选 60 至 99% (重量) 的本发明化合物和/或其相应的预聚物，其余的物质为溶剂、另外添加的含有单个或多个氟氧基的化合物、不是氰酸酯的热固化或反应性化合物、固化促进剂和常规的添加剂和填料。适宜的溶剂包括酮，例如甲乙酮、甲基异丁基酮；芳香族烃，例如甲苯或二甲苯；醚，例如二氧六环、四氢呋喃或乙二醇二甲醚；醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇；酰胺，例如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺及其混合物。优选芳香族烃和酮。

对于浇铸应用，可将上述热固化组合物加热至熔融状态生成预聚物组合物，然后浇铸到模具内，随后使其在升高的温度下固化。对于粘合应用，可将树脂清漆或熔融的预聚物组合物涂覆在待粘合的表面，然后使其在加热和压力下固化。通过将适宜的底物用含有本发明化合物的树脂清漆浸渗并将浸渗的底物干燥可以制得半固化片。浸渗装置可以是常规设计的。用于制备半固化片的底物的例子包括碳纤维；玻璃纤维底物，例如玻璃布或玻璃无纺布；纤维素底物，例如牛皮纸或棉籽绒纸；合成纤维织物例如芳族聚酰胺布或芳族聚酰胺无纺布。可以组合使用不同类型的底物来生产复合层压材料。本文所公开的化合物和组合物可以已知方式用于生产飞机的内部，例如美国专利号 5,714,419 (转让给 Fiberite, Inc., 该专利引入本文作为参考) 中所公开的飞机内部。

用由联邦航空局 (“FAA”) 开发的热解-燃烧流动量热计获取含有本发明化合物的模压制品的微量燃烧数据。在该试验中，将 1 至 5mg

样品置于 10mm 长、外径为 2.5mm 的石英管内。使用线性的 10℃/秒的加热速率。用流动的氮气流通过热的传送线从热解器冲走热解产物并与过量的氧气混合，然后进入到高温加热炉内使干馏物完全燃烧。用消耗每克双原子的氧释放 13.1 kJ 热量的通用值从耗氧量计算出燃烧释放的热量。用量热计对每一被测物质的一式三份的样品测得峰值放热率和总放热的数据。

还按照俄亥俄州立大学的放热试验 (OSU 试验) 测量了树脂的阻燃性。该试验测量当将给定的测试样品在特定的条件下接触辐射时在 2 分钟时间内的放热量 (C) 以及峰值放热率 (B)。由 OSU 试验生成放热对时间的曲线。在联邦航空局 (FAA) 规定的特定条件下增加加热速率。这相当于将样品以 3.5 瓦/cm² 的速率碰撞。将挥发物用小火焰完全燃烧并记录释放的热量随时间的变化。玻璃布对放热没有贡献。

以下给出多个实施例来说明本发明的性质以及完成本发明的方法。但是，本发明并不受所述实施例细节的限制。若无另外说明，所有的份数均为重量份。

实施例 1

按照如下描述制备 1,1-二氯-2,2-二(4-氯氧基苯基)乙烯。向装有机械搅拌器、氮气入口管和温度计的 3 升 4 颈烧瓶中加入 83% 硫酸 (640g)。向该硫酸中于 20℃ 下加入苯酚 (354g)。用滴液漏斗将三氯乙醛 (200g) 滴加到搅拌中的苯酚的混合物中。将反应温度保持在 30℃ 以下。加料后，将混合物室温搅拌 18 小时，然后加入水 (640g)。将形成的混合物过滤并用更多的水洗涤得到白色固体状的 1,1,1-三氯-2,2-二(4-羟基苯基)乙烷 (423g)。

向装有机械搅拌器、温度计和冷凝器的 5 升 4 颈烧瓶中加入甲醇 (800g)。向甲醇溶液中分批加入氢氧化钾 (440g)。加料后，将溶液冷却至 20℃。向该搅拌的溶液中分批加入 1,1,1-三氯-2,2-二(4-羟基苯基)乙烷 (420g)。将反应温度保持在 40℃ 以下。加料后，将温度升至 50℃ 并保持 2.5 小时。将反应混合物冷却至 20℃ 并用 25% HCl 溶液中和。中和后，将混合物加热至回流并加入 (480g) 水。将混合物冷却至室温。滤出沉淀并干燥得到带淡褐色的白色固体状 1,1-二氯-2,2-二(4-羟基苯基)乙烯。

向装有机械搅拌器、温度计和滴液漏斗的 5 升 4 颈烧瓶中加入甲

基异丁基酮(1500g)、1,1-二氯-2,2-二(4-羟基苯基)乙烯(320g)和溴化氰(270g)。将形成的溶液用干冰/丙酮浴冷却至-20℃。用滴液漏斗向搅拌的溶液中滴加三乙胺(240g)。将反应温度保持在-20℃以下。加料后,将形成的混合物升温至0℃并用稀盐酸终止反应。将有机层用水洗涤数次,然后真空浓缩得到370g琥珀色液体,固化后形成淡褐色的固体。

实施例 1a

将350g实施例1的树脂在烧瓶中与0.35g 6%辛酸锰的己烷溶液在100℃下混合。将混合物脱气然后倒入200mm x 200mm x 6mm的模具中。然后将树脂于170℃固化1小时,于220℃固化3小时。将固化的模制平板切割成4块(100mm x 100mm x 6mm)进行锥体量热计测试。得到如下结果:

热通量[kW/m ²]	T ig[秒]	HRR pk[kW/m ²]	CO 收率[kg/kg]
50	189	124	0.036
75	136	177	0.036
100	129	186	0.025

注: T ig: 直至开始着火的时间; HRR pk: 峰值放热率

实施例 2

按照如下描述制备1,1-二溴-2,2-二(4-氟氧基苯基)乙烯。向装有机械搅拌器、氮气入口和温度计的3升4颈烧瓶中加入83%硫酸(640g)和苯酚(354g)。向形成的乳状混合物中,用滴液漏斗滴加三溴乙醛(380g)。将反应温度保持在30℃以下。加料后,将混合物室温搅拌18小时,然后加入水(640g)。将形成的混合物过滤并用水洗涤得到1,1,1-三溴-2,2-二(4-羟基苯基)乙烷。

向装有机械搅拌器、温度计和冷凝器的5升4颈烧瓶中加入甲醇(800g)。向甲醇溶液中分批加入氢氧化钾(440g)。加料后,将溶液冷却至20℃。向该搅拌的溶液中分批加入1,1,1-三溴-2,2-二(4-羟基苯基)乙烷(420g)。将反应温度保持在40℃以下。加料后,将温度升至50℃并保持2小时。将反应混合物冷却至室温并用25% HCl溶液中和。

中和后，将混合物加热至回流并加入 (480g) 水。将混合物冷却至室温。滤出形成的沉淀并干燥得到 1,1-二溴-2,2-二(4-羟基苯基) 乙烯。

5 向装有机械搅拌器、温度计和滴液漏斗的 5 升 4 颈烧瓶中加入甲基异丁基酮 (1500g)、1,1-二溴-2,2-二(4-羟基苯基) 乙烯 (420g) 和溴化氰 (270g)。将形成的溶液用干冰/丙酮浴冷却至 -20°C 。用滴液漏斗向搅拌的溶液中滴加三乙胺 (240g)。将反应温度保持在 -20°C 以下。加料后，将形成的混合物升温至 0°C 并用稀盐酸终止反应。将有机层用水洗涤数次，然后真空浓缩得到所需产物。

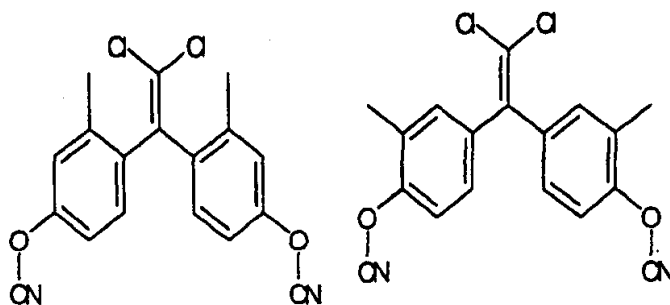
按照实施例 1 所述的方法制得如下化合物：

10 芳香族

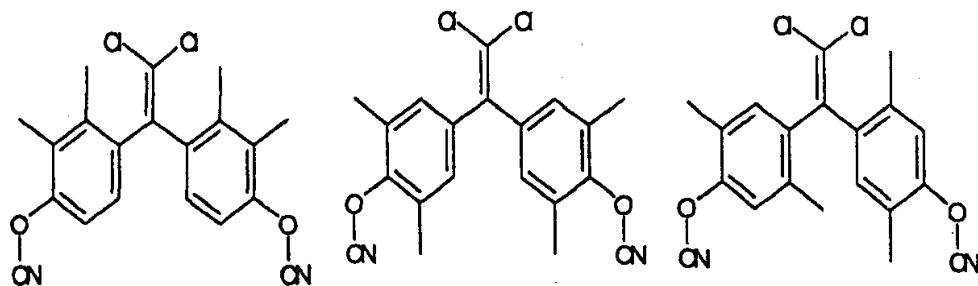
编号 芳香族基团

主要产物

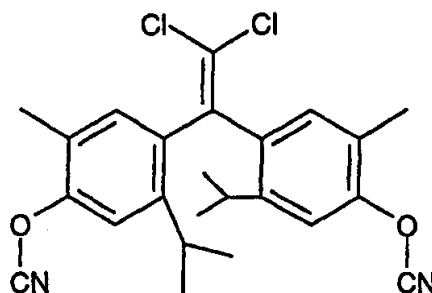
11 甲酚



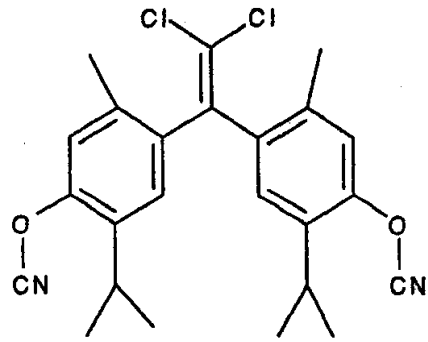
12 二甲酚



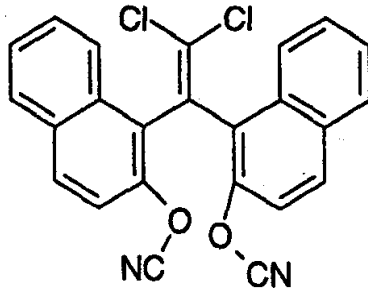
13 香芹酚



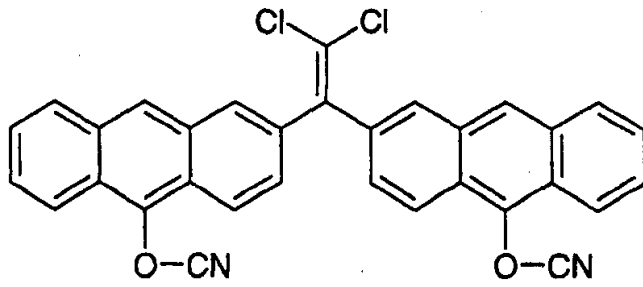
14 百里酚



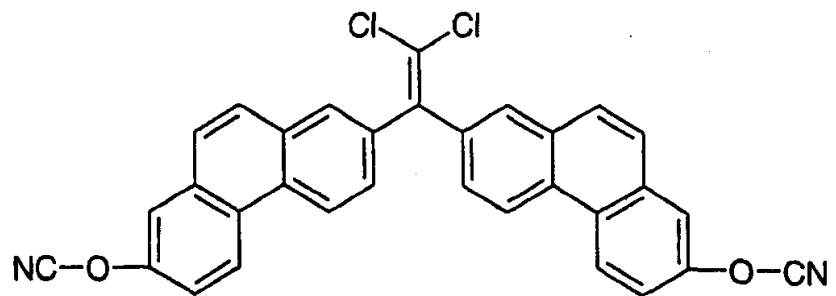
15 萘酚



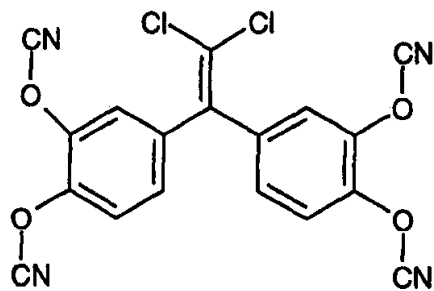
16 蒽酚



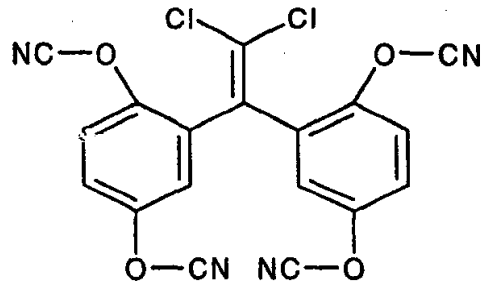
17 菲酚



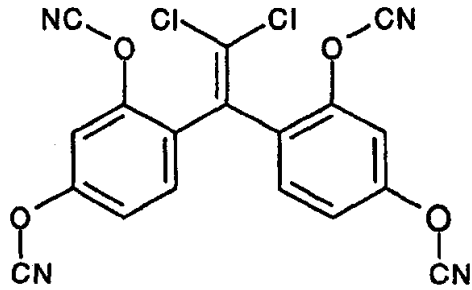
18 邻苯二酚



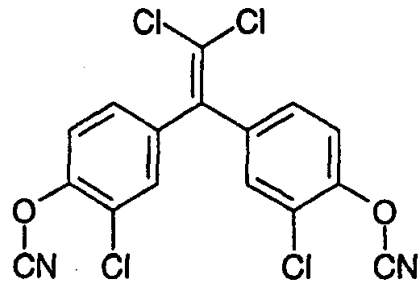
19 氯醌



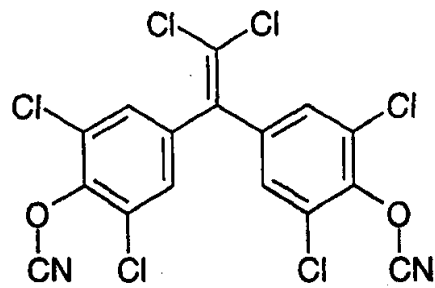
20 间苯二酚



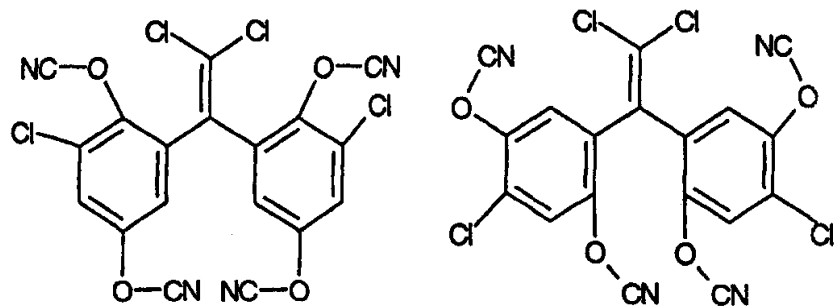
21 氯苯酚

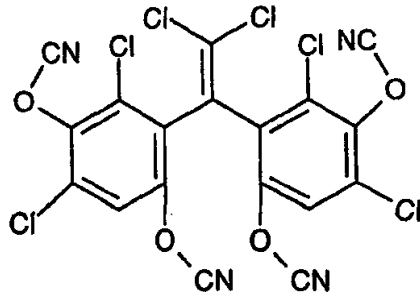
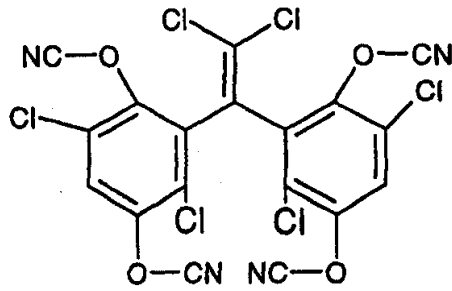
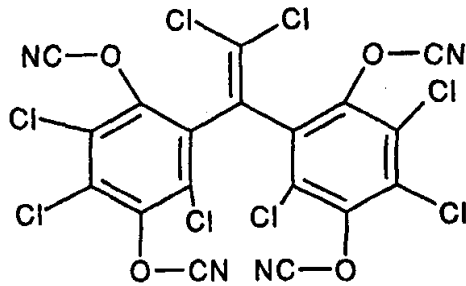
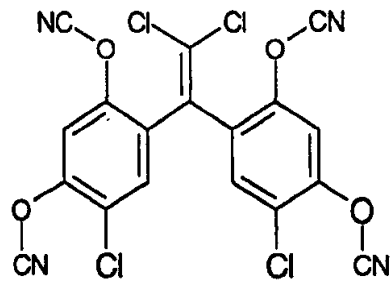
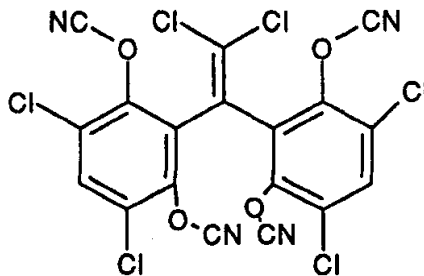


22 二氯苯酚



23 氯氢醌



24 2,6-二氯氢
醌25 2,5-二氯氢
醌26 2,3,6-三氯
氢醌26 4-氯-间苯
二酚27 4,6-二氯-
间苯二酚

应用实施例 1

在铝盘内，将 12g 实施例 1 的树脂与 12mg 6% 辛酸锰的己烷溶液于 100℃ 下混合。将形成的混合物于 160℃ 固化 1 小时，于 220℃ 固化 2



小时。用由 FAA 的技术中心开发的微量热计对实施例 1 的固化树脂和比较物质的放热率进行研究。比较例 1a 是固化的酚醛树脂。比较例 1b 是固化的氰酸酯树脂 PT-30。试验对每一样品均一式三份地进行。平均值列于表 1 中。

5

表 1. 微量放热研究的结果

	峰值放热率 [焦耳/g-°K]	总放热 [千焦/g]
实施例 1	8.0	1.8
比较例 1a	41.9	6.2
比较例 1b	59.2	7.2

应用实施例 2

10 用玻璃或碳织物和树脂制备大量 1/8 英寸的复合材料。将预定大小的玻璃或碳织物用 60% wt 树脂的丙酮溶液均匀地涂覆。用实施例 1 的产物和 0.1% 的 6% 辛酸锰己烷溶液制备树脂。将半固化片干燥并将一层半固化片堆叠在 1/8 英寸聚间苯二甲酰间苯二胺纤维蜂窝的每一侧，然后将该夹层板在热压机中固化。固化在 160°C 进行 1 小时并在 220°C
15 进行 2 小时。将固化的层压材料称重，测得树脂的含量约为 35%。实施例 2a 是玻璃织物的夹层板，实施例 2b 是碳织物的夹层板。比较例 2a 由酚醛树脂和玻璃织物制成。比较例 2b 由酚醛树脂和碳织物制成。对各样品一式三份地进行 OSU 试验。三个数值的平均值如表 2 所示。

20

表 2. OSU 试验结果

	峰值放热率 [kW/m ²]	总放热 [kW/m ² -分钟]
实施例 2a	20.7	19.6
实施例 2b	19.8	19.2
比较例 2a	53.2	44.4
比较例 2b	50.6	41.8

以上描述了涉及新的芳香族氰酸酯、其组合物及其使用方法的本

发明的优选实施方案。根据前述的教导，本领域技术人员将可以确定各种改变形式和其它实施方案。因此，应当理解，本发明不仅限于本文所公开的具体实施方案，各种改变形式和其它实施方案也包括在所附权利要求的范围内。