



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01821559.9

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1215100C

[22] 申请日 2001. 12. 28 [21] 申请号 01821559.9

[30] 优先权

[32] 2000. 12. 29 [33] FR [31] 00/17315

[32] 2000. 12. 29 [33] FR [31] 00/17317

[32] 2000. 12. 29 [33] FR [31] 00/17323

[32] 2001. 12. 21 [33] FR [31] 01/16723

[86] 国际申请 PCT/FR2001/004228 2001. 12. 28

[87] 国际公布 WO2002/053614 法 2002. 7. 11

[85] 进入国家阶段日期 2003. 6. 27

[71] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅 - 比扬古

[72] 发明人 J - M · 伯纳德 D · 邦尼奥

M · 维西奥

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

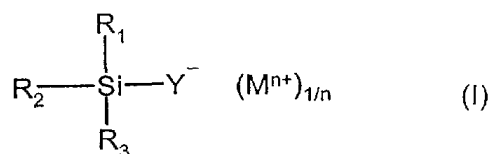
代理人 龙传红

权利要求书 12 页 说明书 36 页

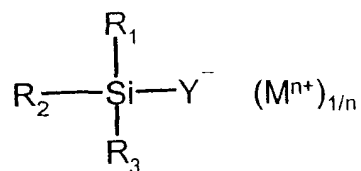
[54] 发明名称 异氰酸酯的缩合催化剂,包括该催化
剂的组合物,使用方法,和所得组合物

[57] 摘要

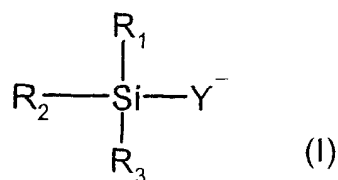
本发明涉及单体异氰酸酯的催化(环)缩合方法,特征在于它包括:a)在至少 20℃和有利地至少 40℃且不超过 200℃,有利地不超过 150℃的温度下,起始异氰酸酯单体与在包括式(I)的无机或有机盐催化剂下的反应,其中 Y⁻选自负电的氧原子、和包括由周期表 VB 族的原子或由氧有利地由氮携带的负电荷的含碳基团,且其中式(I)的硅形成的键由周期表 VB 族的原子,有利地由氮携带;其中 R₁, R₂和 R₃相同或不同,表示有利地具有 1 - 30 个碳原子的单价烃基团,或所述化合物的前体, b)在所需转化率下停止(环)缩合,和 c)任选地去除未反应单体或其它与异氰酸酯官能团反应的化合物。



1、盐化合物作为异氰酸酯官能团的缩合或环缩合的催化剂的用途，特征在于所述盐化合物选自对应于以下式的那些：



其中 $(M^{n+})_{1/n}$ 表示为平衡式 (I) 中阴离子的所述盐化合物的电中性所必需的共阳离子：



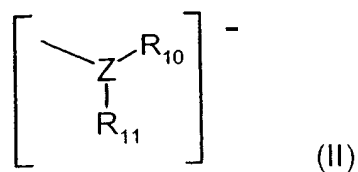
其中 Y^- 选自：

- 带负电荷的氧；
- 和包括由来自 VB 族的原子或由氧或氮携带的负电荷的含碳基团，以及与上式 (I) 的硅形成的键由 VB 族的原子或由氮携带；

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 是相同或不同的，表示具有 1-30 个碳原子的单价烃基，它任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、N 和 Si 中的一个或多个原子插入；

以及选自阴离子化合物携带三烷基甲硅烷基并由所述式 (I) 的化合物和异氰酸酯官能团的反应获得的盐。

2、如权利要求 1 所要求的用途，特征在于 Y 表示式 (II) 的基团：



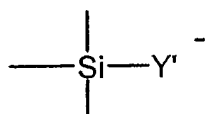
其中：

· Z 表示 VB 族的半金属；

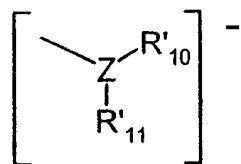
· R₁₀ 选自含有 1 - 30 个碳原子的基团，或甲硅烷基，或三烷基甲硅烷基；和

· R₁₁ 选自负电荷和通过 sp² 杂化且携带氮的碳连接于 Z 的含碳基团，它的氮携带负电荷。

3、如权利要求 1 所要求的用途，其中 R₁、R₂ 和 R₃ 基团的至少一个插入选自 O、N 和 Si 中的几个原子，形成序列 (I')：



其中 Y⁻ 表示带负电荷的氧原子或序列 (II')：



其中

· Z' 表示 VB 族的半金属；

· R'₁₀ 表示通过碳或硅连接于 Z' 基团的烃基，与上述 R₁₀ 含义相同；

· R'₁₁ 是 Y' 的负电荷或在包括键接于 Z' 且携带带负电荷的氮的 sp² 碳的 Y' 的氮原子上的序列。

4、如权利要求 2 所要求的用途，特征在于，当 R₁₁ 表示负电荷时，R₁₀ 具有至多 30 个碳原子和选自烃基和甲硅烷基，以及选自通过属于 sp² 杂化且携带氮的碳连接于 Z 的含碳基团。

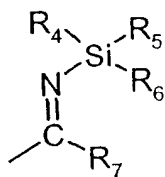
5、如权利要求 2 所要求的用途，特征在于，当 R_{11} 是负电荷时， R_{10} 具有至多 30 个碳原子和选自烷基或甲硅烷基和通过亚胺基亚甲基序列



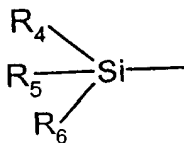
或 $-\text{C}(0)-\text{N}<$ 序列的 sp^2 杂化的碳连接于 Z 的

含碳基团。

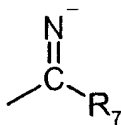
6、如权利要求 2 所要求的用途，特征在于 R_{10} 具有下式：



7、如权利要求 2 所要求的用途，特征在于 R_{10} 具有下式：



和 R_{11} 表示负电荷或具有下式：



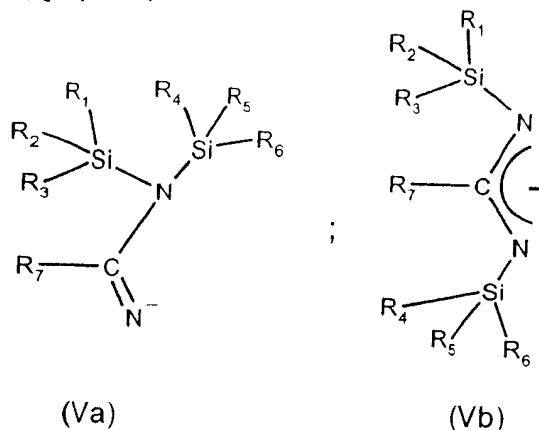
其中：

· R_4 、 R_5 和 R_6 是相同或不同的，表示具有 1-30 个碳原子的烃性质的单价脂族，环脂族，其为饱和或不饱和的，芳基，芳烷基或烷芳基基团，它任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入；

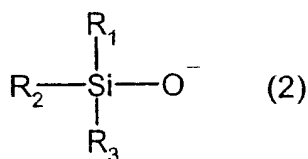
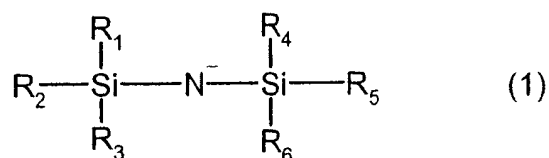
· R_7 表示至多 30 个碳原子的烃基。

8、如权利要求 1 所要求的用途，特征在于式 (I) 的化合物对应

于以下式 (Va) 或 (Vb) 之一:



9、如权利要求 1 所要求的用途, 特征在于所述式 (1) 的化合物选自以下式 (1) 和 (2) 的化合物:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同或不同的, 表示具有 1-30 个碳原子的烃性质的单价脂族, 环脂族, 其为饱和或不饱和的, 芳基, 芳烷基或烷芳基基团, 该基团任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入。

10、如权利要求 1 所要求的用途, 特征在于所述共阳离子选自鎇盐和具有仅单一稳定氧化态或它们的最低氧化态的金属阳离子。

11、如权利要求 1 所要求的用途, 特征在于所述共阳离子选自碱金属阳离子和鎇盐。

12、如权利要求 1 所要求的用途, 特征在于所述共阳离子选自过渡金属的金属阳离子。

13、如权利要求 12 所要求的用途，特征在于所述共阳离子选自稀土金属的阳离子。

14、如权利要求 12 所要求的用途，特征在于所述共阳离子选自镧和镧系金属的阳离子。

15、如权利要求 12 所要求的用途，特征在于所述共阳离子是铈的阳离子。

16、如权利要求 1 所要求的用途，特征在于所述共阳离子是锡(II)阳离子。

17、异氰酸酯单体的催化缩合或环缩合的方法，特征在于，它包括：

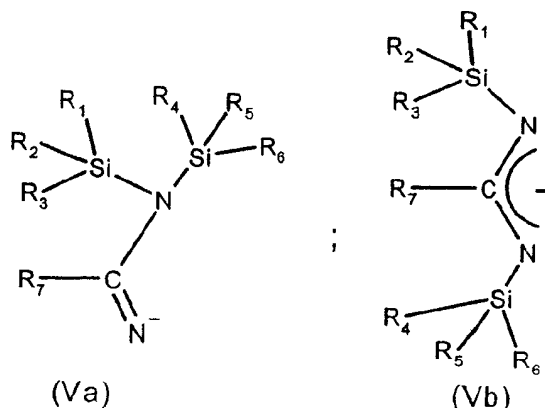
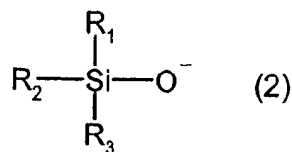
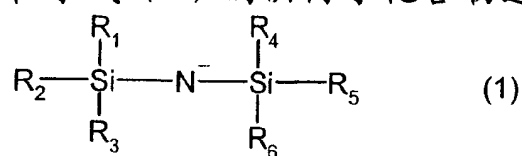
a) 起始异氰酸酯单体在包括式 (I) 的化合物的无机或有机盐的催化剂下的反应；

b) 在至少 20℃和至多 200℃的温度下，

c) 在 5 和 95 % 之间的所需转化率下停止缩合或环缩合反应；和

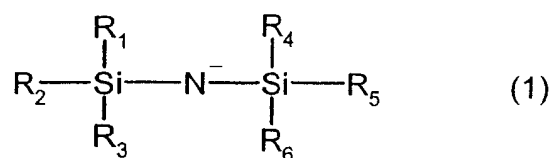
d) 任选除去未反应的单体，或和与异氰酸酯官能团反应的其它化合物反应。

18、如权利要求 17 所要求的用于异氰酸酯单体的催化缩合或环缩合的方法，特征在于式 (I) 的阴离子化合物选自对应于下式之一的化合物：



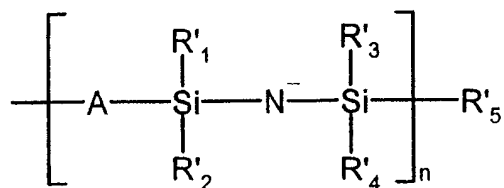
在这些式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 是相同或不同的，如在前面的权利要求中所定义那样。

19、如权利要求 17 或 18 所要求的用于异氰酸酯单体的催化缩合或环缩合的方法，特征在于式 (I) 的阴离子化合物选自以下化合物：



- 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同或不同的，表示具有 1 - 30 个碳原子的烃性质的单价脂族，环脂族，其为饱和或不饱和的，芳基，芳烷基或烷芳基基团，该基团任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入，

- R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中的一个表示下式的单元：



- 其中 A 表示具有 1 - 30 个碳原子的亚烷基链，它任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入，

和 R'_1 - R'_5 是相同或不同的，表示烃性质的单价脂族，环脂族，其为饱和或不饱和的，芳基，芳烷基或烷芳基基团，任选被一个或多

个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入，和 n 是在 1 和 50 之间的整数，或

- 来自一方面 R_1 、 R_2 和 R_3 和/或另一方面 R_4 、 R_5 和 R_6 中的两个一起形成任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入的二价烃基，和/或

- 选自 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个基团与选自 R_4 、 R_5 和 R_6 中的至少一个基团一起形成了任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入的二价烃基。

20、如权利要求 19 所要求的方法，特征在于 $R_1 - R_6$ 和 $R'_1 - R'_5$ 是相同或不同的，表示：

- 任选被一个或多个氯和/或氟原子取代和/或任选插入一个或多个氮和/或硅原子的具有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基、卤代烷基或卤代链烯基，

- 具有 3-30 个碳原子和包括氯和/或氟原子和/或任选插入一个或多个氮和/或硅原子的环烷基，环烯基，卤代环烷基或卤代环烯基，

- 具有 6-30 个碳原子和包括氯和/或氟原子的芳基，烷基芳基或卤代芳基，

- 具有 1-6 个碳原子的氰基烷基，

- 或来自 R_1 、 R_2 和 R_3 或 R_3 、 R_4 和 R_5 中的两个基团一起形成了包括 2-5 个碳原子的二价基团，和/或它任选被一个或多个氮和/或硅原子插入，

- 或来自 R_1 、 R_2 和 R_3 和/或 R_4 、 R_5 和 R_6 中的两个一起形成二价烃基，和/或它任选被一个或多个氮和/或硅原子插入，或

- 选自 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个基团与选自 R_4 、 R_5 和 R_6 中的至少一个基团一起形成了包含 2-5 个碳原子的二价烃基，和/或它任选被一个或多个氮和/或硅原子插入。

21、如权利要求 19 所要求的方法，特征在于 $R_1 - R_6$ 是相同或不同的，选自甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基， α -戊基，

叔丁基, 氟甲基, 二氟甲基, α -氟乙基, α, β -二氟乙基, 氟甲基, 二氟甲基, α, β -二氟乙基, 3, 3, 3-三氟丙基, 三氟环丙基, 4, 4, 4-三氟丁基, 3, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟戊基, β -氟基乙基, γ -氟基丙基, 苯基, 对氟苯基, 间氟苯基, 3, 5-二氟苯基, 三氟苯基, 四氟苯基, 邻、对或间甲苯基, α, α, α -三氟甲苯基和二甲苯基;

或者选自 R_1 、 R_2 和 R_3 或 R_4 、 R_5 和 R_6 中的两个基团一起表示二亚甲基, 三亚甲基, 四亚甲基, 或五亚甲基和/或

R_1 和 R_4 连在一起表示选自亚乙基, 亚丙基, 亚丁基, 亚戊基中的基团。

22、如权利要求 19 所要求的方法, 特征在于 R_1-R_6 和 $R'_1-R'_5$ 是相同或不同的, 选自甲基, 乙基, 丙基, 乙烯基和苯基, 这些基团任选能够被氟化和/或氟化。

23、如权利要求 19 所要求的方法, 特征在于式 (1) 的化合物选自以下化合物的盐:

六甲基二硅氮烷

1, 3-二乙基-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷,

1, 3-二乙烯基-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷,

六乙基二硅氮烷,

1, 3-二苯基-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷,

六甲基环三硅氮烷, 和

2, 5-亚乙基-2, 2, 5, 5-四甲基环二硅氮烷。

24、如权利要求 18 所要求的方法, 特征在于通式 (2) 的化合物选自:

三甲基硅醇盐,

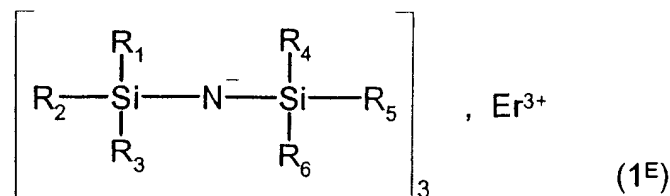
三乙基硅醇盐,

乙基二甲基硅醇盐, 和

乙烯基二甲基硅醇盐。

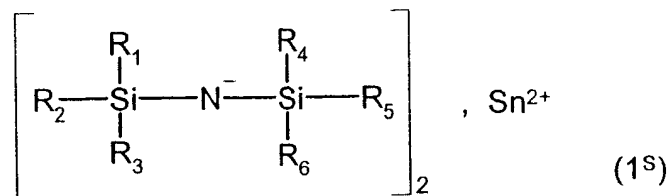
25、如权利要求 17 所要求的方法, 特征在于 M 表示 K , Li , Na 或 Mg 。

26、如权利要求 17 所要求的方法，特征在于式 (I) 的化合物的盐是式 (1) 的化合物的铈盐 and 对应于以下通式 (1^E)，当 n' 表示 0 时：



27、如权利要求 26 所要求的方法，特征在于铈盐选自：六甲基二硅氮烷，1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，六乙基二硅氮烷，和 1,3-二苯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷的铈盐。

28、如权利要求 17 所要求的方法，特征在于式 (I) 的化合物的盐是式 (1) 的化合物的锡 (II) 盐 and 对应于以下通式 (1^S)，当 n' 表示 0 时：



29、如权利要求 28 所要求的方法，特征在于锡 (II) 盐选自六甲基二硅氮烷，1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，六乙基二硅氮烷，1,3-二苯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，六甲基环三硅氮烷，和 2,5-亚乙基-2,2,5,5-四甲基环二硅氮烷的锡盐。

30、如权利要求 17 所要求的方法，特征在于起始异氰酸酯是其中至少一个异氰酸酯官能团由在仲、叔或新戊基环脂族位置上的碳携带的二异氰酸酯。

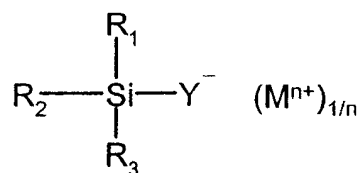
31、如权利要求 17 所要求的方法，特征在于所述异氰酸酯是其

中至少一个异氰酸酯官能团距最近的环至多一个碳原子。

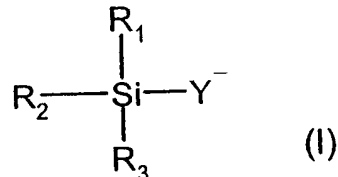
32、如权利要求 31 所要求的方法，特征在于异氰酸酯是 IPDI。

33、如权利要求 17 所要求的方法，特征在于催化剂的量与 NCO 官能团的量的摩尔比是至少 5×10^{-5} 和至多 5×10^{-3} 。

34、异氰酸酯组合物，特征在于它包括携带异氰酸酯官能团的化合物和选自对应于下式的那些中的盐化合物：



其中 $(\text{M}^{n+})_{1/n}$ 表示为平衡式 (I) 中阴离子的所述盐化合物的电中性所必需的共阳离子：



其中 Y^- 选自：

- 带负电荷的氧；
- 和包括由 VB 族的原子或由氧或氮携带的负电荷的含碳基团，以及由 VB 族的原子或由氮携带的键由 VB 族的原子或由氮携带；

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 是相同或不同的，表示具有 1 - 30 个碳原子的单价烃基，它任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、N 和 Si 中的一个或多个原子插入；

以及选自阴离子化合物携带三烷基甲硅烷基和由所述式 (I) 的化合物和异氰酸酯官能团的反应获得的盐，催化剂的量与 NCO 官能团的量的摩尔比是至少 5×10^{-5} 和至多 5×10^{-2} 。

35、如权利要求 34 所要求的异氰酸酯组合物，特征在于游离异

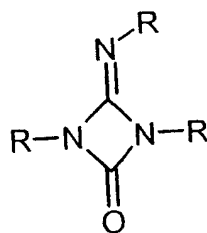
氰酸酯官能团的浓度是在 0.5 和 7 当量/升之间。

36、如权利要求 34 所要求的异氰酸酯组合物，特征在于它包括至少 1 质量%的具有至少一个下式单元的化合物：



其中 R 基团是相同或不同的，表示在扣除异氰酸酯官能团之一后的一个或多个单体的残基，其它异氰酸酯官能团有可能进行单独缩合。

37、如权利要求 34 所要求的异氰酸酯组合物，特征在于它包括至少 1 质量%的具有至少一个下式单元的化合物：



其中 R 基团是相同或不同的，表示在扣除异氰酸酯官能团之一后的一个或多个单体的残基，其它异氰酸酯官能团有可能进行单独缩合。

38、如权利要求 34 所要求的异氰酸酯组合物，特征在于它使用铈盐和特征在于它包括 50 - 80wt%的由单异氰酸酯和 6-氨基-5-氮尿嘧啶组成的三聚化合物，0.5 - 5wt%的单脲丁啶二酮化合物和低于 0.1wt%的异氰酸酯单体，相对于存在于组合物中的异氰酸酯化合物的总重量。

39、如权利要求 34 所要求的异氰酸酯组合物，特征在于它使用锡盐和特征在于它包括 50 - 75wt%的单-2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷化合物，10 - 25wt%的双(2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁

烷)化合物, 10 - 25wt%的异氰酸酯-脲和低于 1wt%的异氰酸酯单体, 相对于存在于组合物中的异氰酸酯化合物的总重量。

40、如权利要求 34 所要求的异氰酸酯组合物, 特征在于相对于存在于组合物中的异氰酸酯化合物的总重量, 它包括低于 1wt%的异氰酸酯单体, 所述组合物包括 0.5 - 100% 的被封闭异氰酸酯官能团的试剂封闭的异氰酸酯官能团。

41、如权利要求 34 - 40 中任一项所要求的异氰酸酯组合物用于制备涂料产品, 油漆和清漆, 粘合剂, 油墨, 生物杀伤剂或洗涤剂的用途。

异氰酸酯的缩合催化剂，包括该催化剂的组合物，使用方法，和所得组合物

本发明涉及异氰酸酯的催化（环）缩合，尤其（环）三聚的新型方法。

异氰酸酯的三聚，尤其环三聚反应是一般用以下催化剂催化的已知反应：

- 碱性催化剂：季铵或它们的羟烷基衍生物，醇盐，酚盐，曼尼希碱，叔胺，酰亚胺盐等，

- 有机金属盐：钛酸烷基酯，羧酸铅等。

然而，该反应的动力学取决于异氰酸酯的结构和可以适宜地根据异氰酸酯的性质来选择催化剂。

一般，具有羟烷基官能团的羧酸季铵盐是选择用于脂族二异氰酸酯的催化剂。它们在低温（70 到 80℃）下以低量（基于二异氰酸酯的大约 0.07wt%）获得了良好结果。

欧洲专利 EP57 653(Rhône-Poulenc)公开了作为脂族二异氰酸酯的三聚催化剂的六甲基二硅氮烷（HMDZ）。然而，催化剂的用量和反应温度显著高于羧酸季铵盐所使用的那些，例如相对于 HDI 的大约 1.25wt%和 120℃。

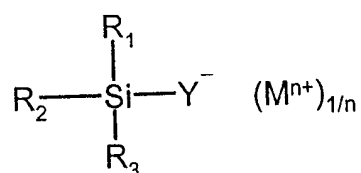
导致本发明的本发明人的研究使得有可能发现，异氰酸酯单体的缩聚，尤其三聚反应能够在不是非常高的温度下用少量使用的具有硅氮烷或硅醇盐结构（无毒化合物）的盐以优异生产量进行，情况就是这样，没有导致反应介质的显著着色。

令人惊奇地是，当使用硅氮烷盐时，与相应质子化硅氮烷衍生物相比，三聚反应的动力学和异氰酸酯单体的反应性明显改进。

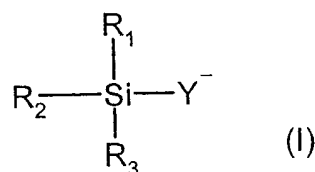
另外，已令人惊奇地发现，硅氮烷盐或硅酸盐可以催化异氰酸酯的缩聚，尤其（环）三聚，其中异氰酸酯官能团被位阻和因此不是非常易接近的，尤其其中异氰酸酯官能团由仲，尤其环脂族，叔或新戊

基碳原子携带的异氰酸酯。而且，缔合阳离子能够变化，以便以不寻常的方式平衡由（环）缩合获得的各种低缩合物体（entity）。

因此，根据本发明，盐（saline）化合物用作异氰酸酯官能团，有利地脂族（包括环脂族）官能团的（环）缩合的催化剂，在该（环缩合）中，所述盐化合物选自对应于下式的那些：



其中 $(\text{M}^{n+})_{1/n}$ 表示为平衡式（I）中阴离子的所述盐化合物的电中性所必需的共阳离子（cocation）：



其中 Y 选自：

- 带负电荷的氧；

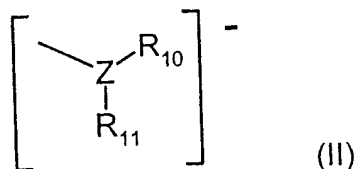
- 和包括由来自 VB 族的原子或由氧，有利地由氮携带的负电荷的含碳基团，为此与上式（I）的硅形成的键由 VB 族的原子，有利地由氮来携带；

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 是相同或不同的，表示有利地具有 1 - 30 个碳原子的单价烃基，它任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、N 和 Si 中的一个或多个原子插入，有利地是脂族性质的基团，包括饱和或不饱和环脂族和芳烷基性质的基团，或芳族性质的基团，如芳基或烷芳基性质的基团；

以及选自携带三烷基甲硅烷基和由所述式（I）的化合物和异氰酸酯官能团，有利地为脂族异氰酸酯官能团的反应获得的那些。

这是因为式 (I) 的阴离子化合物能够与异氰酸酯形成化合物, 尤其由加成到异氰酸酯官能团上获得。阴离子的加成发生在异氰酸酯官能团的碳上。

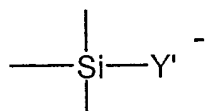
有利的是, Y 表示式 (II) 的基团:



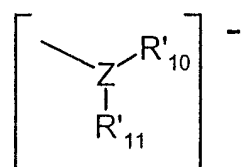
其中:

- Z 表示 VB 族的半金属;
- R_{10} 选自含有 1 - 30 个碳原子的基团, 包括甲硅烷基和尤其三烷基甲硅烷基; 和
- R_{11} 选自负 (阴离子) 电荷和通过 sp^2 杂化且携带氮的碳连接于 Z 的含碳基团 (有利地至多 30 个碳原子), 它的氮携带负 (阴离子) 电荷。

根据本发明的一个实施方案, 有可能的是, 式 1 的阴离子化合物具有一个以上催化活性序列, 但这没有表现特殊优点; 根据该可能性, 在这种情况下, R_1 、 R_2 和 R_3 基团的至少一个被选自 O、N 和 Si 中的几个原子插入, 形成以下序列 (I'):



其中 Y^{-} 表示带负电荷的氧原子或序列 (II'):



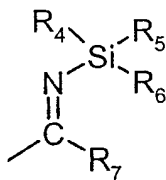
其中

- Z' 具有与 Z 相同的值;
- R'₁₀ 表示通过碳或硅连接于 Z' 基团的烃基 (参阅 R₁₀ 基团);
- R'₁₁ 是 Y' 的负电荷或在包括键接于 Z' 且携带带负电荷的氮的 sp² 碳的 Y' 的氮原子上的序列。

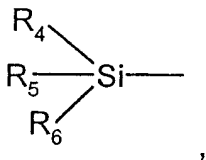
根据本发明的优选形式, 式 (I) 的阴离子化合物, 其中 R₁₁ 是负电荷, R₁₀ 有利地具有至多 30 个碳原子和选自烃基, 尤其芳基, 烷基和甲硅烷基, 以及选自通过属于 sp² 杂化和携带氮的碳连接于 Z 的含碳基团。

在后一情况下, 优选的是, 当 R₁₁ 是负电荷时, R₁₀ 有利地具有至多 30 个碳原子和选自烷基或甲硅烷基和通过亚胺基亚甲基序列  或 -C(O)-N< 序列的 sp² 杂化的碳连接于 Z 的含碳基团。

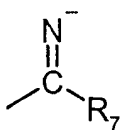
优选, R₁₀ 具有下式:



当 R₁₀ 具有下式 (III) 时:



优选 R₁₁ 表示负电荷或具有下式 (IV):

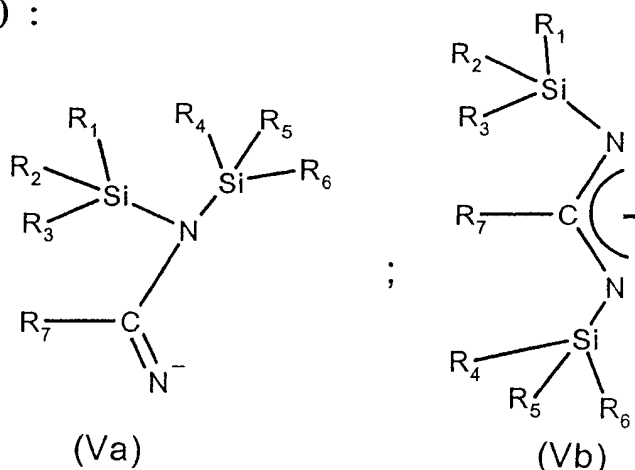


其中:

$\cdot R_4$ 、 R_5 和 R_6 是相同或不同的, 表示具有 1-30 个碳原子的烃性质的单价脂族, 环脂族(饱和或不饱和), 芳基, 芳烷基或烷芳基基团, 它任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入;

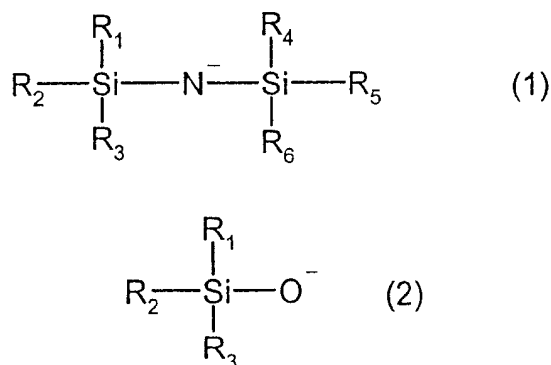
R_7 有利地表示至多 30 个碳原子, 有利地为脂族性质的烃基(即, 与亚胺形成键的碳属于 sp^3 杂化), 尤其烷基, 或有利地为芳基, 优选等环(isocyclic)。

因此, 根据本发明的优选实施方案, 化合物(I)对应于以下式(Va)或(Vb):



这些化合物能够通过式(1)的阴离子对腈(R_7-CN)的作用来获得。获得了式(Va)的化合物, 该化合物异构化成式(Vb)的化合物。

根据本发明的另一个有利的实施方案, 所述式(1)的化合物选自以下式(1)和(2)的化合物:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同或不同的，表示具有 1-30 个碳原子的烃性质的单价脂族，环脂族（饱和或不饱和），芳基，芳烷基或烷芳基基团，该基团任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入。

不带酸性氢（即，它的 pK_a 低于 20 和最好还低于 30）的任意共阳离子获得了令人满意的结果。为了避免氧化/还原副反应，优选，但不必要的是，阳离子对应于在元素态外仅具有单氧化态的元素。当它们拥有几个氧化态时，优选它们处于最低价的氧化态。

然而，通常来说，在所述无机阳离子当中，优选的是具有至少等于钠的排位的碱金属。还可以使用具有相等性能的有机阳离子，如四烷基铵、四烷基磷鎓或三烷基硫鎓类的氟化鎓盐（即，其中阳离子具有通过加上 onium 后缀形成的名称，例如硫鎓，磷鎓，铵等）；或更少见的是，inium（即，其中阳离子具有通过添加 inium 后缀形成的名称，如四价有机硫鎓(sulfinium)，磷鎓，亚胺基铵(iminium)等），如吡啶鎓。

这些鎓盐（onium）有利地以通过 VB 和 VIB 族的半金属元素（如在 1966 年 1 月的“Bulletin de la Société Chimique de France”的增刊中公开的元素周期表中所定义）与分别 4 个或 3 个单价烃链形成的阳离子存在。应该指出的是，氧鎓不是非常稳定的并且不能在本申请中使用。

inium 通过 VB 和 VIB 族的半金属元素（如在 1966 年 1 月的“Bulletin de la Société Chimique de France”的增刊中公开的元素周期表中所定义）与分别 3 个或 2 个烃链形成，其中一个烃链是二价并且与所述半金属元素形成了双键和另外的烃链是单价。

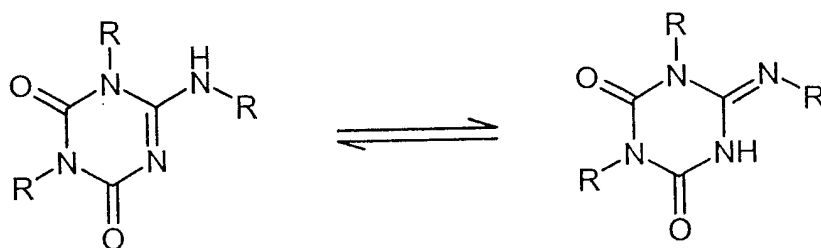
在这些鎓盐（onium）当中，优选的是 4-24 个碳原子，优选 4-12 个碳原子的四烷基铵。四烷基铵一般是四甲基铵，以及四烷基磷鎓。

所述共阳离子的选择能够在各种（环）缩合物的分布上起重要作用。

当它们选自提高解离性质的阳离子，如inium和尤其鎔盐，以及碱金属阳离子时，在各种实体(entity)之间的分布与用HMDZ获得的那些明显不同。另一方面，催化力常常乘以大于10的倍数。

还可以使用多价阳离子，如碱土金属化合物和稀土金属的阳离子，和尤其选自铝或硅和过渡金属中的金属，这些金属可以很好地控制动力学。

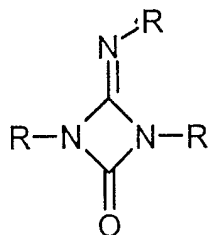
尤其应该可以提及稀土金属的阳离子，包括镧和镧系金属和尤其铈的阳离子。铈(尤其作为如以上定义的式(1)的催化剂的阳离子)获得了富含当使用现有技术状态的三聚技术时难以测得的仅以痕量存在的化合物的组合物。它们也是三聚化合物，但具有以下式的6-氨基-5-氮尿嘧啶环：



在该特殊情况下，该化合物的含量主要取决于催化剂的用量。这些产物的碱性赋予了它们单独或优选在普通异氰酸酯组合物中，如在三聚体或缩二脲的名称下已知的那些以特殊的优点。

R基团是相同或不同的，表示在扣除(discount)异氰酸酯官能团之一后的一个或多个单体的残基，其它异氰酸酯官能团可以进行单独缩合。

使用锡盐和尤其锡(II)作为式(I)的化合物的阳离子导致主要形成了下式的IUT(2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷)：



其中 R 基团是相同或不同的，表示在扣除异氰酸酯官能团之一后的一个或多个单体的残基，其它异氰酸酯官能团有可能进行单独缩合。

这二类以上产物的碱性赋予了它们单独，或优选在普通异氰酸酯预聚物组合物中，如在三聚体或缩二脲名称下已知的那些以特殊优点，在至少 1wt%，有利地至少 3wt%，优选至少 5wt%的水平下，情况就是这样。它们尤其可以在涂料，粘合剂和微胶囊包封中使用。

作为包括在混合物中的具有 6-氨基-5-氮尿嘧啶单元的化合物或具有 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷单元的化合物（有时用缩写 IUT(亚氨基脲丁啉二酮)来表示）的异氰酸酯预聚物组合物，它们有利地选自二异氰酸酯单体，事实上甚至三异氰酸酯单体（优选二异氰酸酯单体）的低缩合，和任选除去残留单体，或通过将以上类型的在不同（温度，催化剂）条件下进行的低缩合反应形成的两种或多种亚组合物混合获得的那些。

希望这些组合物具有有利地高于 2.5，优选高于 3，优选和有利地最高等于 8 和优选最高等于 6，更优选最高等于 4 的平均官能度，包括：

(a) 0-20 质量%，有利地至少 0.5 质量%的携带单个脲丁啉二酮官能团的化合物，相对于组分 a)，b)和 c)的总质量；和它的分子量至多等于所述异氰酸酯单体（或最重单体，如果具有几种单体的话）的单体分子量的三倍；

(b) 0-65 质量%，有利地至少 10 质量%的携带单个异氰脲酸酯单元或单个缩二脲单元的化合物，相对于组分 a)，b)和 c)的总质量，它的分子量至多等于至多等于所述异氰酸酯单体（或最重单体，如果具有几种单体的话）的单体分子量的五倍；

(c) 至少 15 质量%和至多 60 质量%的由除了 a)和 b)以外的所述一种或多种单体（即，携带至少 2 个异氰酸酯官能团）获得的多异氰酸酯化合物的混合物，相对于组分 a)，b)和 c)的总质量；

(d) 至少 1 质量%，有利地 3 质量%的携带至少一个异氰酸酯官

能团和携带选自 6-氨基-5-氮尿嘧啶和 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷中的至少一个单元的化合物, 相对于组分 a), b), c) 和 d) 的质量;

(e) 0-10 质量% 的杂质, 包括起始单体, 相对于组分 a), b), c), d) 和 e) 的质量;

和

(f) 0-100 质量%, 有利地 0-70 质量% 的在大气压下的沸点有利地至多等于 200℃, 优选至多等于 150℃ 的溶剂 (即, 对异氰酸酯不反应), 相对于组分 a), b), c), d) 和 e) 的质量。

在 d) 中, 具有 6-氨基-5-氮尿嘧啶单元的化合物有利地不超过 a), b), c) 和 d) 的 20%, 优选不超过 10%。另一方面, 具有 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷单元的化合物能够达到 a), b), c) 和 d) 的 90%, 甚至达到 95%。然而, 当具有 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷单元的化合物超过 40% 时, 具有一个以上 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷单元的化合物与包括刚好一个的那些的质量比有利地至少等于 1/10。

一般, a) 占至少 1 质量%, 相对于组分 a), b) 和 c) 的总质量, 根据本发明的有利的实施方案, 它占至少 5% 和甚至至少 10%。

组分 a) + b) 有利地占组分 a), b) 和 c) 的至少 10%, 优选至少 20%。

组分 b) + d) 有利地占 a), b), c) 和 d) 的至少 30 质量%, 更优选 50 质量%。

还有利的是, 具有 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷单元的化合物占 a), b), c) 和 d) 的至少 20%, 有利地 30%, 优选至少 40%。

这些组合物有利地以选自 HDI、NBDI、IPDI 和它们的混合物的单体为基础。

组分 (f) 有利地至多等于 5%, 优选 3%。

起始单体有利地占组分 a), b), c), d) 和 e) 的至多 10%, 优选至多 2%。

本发明还目的在于包括通过连续或同时添加的以下物质的组合物:

- 具有游离或封闭异氰酸酯官能团 (有利地为脂族) 的异氰酸酯组合物;

- 根据本发明的盐化合物或通过用异氰酸酯官能团加成到根据本发明的盐化合物上获得的化合物。

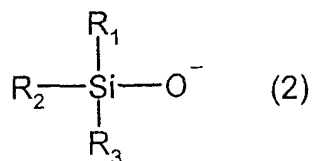
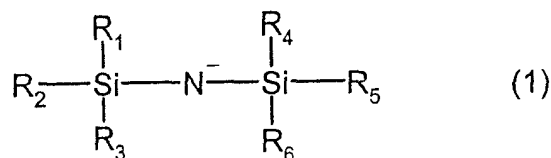
所述异氰酸酯组合物有利地包括如后面所述的单体或单体混合物。

催化剂量 (按式(I)的阴离子的摩尔数表示) 与 NCO 官能团的量 (按当量表示) 的摩尔比有利地是至少 10^{-5} 和至多 5×10^{-2} , 优选在 10^{-4} 到 10^{-3} 的封闭范围内 (即包括界限值)。最好选择在该范围下段, 即 10^{-5} 到 5×10^{-3} , 有利地 5×10^{-5} 到 10^{-3} 的碱金属, 碱土金属, 鎇盐和 inium, 以及对于其它阳离子, 选择在该范围的上段, 即 10^{-4} 到 5×10^{-2} , 有利地 5×10^{-4} 到 5×10^{-3} 。

当要进行 (环) 缩合的异氰酸酯官能团是由非新戊基伯脂族基团携带的官能团时, 以上最高值能够除以 5, 甚至 10 的因子。

本发明的另一主题是异氰酸酯单体的催化 (环) 缩合的方法, 它包括:

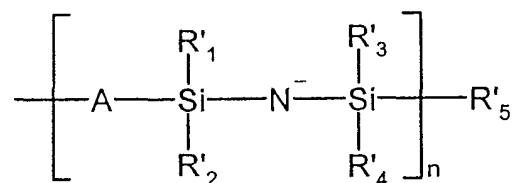
a) 起始异氰酸酯单体在包括下式 (I), 尤其式 (1) 和 (2) 的化合物, 或所述化合物的前体的无机或有机盐化合物的催化剂下的反应:



在以上式中, 符号 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同或不同的, 表示

具有 1 - 30 个碳原子的烃性质的单价脂族，环脂族（饱和或不饱和），芳基，芳烷基或烷芳基基团，该基团任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入，

在式（1）中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中的一个表示下式的单元：



- A 是具有 1 - 30 个碳原子，有利地 2 - 20 个碳原子的亚烷基链，它任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入，优选 $(\text{CH}_2)_{n'}$ ，其中 n' 是在 1 和 6 之间，有利为 2 - 6，

- 和 $\text{R}'_1 - \text{R}'_5$ 是相同或不同的，表示烃性质的单价脂族，环脂族（饱和或不饱和），芳基，芳烷基或烷芳基基团，任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入，和

- n 是在 1 和 50 之间的整数，

- 或来自 R_1 、 R_2 和 R_3 和/或 R_4 、 R_5 和 R_6 中的两个一起形成任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入的二价烃基，和/或

- 选自 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个基团与选自 R_4 、 R_5 和 R_6 中的至少一个基团一起形成了任选被一个或多个卤素原子或 CN 或酯基取代和/或任选被选自 O、S、N 和 Si 中的一个或多个原子插入的二价烃基，或所述化合物的前体

b) 在至少 20℃ 和有利地至少 40℃ 和至多 200℃，有利地至多 150℃ 的温度下，

c) 在有利地在 5 和 95% 之间, 优选在 10 和 50% 之间的所需转化率下停止 (环) 缩合反应; 和

d) 任选除去未反应的单体, 或和与异氰酸酯官能团反应的其它化合物反应。

有利的是, $R_1 - R_6$ 和 $R'_1 - R'_5$ 是相同或不同的, 表示:

- 任选被一个或多个氯和/或氟原子取代和/或任选插入一个或多个氮和/或硅原子的具有 1-20, 优选 1-6 个碳原子的烷基、链烯基、卤代烷基或卤代链烯基,

- 具有 3-30, 优选 3-10 个碳原子和包括氯和/或氟原子和/或任选插入一个或多个氮和/或硅原子的环烷基, 环烯基, 卤代环烷基或卤代环烯基,

- 具有 6-30, 优选 6-10 个碳原子和包括氯和/或氟原子的芳基, 烷芳基或卤代芳基,

- 具有 1-6 个碳原子的氰基烷基,

- 或来自 R_1 、 R_2 和 R_3 或 R_3 、 R_4 和 R_5 中的两个基团一起形成了包括 2-5 个碳原子的二价基团, 和/或它任选被插入一个或多个氮和/或硅原子,

- 或来自一方面 R_1 、 R_2 和 R_3 和/或另一方面 R_4 、 R_5 和 R_6 中的两个一起形成二价烃基, 和/或它任选被插入一个或多个氮和/或硅原子, 或

- 选自 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个基团与选自 R_4 、 R_5 和 R_6 中的至少一个基团一起形成了包含 2-5 个碳原子的二价烃基, 和/或它任选被插入一个或多个氮和/或硅原子。

优选, $R_1 - R_6$ 是相同或不同的, 选自甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, α -戊基, 叔丁基, 氯甲基, 二氯甲基, α -氯乙基, α, β -二氯乙基, 氟甲基, 二氟甲基, α, β -二氟乙基, 3,3,3-三氟丙基, 三氟环丙基, 4,4,4-三氟丁基, 3,3,3,4,4,5,5-七氟戊基, β -氟基乙基, γ -氟基丙基, 苯基, 对氯苯基, 间氯苯基, 3,5-二氯苯基, 三氯苯基, 四氯苯基, 邻、对或间甲苯基, α, α, α -三氟甲苯基

和二甲苯基（2,3-二甲基苯基；3,4-二甲基苯基）；

或者来自 R_1 、 R_2 和 R_3 和/或 R_4 、 R_5 和 R_6 中的两个基团一起表示亚乙基，亚丙基，亚丁基或亚戊基，优选它们的直链异构体，三亚甲基，四亚甲基，或五亚甲基或 $-N^--Si(CH_3)_2-N^-$ -基团；

和/或 R_1 和 R_4 连在一起表示选自亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚戊基中的基团，优选非支化异构体，二亚甲基和三亚甲基。

尤其优选的 R_1-R_6 和 $R'_1-R'_5$ 基团选自甲基，乙基，丙基（它们为直链或支化），如果适宜的乙烯基和苯基，它们任选能够被氯化 and /或氟化。乙烯基的情况是有利的，因为这类化合物能够与其它烯属单体聚合或共聚并因此有可能在聚合物网络中插入催化剂单元（尤其式(1)，(2)，(Va)和(Vb)的单元，其中 R_1-R_6 基团中的至少一个提供了与聚合物的连接）。

当 R_1-R_6 和 $R'_1-R'_5$ 基团被氯化 and /或氟化时，卤素原子的数目为 1 到全部可能的化学价。

尤其可以提及以下硅氮烷化合物的盐：

六甲基二硅氮烷

1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，

1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，

六乙基二硅氮烷，

1,3-二苯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，

六甲基环三硅氮烷，和

2,5-亚乙基-2,2,5,5-四甲基环二硅氮烷。

还可以提及以下硅醇盐：

三甲基硅醇盐，

三乙基硅醇盐，

乙基二甲基硅醇盐，

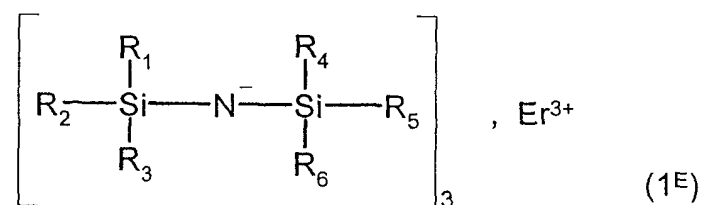
乙烯基二甲基硅醇盐。

式(I)，尤其(1)，(2)，(Va)或(Vb)的化合物的盐能够是单价或多价无机盐或这些盐的混合物。

优选的无机盐（有利地充分解离）是碱金属和碱土金属，尤其 K, Li, Na 和 Mg 的那些。

式 (I)，尤其 (1)，(2)，(Va) 或 (Vb) 的化合物的盐还能够是单价或多价有机盐或这些盐的混合物。优选的有机盐是稳定的“鎓盐”或“inium”。

根据本发明的有利的供选择方案，式 (I) 的化合物的盐是式 (1) 的化合物的铯盐，以及在这种情况下，优选所有配体是式 (1) 的化合物的铯盐。当 n' 表示 0 时，它们对应于以下通式 (1^E)：



更尤其可以提及以下化合物的铯盐：

六甲基二硅氮烷，

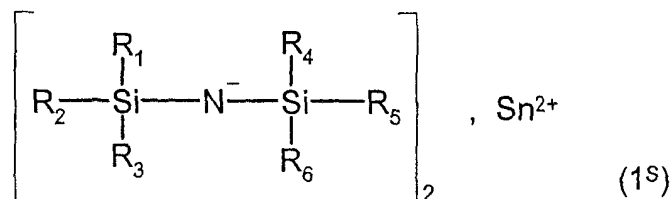
1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，

1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷，

六乙基二硅氮烷，和

1,3-二苯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷。

根据本发明的另一有利的供选择方案，式 (I) 的化合物的盐是式 (1) 的化合物的锡 (II) 盐和优选在这种情况下所有配体是式 (1) 的化合物的锡盐。当 n' 表示 0 时，它们对应于以下通式 (1^S)：



更尤其可以提及以下化合物的锡 (II) 盐：

六甲基二硅氮烷

1, 3-二乙基-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷,

1, 3-二乙烯基-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷,

六乙基二硅氮烷,

1, 3-二苯基-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷,

六甲基环三硅氮烷, 和

2, 5-亚乙基-2, 2, 5, 5-四甲基环二硅氮烷。

在多价阳离子的情况下, 根据本发明的盐能够包括式(I), 尤其(1), (2), (Va)或(Vb)的至少一个以上阴离子(经常起配位剂(或配体)的作用), 和任选的一种或多种不同阴离子(经常起配位剂(或配体)的作用)。

一般优选所有阴离子(经常起配位剂(或配体)的作用)是式(1)或(2)的化合物。

阴离子(经常起配位剂(或配体)的作用)的数目取决于无机或有机阳离子的化学价和在式(1)的化合物中的氮原子的数目。

镧盐选自通过VB和VIB族的元素(如在1966年1月的“Bulletin de la Société Chimique de France”的增刊中公开的元素周期表中所定义)与4个(VB族的情况)或3个(VIB族的情况)烃链形成的阳离子。

本发明的有机盐在这种情况下有利地是磷镧, 硫镧或铵。

吡啶镧属于该组的inium是由两个取代基被双键连接的取代基置换的镧盐衍生而来。

还可以使用无机和有机盐的混合物。

本发明的硅氮烷盐是已知化合物, 它们可以商购或能够容易由相应硅氮烷制备, 例如通过与金属氨基化物或氢化物, 如LiH, NaH, NaNH₂或KH或烷基金属, 例如丁基锂在醚介质中在环境温度下反应来制备。

本发明的盐还能够通过用重金属, 例如铯或锡使用相应的氯化物, 例如氯化铯或氯化锡交换锂盐的锂离子来获得。

起始硅氮烷是可以商购或能够利用所述领域中普通的简单反应由相应氯硅氮烷获得。

为了制备环状硅氮烷, 可以参考 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie: "Organosilicium Verbindungen" [有机化学方法: 有机硅化合物], Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1980)。

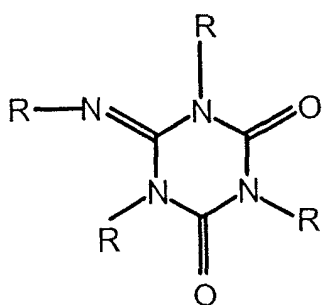
对于有关制备硅氮烷盐的其它信息, 可以参考相同著作或在 Organomet. Chem., (1983), 461(1-2), 75-80; Chem. Prum., (1977), 27(11), 566-8; Zh. Obshch. Khim., (1988), 58(8), 934-5; Inorg. Synth., (1966), 8, 19-22 或 Inorg. Chem., (1966), 8, 15-19 中所述的方法。

本发明的硅醇盐是已知化合物, 它们可以商购或能够在碱性介质中由相应的氯硅烷获得, 或通过用重金属, 如铯或锡的盐交换 Li^+ 阳离子来获得。

当式 (I), 尤其 (1), (2), (Va) 或 (Vb) 的化合物就地形成时, 起始原料是所述化合物的前体, 它通过本身已知的方式释放, 形成相应的活性化合物。

在阶段 c) 中, 与异氰酸酯官能团反应的其它化合物能够是异氰酸酯或携带流动氢原子的化合物, 尤其胺类, 醇类, 咪唑类, 吡唑类, 丙二酸酯类等, 它们是取代或未取代的。

因此, 在根据本发明的方法中使用锡 (II) 盐的过程中获得的 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷 (IUT) 化合物在盐酸的存在下, 通过与异氰酸酯化合物 (尤其其中异氰酸酯官能团由属于芳环的碳原子携带的异氰酸酯化合物) 反应获得了下式的具有 4,6-二氧-2-亚胺基-六氢-1,3,5-三嗪环的非对称衍生物:



其中 R 如对于具有以上 IUT 式的化合物所定义的那样。

本发明的催化剂适合于脂族（直链或支化，尤其在 α 或 β 位上），环脂族或芳族异氰酸酯的低缩合和缩聚，尤其低聚和特别是（环）三聚。

本发明目的在于在本说明书中用异氰酸酯单体表示的通常异氰酸酯化合物和优选携带两个异氰酸酯官能团的异氰酸酯化合物的低聚，尤其三聚。

它们能够是纯粹的（exclusively）直链、支化或环脂族性质的具有烃骨架的异氰酸酯单体或芳族异氰酸酯。

作为脂族单体（即，携带异氰酸酯官能团中氮的碳为 sp^3 杂化），尤其可以提及非新戊基伯单体和更尤其真正的直链单体，如六亚甲基二异氰酸酯（HDI）和四亚甲基二异氰酸酯。

还可以提及烃质主链是支化的但其中异氰酸酯官能团由伯碳原子携带的脂族单体，例如 2-甲基戊烷二异氰酸酯。

还可以提及其中至少一个异氰酸酯官能团是在仲位上，尤其环脂族，叔或新戊基位置上的单体。然而，这些异氰酸酯官能团一般比伯异氰酸酯官能团反应性低，当共阳离子是不利于解离的阳离子时和尤其当它们是二或多价时，需要严格的条件（高含量的催化剂，和高至少 20℃ 和甚至 30℃，更甚至 40℃ 的温度）。

因此，在这些产物当中，用本发明的催化剂获得优异结果的那些是其中异氰酸酯官能团由仲、叔或新戊基环脂族碳原子携带的单体，尤其环脂族异氰酸酯（不象其它催化剂，用那些催化剂，它们仅具有一般的转化率）。这些单体应使得两个异氰酸酯官能团的至少一个有利地距最近的环至多一个碳原子和优选直接连接于它。另外，这些环脂族单体有利地具有选自仲、叔或新戊基异氰酸酯官能团中的至少一个、优选两个异氰酸酯官能团。

令人惊奇的是，其中携带 NCO 官能团的碳的构象自由度低的异氰酸酯获得了良好的结果。作为例子，可以提及以下单体：

· 对应于芳族异氰酸酯单体和尤其 TDI（甲苯二异氰酸酯）和二

异氰酸基联苯的携带异氰酸酯官能团的一个或多个芳核的氢化产物的化合物，缩写为 $H_{12}MDI$ （4,4'-双(异氰酸基环己基)甲烷）的化合物，各种 BIC[双(异氰酸基甲基环己烷)]化合物和环己基二异氰酸酯，它们是任选取代的；和

尤其

- 降冰片烷二异氰酸酯，通常还以其缩写 NBDI 来表示；

- 异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI 或更尤其异氰酸 3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基酯。

作为芳族单体，可以提及：

- 2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯（TDI）；
- 2,6-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）；
- 1,5-萘二异氰酸酯（NDI）；
- 联甲苯胺二异氰酸酯（TODI）；
- 对亚苯基二异氰酸酯（PPDI）。

起始单体还能够是低摩尔质量的异氰酸酯的低聚产物，这些低聚产物携带异氰酸酯官能团。在这种情况下，不必要从在三聚反应结束后形成的反应产物中分离未转化的低聚物。

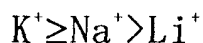
该催化剂优选在引入到反应介质之前用作惰性溶剂或溶解在惰性溶剂中。该催化剂的配制料的溶剂优选与反应介质的异氰酸酯不反应。在其中溶剂与异氰酸酯反应的情况下，调节催化剂的浓度，使得溶剂的量不对目标应用的化合物的产生有害。

优先选择溶剂，使得它的沸点高于反应温度。可以提及脂族烃类，如己烷，或芳族烃类，如甲苯。

然而，可以在压力下用超临界状态的溶剂或气体操作。

催化剂的量随硅氮烷盐的金属阳离子和起始异氰酸酯的性质的变化而变化。

因此，硅氮烷盐的反应活性遵循以下顺序：



催化剂量与 NCO 官能团的量的摩尔比有利地是至少 5×10^{-5} 和至

多 5×10^{-3} ，优选在 10^{-4} 和 10^{-3} 之间。

催化剂的量有利地为大约 0.01 - 0.07%，相对于阳离子的重量。

当除去溶解在起始异氰酸酯单体中的气体时，能够减少催化剂的量。

另外，当溶解在起始异氰酸酯单体中的气体被除去时，催化剂的反应活性得到改进。

溶解的气体（ CO_2 ，卤化气体， O_2 等）能够通过任何已知方式，尤其通过用惰性气体，如氮气或氩气喷射，或通过将反应介质置于真空下来除去。

催化剂的量因此将根据预期的反应的动力学和物理化学性能（粘度等）来选择，过低的量使得不能以大量生产三聚体，而且获得了具有高水平的真三聚体（单异氰脲酸酯单元）的低粘度产物。相反，用过高的量具有反应失控的危险。

反应温度是至少 20°C ，有利地至少 30°C 。

一旦反应开始，它是放热的。因此一般优选控制反应介质的温度，以便防止易于导致异氰酸酯的无控聚合的反应失控。

一般优选逐渐引入稀释催化剂，例如通过缓慢注入。

在一些情况下，当寻求获得具有脲或缩二脲官能团的化合物，尤其（环）三聚体时，可以将水加入到反应介质中。

然而，已经发现，添加的水导致了（环）缩合，尤其（环）三聚的动力学的减慢。

缩聚反应通过添加催化剂的钝化剂或通过本领域中技术人员已知的任何方式，如塔吸收等除去催化剂而在一般在 5% 和 95% 之间，有利地在 8% 和 60% 之间的 NCO 官能团的所需转化率下终止。

尤其可以通过添加酸化合物（例如，胺盐）或在反应介质中能够产生可中和催化剂的活性的酸化合物，尤其是酸性盐的化合物或化合物的混合物来停止反应。

在完成本发明的研究过程中，已表明优选的是添加一般具有 $\text{pKa} \leq 3$ 的强酸，如硫酸或磺酸，例如甲磺酸，甲苯磺酸或卤代磺酸，

或磷酸，或较高 pK_a 的膦酸，优选含磷酸酯。

可以提及磷酸酯，尤其单酯，二酯或它们的混合物作为含磷酸酯。

可以提及膦酸酯，优选单酯化膦酸酯，和次膦酸酯。

还可以提及无机酸，优选卤化无机酸，例如 HF，HCl 或 HBr。

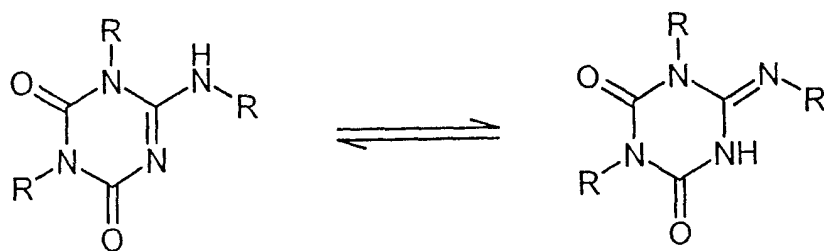
然而，催化剂的中毒优选用磷酸的酸性酯和尤其磷酸二烷基酯，尤其磷酸二丁酯和磷酸二（2-乙基己基）酯。

还可以使用酸化合物的前体化合物，如路易斯酸（ $AlCl_3$ ， $ZnCl_2$ ）或金属三氟甲磺酸盐。

反应产物包括起始异氰酸酯的缩聚产物，尤其（环）缩合产物。

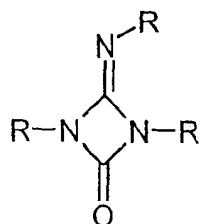
它们主要，甚至专门是具有异氰脲酸酯环的化合物，尤其具有单个异氰脲酸酯环的“真”三聚体，尤其当阳离子是上述那类的有机阳离子或无机阳离子，如 K^+ ， Na^+ 或 Li^+ 时。

它们还能够是具有非异氰脲酸酯环的三聚化合物。例如，当所用式（I）的化合物的阳离子是铊时，在（环）缩合反应中获得的三聚体能够包括下式的 6-氨基-5-氮尿嘧啶：



其中 R 表示在除去所述异氰酸酯官能团后的具有异氰酸酯官能团的化合物的残基。

在如以上定义的方法的最后和当使用锡，尤其锡（II）盐作为式（I）的化合物的阳离子时，可以获得除了未反应起始异氰酸酯单体以外主要包括二聚化合物，尤其环二聚体的组合物。所得环二聚体具有含下式的 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷（IUT）结构的单个环：



其中 R 是式 R-N-CO 的异氰酸酯单体化合物的残基，其中 R 尤其是具有 4-30 个碳原子和任选包括选自 NCO 基团，氨基甲酸酯，脲基甲酸酯，酯或醚基等中的一个或多个取代基的直链或支化脂族，环脂族或芳族烃残基。

它们还能够是具有两个，甚至两个以上 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷(IUT)环的低聚化合物。

包括 2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷环的这些化合物是已知的，尤其已通过将异氰酸酯环加成(2+2)到碳二亚胺上来制备(Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有机化学方法], 4th edition, Georg Thieme Verlag, (1983), 1111-1113)。

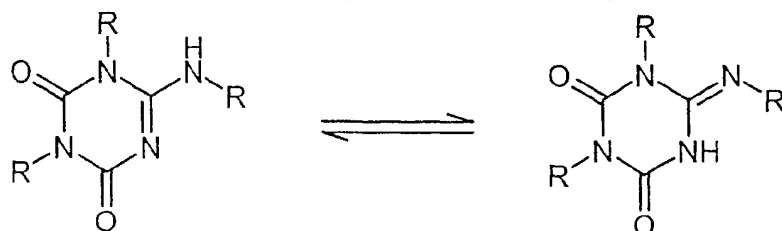
大量的 IUT 结构的化合物在多异氰酸酯组合物中的存在是特别有利的，因为与具有同一官能团的相应单异氰脲酸酯的相比，这些化合物具有 3 的 NCO 官能度和较低的质量。

一般，当使用根据本发明的方法时并根据转化率，最终混合物另外能够包括具有高分子量的重质化合物。

本发明的另一主题是能够通过如以上定义的方法获得的异氰酸酯组合物。

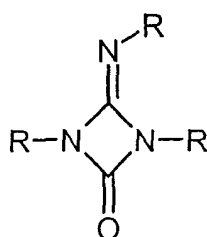
该组合物尤其特征在于它包括低于 1wt% 的异氰酸酯单体，相对于存在于组合物中的异氰酸酯化合物的总重量。它能够有利地特征在于，游离异氰酸酯官能团的浓度是在 0.5 和 7 之间的当量/升。

此外，根据本发明的异氰酸酯组合物包括至少 1 质量%，有利地至少 3%，优选至少 5% 的具有至少一个下式单元的化合物：



其中 R 基团是相同或不同的，表示在扣除异氰酸酯官能团之一后的一个或多个单体的残基，其它异氰酸酯官能团有可能进行单独缩合。

根据另一个方面，根据本发明的异氰酸酯组合物包括至少 1 质量%，有利地至少 3 质量%，优选至少 5 质量%的具有至少一个下式单元的化合物：



其中 R 基团是相同或不同的，表示在扣除异氰酸酯官能团之一后的一个或多个单体的残基，其它异氰酸酯官能团有可能进行单独缩合。

尤其，当该方法用铈盐进行时，该组合物特征在于它有利地包括：

- 50 - 80wt%的由单异氰酸酯和 6-氨基-5-氮尿嘧啶组成的三聚化合物，

- 0.5 - 5%，有利地 0.5 - 3%的单脲丁啉二酮化合物，

- 低于 1wt%的异氰酸酯单体，

相对于存在于组合物中的异氰酸酯化合物的总重量。

同样，当该方法用锡盐进行时，该组合物特征在于它有利地包括：

- 50 - 75wt%，有利地 55-70wt%的单-2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷化合物；

- 10 - 25wt%，有利地 12 - 20wt%的双（2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷）化合物；

- 10 - 25wt%，有利地 14 - 20wt%的异氰酸酯-脲；和

- 低于 1wt% 的异氰酸酯单体,

相对于存在于组合物中的异氰酸酯化合物的总重量。

本发明的另一个主题是封闭多异氰酸酯组合物, 特征在于它包括低于 1wt% 的异氰酸酯单体, 相对于存在于组合物中的异氰酸酯化合物的总重量, 所述组合物包括 0.5 - 100%, 有利地 10 - 100%, 优选 20 - 100% 的使用封闭异氰酸酯官能团的试剂封闭的异氰酸酯官能团。

尤其, 当该方法使用铈盐进行时, 封闭多异氰酸酯组合物特征在于它有利地包括:

- 50 - 80wt% 的由单异氰酸酯和 6-氨基-5-氮尿嘧啶组成的三聚化合物,

- 0.5 - 50%, 有利地 0.5 - 3wt% 的单脲丁啉二酮化合物,

- 相对于存在于组合物中的异氰酸酯化合物的总重量, 低于 1wt% 的异氰酸酯单体, 所述组合物包括 0.5 - 100%, 有利地 10 - 100%, 优选 20 - 100% 的使用用于封闭异氰酸酯官能团的试剂封闭的异氰酸酯官能团。

同样, 当该方法用锡盐进行时, 封闭多异氰酸酯组合物特征在于它有利地包括:

- 50 - 75wt%, 有利地 55 - 70wt% 的单-2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷化合物;

- 10 - 25wt%, 有利地 12 - 20wt% 的双(2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷)化合物;

- 10 - 25wt%, 有利地 14 - 20wt% 的异氰酸酯-脲; 和

- 低于 1wt% 的异氰酸酯单体,

相对于存在于该组合物中的异氰酸酯化合物的总重量, 所述组合物包括 0.5 - 100%, 有利地 10 - 100%, 优选 20 - 100% 的用封闭异氰酸酯官能团的试剂封闭的异氰酸酯官能团。

封闭剂能够是封闭剂的混合物, 一般具有至少一个流动氢, 使得封闭反应能够书写成:



其中 AM-H 表示封闭剂，AM-表示封闭基团和 Is 是所考虑的携带异氰酸酯官能团的残基，尤其如以上定义的组合物的残基。

所述封闭剂具有携带流动氢或更尤其反应性氢的至少一个官能团，该官能团可以确定对应于酸（包括酚的氢和醇官能团）的电离，或碱，一般含氮的碱的解离酸的 pKa。具有氢的官能团的 pKa 至少等于 4，有利地至少等于 5，优选至少等于 6，和至多等于 14，有利地至多等于 13，优选至多等于 12 和更优选至多等于 10，内酰胺是例外，它的 pKa 高于这些值且构成了封闭剂，尽管是可以接受的，但对于本发明来说是不优选的。封闭剂有利地包括仅一个流动氢。

作为根据本发明的封闭剂的非限制性实例，除了丙二酸酯或酮酯和异羟肟酸酯以外，可以提及羟胺衍生物，如羟基丁二酰亚胺，和肟类，如甲基乙基酮肟，酚衍生物或类似物，酰胺衍生物，如酰亚胺和内酰胺。

还可以提及含氮杂环基团，包括 2-9 个碳原子和除了该氮原子以外的 1-3 个选自氮、氧和硫的其它杂原子。尤其优选包括 2-4 个碳原子和 1-3 个碳原子的杂环，如吡咯基，2H-吡咯基，咪唑基，嘧啶基，哒嗪基，吡嗪基，嘧啶基，哒嗪基，吡嗪基，吡啶基，异吡啶基，吡啶基，吡唑基，嘌呤基，喹啉基，异喹啉基，吡唑烷基，咪唑烷基和三唑基，这些基团任选被选自 NH_2 ， $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 烷基})$ ， $\text{N}(\text{二}(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 烷基}))$ ，OH，SH， CF_3 ， $\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 烷基}$ ， $\text{C}_3\text{-C}_6 \text{ 环烷基}$ ， $\text{C}_5\text{-C}_{12} \text{ 芳基}$ ，尤其苯基，在芳基中具有 5-12 个碳原子的 $\text{C}_6\text{-C}_{18} \text{ 芳烷基}$ ，尤其苄基，或在芳基中具有 5-12 个碳原子的 $\text{C}_6\text{-C}_{18} \text{ 烷芳基}$ 中的 1-3 个取代基取代。

为了测定 pKa 值，可以参考 “The determination of ionization constants, a laboratory manual”, A. Albert and E.P. Serjeant, Chapman and Hall Ltd., London. 对于封闭剂的列表，可以参考 Z. Wicks(Prog. Org. Chem., (1975), 3, 73, and Prog. Org. Chem., (1989), 9, 7) 和 Petersen(Justus Liebigs Annalen der Chemie, (1949), 562, 205)。

根据本发明的封闭多异氰酸酯通过来自步骤 c) 或 d) 的产物与如以上定义的封闭剂在通常条件下反应来获得。

当该封闭剂与来自步骤 c) 的产物反应时，适宜的是进行步骤 d)，以便脱除封闭异氰酸酯单体，如果适当的话，在封闭阶段彻底结束后。

根据本发明的组合物表现了包括异氰酸酯的低聚物（尤其二聚体和三聚体）的优点，该效果显著降低了最终组合物的粘度。

当它们用于制备涂料，尤其油漆或清漆时，这样获得的组合物另外表现了快速干燥的优点。

根据本发明的组合物通过游离异氰酸酯官能团，或由封闭剂的解离释放的异氰酸酯官能团与同多官能化异氰酸酯键反应的化合物，尤其多元醇反应而有利地用作涂料组合物，尤其油漆或清漆的固化剂。

根据本发明的组合物还能够用于粘合剂或用于可用胶囊包封的活性物质，尤其油墨，生物杀伤剂，洗涤剂等的微胶囊包封。

以下实施例用于举例说明本发明。除非另有规定，百分数按重量表示。

实施例 1:

在搅拌下将 500g 的 IPDI 投入到装有搅拌器、回流冷凝器、加热器具和用于调节温度的 Huber 浴的 1L 夹套反应器中。将反应介质加热到 60℃。添加 5mL 的在甲苯中的 0.5M 双（三甲基甲硅烷基）氨基化钾，这表示 0.1% 的催化剂量。

反应介质的颜色变成微黄色。

发生了强烈的放热。温度在 7 分钟后上升到 107℃。

在放热的末尾，添加 2mL 的磷酸二丁基酯。反应介质立即脱色并且三聚反应停止。

IPDI 的转化率是 68.7%。

实施例 2:

重复实施例 1，但同时改变催化剂的量（0.1g）。

无放热发生。

在反应 14.5 小时后添加另外 1mL 的催化剂。催化剂总量是 0.04%。

然后发生了轻微的放热。反应介质变得带黄色。

3 小时后通过在 20℃ 下添加 2mL 的磷酸二丁酯来停止反应。IPDI 的转化率是 8.2%。

实施例 3:

重复实施例 1，但在添加催化剂之前将氩气喷射到反应介质中。

催化剂的添加量是 1.6mL (0.04%)。

放热在反应开始后 10 分钟结束（温度：75℃）。

在添加催化剂开始后的 30 分钟添加 0.17g 磷酸二丁酯（0.5M 甲苯溶液）。反应介质发生了显著的脱色。IPDI 的转化率是 51.7%。

实施例 4:

如实施例 3 那样进行反应，不同的是 IPDI 的量是 400g 和催化剂的添加量是 0.03%（1.2mL 的 0.5M 甲苯溶液）。温度在 4 分钟后升至 150℃。

在放热结束后 30 分钟添加 0.13g 的磷酸二丁酯。反应介质发生了部分脱色。IPDI 的转化率是 57.7%。

实施例 5:

反应如实施例 3 那样进行，不同的是将 400g 的 IPDI 加入到反应器中和添加 1.2mL 的催化剂（0.3wt%）。在 3 分钟后反应介质的温度上升至 150℃。反应在添加催化剂后的 1.5 小时通过添加 0.13g 的磷酸二丁酯来停止。发现了反应介质的轻微脱色。

实施例 6:

如实施例 1 那样进行反应，不同的是在反应器中加入 200g 的 IPDI 和 6mL 的双（三甲基甲硅烷基）氨基化锂在己烷中的 1M 溶液，这相当于 0.5wt% 的在反应介质中的催化剂。

反应的温度是 60℃。反应在 4 小时后通过添加 1.5g 的磷酸二丁

酯来停止。IPDI 的转化率是 32.3%。

实施例 7:

用 200g 的 IPDI 和 0.4%的 HMDZ 的锂盐（1M 己烷溶液）来重复实施例 1。

反应的温度是 60℃。反应在 2 小时后通过添加 1g 的磷酸二丁酯来停止。发现了部分脱色。IPDI 的转化率是 29.6%。

实施例 8:

如实施例 3 那样进行反应，不同的是在反应器中加入 263.8g 的 HDI 和添加 0.53mL 的 HMDZ 的钾盐（0.5M 甲苯溶液）。反应介质的温度上升到 60℃。在反应 1 小时后，将反应介质加热到 90℃。反应在 3.25 小时后通过添加 1mL 的磷酸二丁酯来停止。

HDI 的转化率是 23.6%。

IR 光谱对应于 HDI 异氰脲酸酯的那种（ 1463cm^{-1} 和 1684cm^{-1} ）。

实施例 9:

重复实施例 1，不同的是在反应器中加入 20g 的 IPDI 和用三甲基硅醇锂（1g）代替该催化剂。反应介质的温度是 60℃。反应通过添加磷酸二丁酯（0.01mol）来停止。

IPDI 的转化率是 72%。

试验的结果总结于下表。

表

产物/组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
IPDI (%)	39.3	91.5	53.0	45.4	49.1	67.8	73.7	-	28.0
HDI								76.4	
催化剂 ⁽¹⁾	K, HMDZ (0.1)	K, HMDZ (0.04)	K, HMDZ (0.04)	K, HMDZ (0.03)	K, HMDZ (0.03)	Li, HMDZ (0.5)	Li, HMDZ (0.4)	K, HMDZ (0.04)	Li8(Me)3SiO (5)
温度	60℃	60℃	60℃	120℃	150℃	60℃	60℃	90℃	60℃
氮气喷射	无	无	有	有	有	无	无	有	无
三聚体+二聚体 (%)	33.1	5.6	27.7	33.9	33.8	20.1	16.4	-	37.9
双-三聚体 (%)	15.9	2.1	12.4	13.7	11.8	8.6	7.0	-	20.9
重质产物 (三-三聚体) (%)	11.7	0.8	6.9	7.0	5.2	3.5	2.9	-	13.2

⁽¹⁾ 相对于异氰酸酯的重量的 wt%

实施例 10:

在搅拌下将 20g(0.09mol, 0.18mol 的 NCO)投入到装有搅拌器、回流冷凝器、加热装置和用于调节温度的 Huber 浴的 50mL 夹套反应器中。将反应介质加热到 60℃。添加 1g 的[三(三甲基甲硅烷基)]氨基化铕(MW = 648), 这代表相对于 IPDI 重量的 5wt%的催化剂量, 按该金属而论(1.5×10^{-3} mol 的催化剂)。

在 5 小时后, 添加 300mg 的磷酸二丁酯。三聚反应停止。IPDI 的转化率是 23.2%。

试验的结果总结于下表:

产物/组分	相对于异氰酸酯重量的 wt%
IPDI (%)	76.8%
IPDI 三甲基甲硅烷基脲	2.0%
真二聚体(单脲丁啉二酮)	痕量
未确认的脲或二脲	
三聚体(+氮尿嘧啶+缩二脲)	15.9%
重质产物	5.4%

实施例 11:

在搅拌下将 20g(0.09mol, 0.18mol 的 NCO)投入到装有搅拌器、回流冷凝器、加热装置和用于调节温度的 Huber 浴的 50mL 夹套反应器中。将反应介质加热到 60℃。添加 1g(2.275×10^{-3} mol)的[三(三甲基甲硅烷基)]氨基化锡, 这代表相对于起始 IPDI 重量的 5wt%的催化剂量。

在 60℃下反应 5 小时后, 加入 300mg 的磷酸二丁基锡。反应停止。IPDI 的转化率是 26.5%。

试验的结果总结于下表。

产物/组分	相对于异氰酸酯重量的 wt%
IPDI (%)	74.5%
IPDI 三甲基甲硅烷基脲	4.7%*
IUT**	16.3%
双-IUT	4.3%

*: 存在碳二亚胺官能团

**：2-亚胺基-4-氧-1,3-二氮杂环丁烷

实施例 12: HDI (六亚甲基二异氰酸酯) 单体的环三聚

工序

在将 10mg 的催化剂引入到手套箱中的双颈圆底烧瓶中后, 添加单体。仅观测到了催化剂的部分溶解。将反应混合物在 60℃ 下搅拌 5 小时。

为了有利于反应介质的均化, 进行其中在添加单体前将催化剂溶解在 0.5mL 的甲苯中的第二试验。该混合物看起来是均匀的。在特殊规程下, 反应在 60℃ 下进行 5 小时。

随后进行试验后的反应混合物的 IR 分析。

催化剂	质量%	溶剂	粗产物的外观	所发现的三聚体谱带, cm^{-1}
$\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	1%	无	灰白色膏状物和不透明固体	1690 1464.5
$\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	1%	有	灰白色膏状物	1686 1466.5

光谱的解释表明, 确实发生了单体的三聚。因此使用这些操作条件。然而, 将该催化剂溶解在甲苯中, 以保持催化剂在反应混合物中的均匀浓度。

实施例 13: 在钇配合物和 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 之间的比较

进行其中镧系配合物用相应的盐代替的新试验。获得了主要不溶、不透明部分和灰白色液体膏状物。IR 分析说明, 在两种级分中存在三聚体, 但可溶性部分的三聚体的谱带特性是弱的。GPC/FTIR 分析也表明, 存在三聚体, 还存在双-三聚体, 三-三聚体和具有异氰酸酯官能团的重质化合物。当反应混合物不完全可溶时, 不能进行定量分析。该甲硅烷基氨基化盐因此可以用于三聚, 但该三聚进行得更远。

实施例 14: 参数的研究

试图测定催化剂金属中心的性质，催化剂量和在单体三聚时的反应介质的温度的影响。用 GPC 与 FTIR 偶联的分析使得有可能测定所存在的实体的性质，以定量它们和测定总转化率（Ov）和单体至三聚体的转化率（T）。

金属中心的性质的影响

金属中心	RM 的外观	三聚体谱带, cm^{-1}	所存在的实体 (GPC/FTIR 分析)				
Y	灰白色膏状物	1686 1466.5	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	HDI
Nd	灰白色膏状物	1689.5 1463.5	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	HDI
Sm	黄色膏状物	1689 1463.5	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	HDI

在 GPC/FTIR 分析过程中，大部分反应混合物在二氯甲烷中保持不溶。因此看起来所存在的阶段不是单体单一三聚的阶段，这可通过双-三聚体，三-三聚体和具有异氰酸酯官能团的重质化合物的存在来验证。所存在的实体的定量分析因此不能被考虑。金属中心的影响不能被证明。然而，可以得出结论，所有稀土金属和尤其镧系金属的配合物可以使 HDI 单体三聚。

实施例 15: 催化剂量的影响

用催化剂 $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ 进行研究。

催化剂质量%	RM 的外观	三聚体谱带, cm^{-1}	所存在的实体和它们的量 (GPC/FTIR 分析)					DC
1%	灰白色膏状物	1686 1466.5	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	HDI	
0.2%	黄色粘性液体	1686.5 1465	重质产物 1.2%	三-三聚体 0.9%	双-三聚体 2.9%	三聚体+ 缩二脲 12.3%	HDI 40.5%	Ov: 31% T+B: 21%
0.1%	黄色粘性液体	1686 1460			双-三聚体 0.7%	三聚体+ 缩二脲 6.3%	HDI 83.3%	Ov: 8% T+B: 7%

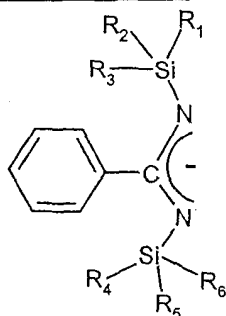
在减少催化剂量时, 反应没有进行得那么远。

实施例 16: 温度的影响

用包括 0.1 质量% 的催化剂 $Y(N(SiMe_3)_2)_3$ 的反应混合物进行试验。

T, °C	RM 的外观	三聚体谱带, cm^{-1}	所存在的实体和它们的量 (GPC/FTIR 分析)					DC
60	黄色粘性液体	1686.5 1465			双-三聚体 0.7%	三聚体 + 缩二脲 6.3%	HDI 83.3%	Ov: 8% T+B: 7%
100	黄色粘性液体	1689 1464.5	重质产物 0.8%	三-三聚体 0.4%	双-三聚体 2.1%	三聚体 13%	HDI 64.3%	Ov: 25% T: 20%

由苯甲亚胺化物或 "SIAM" 的三聚 (实施例 17, 18)



实施例 17: 在钐和 Na 之间的比较

处理操作根据与以上相同的工序进行。

催化剂	质量%	粗产物的外观	所发现的三聚体谱带, cm^{-1}
$Sm(Siam)_3PhCN$	1%	不透明膏状物	1688.5 1464
$NaSiam$	1%	不透明固体	1686 1465.5
$LiSiam$	1%	不透明固体	1689 1465

因为这 3 种反应混合物具有不溶性物质, 所以 GPC/FTIR 分析不可能仅定量所存在的各实体。它表明存在三聚体, 双-三聚体, 三-三聚体和大部分具有至少一个异氰脲酸环的具有异氰酸酯官能团的重质化合物。三聚阶段进展得太快, 以致不能进行有意义的测量; 然而, 催化是非常强的。

金属中心的性质的实验参数影响的影响研究

金属中心	RM 的外观	三聚体谱带, cm^{-1}	所存在的实体 (GPC/FTIR 分析)				
Sm	不透明膏状物	1688.5 1464	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	HDI
Yb	不透明膏状物	1688.5 1463	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	HDI
Y	灰白色膏状物	1688.5 1463	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	HDI

不溶性物质的存在使得不可能定量所得粗产物。所有稀土金属盐构成了强力三聚催化剂。

实施例 18: 催化剂量的影响 (钇金属)

催化剂量%	RM 的外观	三聚体谱带, cm^{-1}	所存在的实体和它们的量 (GPC/FTIR 分析)					DC
1%	灰白色膏状物	1688.5 1463	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	HDI	
0.2%	黄色粘性液体	1686 1460	重质产物 2.7%	三-三聚体 1.7%	双-三聚体 4.3%	三聚体+缩二脲 13.4%	HDI 41.3%	Ov: 35% T+B: 21%

催化剂量的降低导致不溶性物质的消失和使得有可能减慢三聚进程。

IPDI (异佛尔酮二异氰酸酯) 单体的环三聚

实施例 19: 在钇盐和 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 之间的比较

在与 HDI 单体所用相同的操作条件下进行试验（参阅实施例 12）

催化剂	RM 的外观	三聚体谱带, cm^{-1}	所存在的实体和它们的量 (GPC/FTIR 分析)				
$\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (1 质量%)	淡黄色液体	不非常明显	重质产物	缩二脲-三聚体	脲	氨基甲酸酯	IPDI
$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1 质量%)	淡黄色膏状物	1692 1446.5	重质产物	三-三聚体	双-三聚体	三聚体	IPDI

如预计的那样, 收率取决于缔合阳离子。碱金属盐的效力明显高于钇盐的效力。

从工业应用的观点来看, 对于碱金属反应时间和/或催化剂的量应该会减少或操作条件对于钇盐应该更严格。

实验参数影响的研究

因为 IPDI 在前述条件下的三聚没有获得令人满意的结果, 所以因此改变操作参数。

实施例 20: 缔合阳离子的性质的影响 (与实施例 19 相同的阴离子)

金属中心	RM 的外观	三聚体谱带, cm^{-1}	所存在的实体和它们的量 (GPC/FTIR 分析)				DC
Y	淡黄色不太粘的液体	弱	三聚体+缩二脲	脲	氨基甲酸酯	IPDI	
Sm	淡黄色不太粘的液体	弱	三聚体+缩二脲 1.5%	脲 4.3%	二聚体 0.4%	IPDI 76%	0v: 0.1%

该操作条件对于这些缔合阳离子太温和。

钐获得了稍好的结果和形成了二聚体。

铈获得了与钇的那些类似的结果。

镧系金属似乎比其它稀土金属 (Y, Sc) 效率低。

实施例 21: 温度的影响

用 1% 的 HMDZ 钪盐进行该参数的研究。

T, °C	RM 的外观	三聚体谱带, cm^{-1}	所存在的实体和它们的量 (GPC/FTIR 分析)				DC
60	黄色不太粘的液体	弱	缩二脲 + 三聚体	脲	氨基甲酸酯	IPDI	
100	黄色不太粘的液体	有	缩二脲 + 三聚体 2.2%	脲 5%	氨基甲酸酯	IPDI 53%	Ov: 14% T+B: 4%

温度的升高因此似乎促进了 IPDI 单体的缩合。在相同温度 (100 °C) 下用 5% 催化剂的试验使得有可能增加缩合和获得更好的转化率 (Ov: 26% 和 T: 16%)。

由苯甲亚胺化物 (benzimidinate) (siam) 配合物的三聚

实施例 22: 在钪配合物盐和 Na-siam 盐之间的比较

催化剂	质量%	粗产物的外观	所发现的三聚体谱带, cm^{-1}
$\text{Sm}(\text{Siam})_3\text{PhCN}$	1%	黄色不太粘的液体	不显著
NaSiam	1%	黄色膏状物	1690 1445

在用戊烷洗涤后, GPC/FTIR 分析显示了该盐的三聚体、双-三聚体和具有异氰酸酯官能团的重质化合物的百分数。对于钪盐, 三聚体的存在不能被证明; 另一方面, 发现了少量的缩二脲和缩合化合物。

实施例 23: 实验参数的影响的研究

催化剂量的影响 ($\text{Sm}(\text{Siam})_3\text{PhCN}$)

质量%	RM 的外观	所存在的实体 (GPC/FTIR 分析)			
1%	黄色不太粘的液体	缩二脲	脲	氨基甲酸酯	IPDI
5%	淡黄色不太粘的液体	缩二脲 + 三聚体	脲	氨基甲酸酯	IPDI

催化剂的增加使得有可能获得更好的三聚体和其它缩合物的形成的实证。

温度的增加使得有可能获得更高收率。

因此，试验用 5% 钇盐在 100℃ 下进行。分析显示了具有以下转化率的三聚体和缩二脲的存在：Ov:16.5%和 T + B: 9%。