

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D251/34

C07D273/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99109785.8

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140518C

[22] 申请日 1999.6.2 [21] 申请号 99109785.8

[30] 优先权

[32] 1998.6.2 [33] DE [31] 19824485.1

[32] 1998.6.2 [33] DE [31] 19824490.8

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 F·里希特 E·斯特尔特

W·利茨 S·格罗斯

审查员 韩 涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

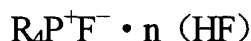
[54] 发明名称 制备含有亚氨基氧杂二嗪二酮的多
异氰酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备三聚多异氰酸酯的方法，该三聚物的混合物中含有至少 30 摩尔%的亚氨基氧杂二嗪二酮(不对称三聚物)。本发明的方法是，在相应于下式的多氟化季磷三聚催化剂的存在下，催化地三聚选自下列物质的起始异氰酸酯：数均分子量为 140 - 600 和含有脂族、环脂族和/或芳脂族结合异氰酸酯基的有机二或多异氰酸酯。

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

- 1、一种制备三聚的多异氰酸酯的方法，该三聚物的混合物中含有至少 30 摩尔%的亚氨基氧杂二嗪二酮，该方法包括，在相应于下式的多氟化季磷三聚催化
5 剂的存在下，使起始异氰酸酯催化三聚，所述起始异氰酸酯含有选自下列化合物的一个成员：数均分子量为 140—600 并含有脂族、环脂族和/或芳脂族结合异氰酸酯基的有机二或多异氰酸酯，



- 10 其中

每个 R 相同或不同，并代表直链或支链的 C₁-C₂₀ 脂族、芳族和/或芳脂族基团，和

n 是 0.1—20 的值。

- 2、权利要求 1 的方法，其中起始异氰酸酯包括分子量为 140—300 的脂族二
15 异氰酸酯。

3、权利要求 1 的方法，其中起始异氰酸酯包括 1, 6—己二异氰酸酯、双（异氰酸根合甲基）—环己烷或双（异氰酸根合甲基）降冰片烷。

4、权利要求 1 的方法，其中所述多异氰酸酯三聚物混合物含有至少 35 摩尔%亚氨基氧杂二嗪二酮。

- 20 5、权利要求 2 的方法，其中所述多异氰酸酯三聚物混合物含有至少 35 摩尔%亚氨基氧杂二嗪二酮。

6、权利要求 3 的方法，其中所述多异氰酸酯三聚物混合物含有至少 35 摩尔%亚氨基氧杂二嗪二酮。

- 7、权利要求 1 的方法，其中所述三聚催化剂以与数均分子量为 32—250 的
25 醇混合物的形式存在，混合物中该三聚催化剂的浓度不低于 10 重量%。

8、权利要求 2 的方法，其中所述三聚催化剂以与数均分子量为 32—250 的醇混合物的形式存在，混合物中该三聚催化剂的浓度不低于 10 重量%。

9、权利要求 3 的方法，其中所述三聚催化剂以与数均分子量为 32—250 的醇混合物的形式存在，混合物中该三聚催化剂的浓度不低于 10 重量%。

- 30 10、权利要求 4 的方法，其中所述三聚催化剂以与数均分子量为 32—250 的

醇混合物的形式存在，混合物中该三聚催化剂的浓度不低于 10 重量%。

11、权利要求 5 的方法，其中所述三聚催化剂以与数均分子量为 32—250 的醇混合物的形式存在，混合物中该三聚催化剂的浓度不低于 10 重量%。

12、权利要求 6 的方法，其中所述三聚催化剂以与数均分子量为 32—250 的
5 醇混合物的形式存在，混合物中该三聚催化剂的浓度不低于 10 重量%。

制备含有亚氨基氧杂二噻 二酮的多异氰酸酯的方法

5

技术领域

本发明涉及在三聚催化剂多氟化季磷的存在下制备含亚氨基氧杂二噻二酮的三聚异氰酸酯的方法。

背景技术

10 含亚氨基氧杂二噻二酮（不对称三聚物）的多异氰酸酯是可以用于例如制造聚氨酯漆和涂料（例如 DE-A 19, 611, 849）的高质量原料。在公知的含异氰脲酯（对称三聚物）的多异氰酸酯中，这些多异氰酸酯作为辅助组分存在。

亚氨基氧杂二噻二酮含量显著增加的多异氰酸酯低聚物是 DE-A 19, 611, 849 的主题。该申请中描述了它的优点，例如，作为制造聚氨酯漆和涂料的原料。对于具有至少三个 NCO 基的（二）异氰酸酯低聚物，含亚氨基氧杂二噻二酮的多异
15 氰酸酯具有最低粘度。

例如在 DE-A 19, 611, 849 中描述了用多氟化铵催化剂制备含亚氨基氧杂二噻二酮的多异氰酸酯三聚物。当将该方法由实验室规模转变为工业规模时，发现三聚物混合物中的不对称三聚物的比例变了。在该申请中，术语“三聚物混合物”
20 指的是对称三聚物（异氰脲酸酯）和不对称三聚物（亚氨基氧杂二噻二酮）的概况。以该方式制备的产品有时也可能具有高混浊度（当用 Hach 制造的设备测定时，大于 1.5TE (F)）。

在反应热量计中，对用多氟化铵催化剂的 1, 6, -己二异氰酸酯的三聚反应的热动力学研究（其测定方案和原理见 J. Thermal Anal. 1983, 27, 215-228）表明，在
25 某些试验中，放出的热量随时间的变化与通常的情况有很大差别。通常是加入催化剂后产生的热量增加，然后或多或少有些降低，但稳定地降至反应热，这是由于反应混合物中催化剂钝化的结果，是由热分解和与异氰酸酯起始物中的微量杂质的反应所引起的。

相反，在许多情况下，首先反应热按预想的迅速释放出来，这之后反应不寻
30 常地迅速平息，然后又重新开始。令人吃惊的是，有些催化剂加入后不立刻加速

反应,而是在加入催化剂后的一小段时间内反应速度降低,经过最低的热产生速度后,无明显外部原因又加速,如实施例2及图1所示。

但是,不是在所有的情况下都能观察到此现象。它也不取决于反应温度。如果观察不到生成热与时间曲线的非正规变化,那么在实验室的试验中,不对称三聚物的比例可以达到同样的高度(即在三聚物混合物中超过30摩尔%)。如果观察到上述生成热曲线的非正规变化,那么将得到亚氨基氧杂二嗪二酮含量更低的产品。

显然,实际催化的活性形式,只是在反应(由加入多氟化铵而引起的)过程中,以几乎不可预见的方式形成,根据反应的类型(前面所述意义上的正规与非正规的)将产生不同的产品。这是由于低聚的异氰酸酯或这些异氰酸酯中存在的副产品作用的结果。

这种情况使得具有可再现性质例如粘度、NCO含量、染料指数、浊度等的高质量漆多异氰酸酯的具体、可再现的工业制造变得非常困难。

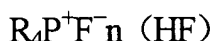
发明内容

15 本发明的目的是提供一种可再现的方法,该方法不发生上述无数情况,以致于:

- 1) 可以以可预见的方式进行反应,该反应直接取决于催化剂的用量。
- 2) 在放热反应中所产生的热均匀地产生并且可均匀地排出。
- 3) 可以制备所期望的、组成均匀的和高质量的产品。

20 该目的可以通过本发明的方法、用多氟化季磷催化异氰酸酯的三聚而达到。

本发明涉及一种制备三聚异氰酸酯的方法,该三聚物的混合物中含有至少30摩尔%的亚氨基氧杂二嗪二酮(不对称三聚物)。本发明的方法是,在相应于下式的多氟化季磷三聚催化剂的存在下,催化地三聚选自下列物质的起始异氰酸酯:数均分子量为140—600和含有脂族、环脂族和/或芳脂族结合异氰酸酯基的有机二或多异氰酸酯。



其中

R代表相同或不同的,可以支化的脂族、芳族和/或芳脂族C₁—C₂₀基,或两个或多个R基也可以相互并与磷原子一起形成饱和或不饱和环,和

n 是 0.1—20 的值。

附图说明

图 1 是现有技术三聚反应的生成热与时间的图。

图 2 是本发明三聚反应的生成热与时间的图。

5 根据本发明，术语“三聚物混合物”包括异氰酸酯和亚氨基氧杂二嗪二酮。

优选的是提供这样一种方法，其中用分子量为 140—300 的脂族二异氰酸酯作为要三聚的异氰酸酯组分，以纯化合物或这些化合物的混合物的形式使用。该方法产品的三聚物混合物优选含有至少 35%，更优选至少 40 摩尔%的亚氨基氧杂二嗪二酮（不对称三聚物）。

10 根据本发明优选的实施方案，多氟化季磷三聚催化剂以与分子量为 32—250g/摩尔醇的混合物的形式使用。

为了实施本发明的方法，三聚催化剂可以以式 $R_4P^+F^-_n(HF)$ 的纯化合物或混合化合物的形式使用，其中 R 代表相同或不同的，可以支化的脂族、芳族和/或芳脂族 C_1-C_{20} 基。R 基可以被取代。适合催化剂的例子包括市售产品，它们可以
15 以是带有除多氟化物的氟以外的相反离子的盐，该盐可以很容易地转化为多氟化物形式，例如氯化物、溴化物、碘化物和（氢）硫酸盐。例如，见 *Synthesis* 1988, 12, 953—955 和实施例 1。这些例子包括氯化物和硫酸四（羟甲基）磷；和氯化、溴化或碘化四乙基、四丁基、四辛基、四（十六烷基）、三丁基（十四烷基）、三丁基（十六烷基）和三辛基（十八烷基）磷。

20 由于上述纯的催化剂多数情况下是固体（见实施例 1），因此它用于本发明异氰酸酯的三聚时，通常需要催化剂溶剂。这些溶剂的例子包括 1—20 个碳原子、优选 1—8 个碳原子的直链和支链的伯、仲和叔醇，例如甲醇、乙醇、正和异丙醇、1—和 2—丁醇、异丁醇和 2—乙基己醇。

所述三聚催化剂在其与上述醇的混合物中的浓度不低于 10 重量%。

25 也可以使用三苯基（烷基）衍生物，不过它们是不太优选的，由于与纯的脂族取代的催化剂（实施例 1c 和 3—15）相比，它们在上述溶剂尤其是醇中的溶解性较差。

尽管由 DE—A 19, 611, 849 可知，使用多氟化物是公知的，但是，该参考文献未公开下列优点，即用多氟化季磷可以制备亚氨基氧杂二嗪二酮含量特别高的
30 多异氰酸酯，以及以此方式使得该制备具有高再现性，在所有的制备条件下所形

成的产品也是无混浊的。

DE-A 19, 611, 849 的所有实施例都涉及用基于季铵盐的多氟化物进行的催化作用, 从而导致上面所讨论的缺点。而且没有讨论催化剂分子中阳离子的性质所起的特殊作用。

- 5 基于 DE-A 19, 611, 849 的教导, 令人吃惊的是, 多氟化物阴离子的相反离子 (在该情况下: 季磷) 的性质对所需反应的重复进行和具有高亚氨基氧杂二嗪二酮含量及均匀性 (例如低浊度) 的高质量产品的形成起着决定性作用。DE-A 3, 902, 078、DE-A 3, 827, 596 和 EP-A 0, 315, 692 中提出, 对于异氰酸酯的三聚可以使用就地制备的固定或不固定的多氟化磷 (相转移催化作用, 见
- 10 Isr.J.Chem. 1985,26,222-244, 但是其中未描述氟化磷)。

- 介绍了相转移催化概念的 EP-A 0, 315, 692 中, 描述了用于制备含有异氰脲酸酯化合物的氟化钾催化方法。也指出同时存在磷化合物可以“增加反应的效率”。但是没有提到多氟化物。在实施例中也没有用到磷盐。原说明书涉及芳族异氰酸酯的三聚作用 (TDI, MDI)。在两个实施例中, 只是通过异氰酸正丁酯与
- 15 氟化钾的反应说明了含有形成异氰脲酸酯基的脂族结合 NCO 基的异氰酸酯的三聚。在 EP-A 0, 315, 692 的实施例 1 中, 用氟化钾作为单一的催化剂; 实施例 5 中, 在季铵盐 (氯化苄基三甲基铵) 的存在下使用氟化钾。

由于下列缺陷该方法对于工业规模的应用是不实际的:

- 1) 高反应温度 (120°C) 和比较长的反应时间 (EP-A 0, 315, 692 的实施例 1
- 20 为 8 小时, 实施例 5 为 4 小时), 以及高催化剂浓度。
- 2) 反应后, 通过过滤 (EP-A 0, 315, 692 的实施例 1) 或用水洗涤 (它不利于含游离异氰酸酯基产品的制备, EP-A 0, 315, 69 的实施例 5) 除去固体钾盐组分的技术上的缺点。和
- 3) 由于磷盐和氟化钾的结合, 氟化物离子 (它被描述为有效催化剂) 要连续地由
- 25 不溶的无机相中“萃取”到含异氰酸酯的有机相中。

EP-A 235, 388 描述了在同时存在季铵盐的条件下, 用碱金属氟化物作为催化剂, 混有异氰酸酯多羧酸/多羧酸酐副产物的制备方法。但是, 在第 2 页, 第 2 栏 21-23 行指出, NCO 基相互反应没有形成产品。相反, 根据本发明确实制备出了该产品 (不对称和对称三聚物)。

- 30 除 DE-A 19, 611, 849 以外, 没有在先出版物描述多氟化物即 HF-氟化物

的加合物在异氰酸酯改性方面有利应用。另外，DE-A 3, 902, 078 多处（第3页，第32—33行，60—61行和第4页，12行）指出，与相应的氟化铵相比，氟化磷是“不太优选的”。其中也提到，在所得到的产品中，“亚氨基氧杂二噁二酮的含量仍然是次要的”（第4页，第51—52行）。DE-A 3, 902, 078 的实施例6—9描述了亚氨基氧杂二噁二酮以及反应的两个主产品异氰脲酸酯和氧杂二噁三酮的比例形式，提出在三聚反应中亚氨基氧杂二噁二酮的形成需要有 CO_2 存在，并且把该反应称为不希望的副反应。

根据前面现有技术的教导，非显而易见的是，完全溶解于有机介质的多氟化季磷对于无混浊异氰酸酯三聚物树脂（在该三聚物混合物中亚氨基氧杂二噁二酮的含量很高）的高重复性的制备是特别有利的。

特别令人吃惊的是可以观察到，虽然它们在化学上是非常相似的，但与用多氟化季铵的催化相反，本发明的（多）氟化季磷用于异氰酸酯的三聚，根据热动力学的测定将产生“常规”的反应过程，即按预期的方式，加入催化剂后生成热先增加，然后降低但是稳定地下降，这是由于催化剂在反应混合物中失活的结果，例如，由于催化剂与起始异氰酸酯中的微量杂质反应（实施例3—1和图2）。

这些效果并不是由于与文献（例如，见 *Methoden der Organischen Chemie*, “Houben-Weyl”, 第4版，G.Thieme Verlag, Stuttgart, Vol.XII/1, p.47 和 *ibid.*, Vol.XI/2, p.633 ff）中已知的相应四有机铵盐相比，四有机磷盐更高的热稳定性所致，这可以由在不同温度下对异氰酸酯三聚的测定证实。在多氟化铵或多氟化磷的任意一种情况下，三聚反应都优选在这样的温度下进行，即在该温度下，差热分析测定（DTA）中未显示出任何分解的迹象。

显然，在存在过量起始异氰酸酯的情况下，可以相当好地实现由原催化剂分子和异氰酸酯形成实际催化的活性形式（“活化配合物”），尤其是用本发明的磷催化剂代替相应的铵化合物可以有更好的再现性。

式(I)中的 n 值不是关键性的；但是出于实际的考虑和由于氟化氢令人不愉快的生理性质，因此，基于所存在的氟化物(F^-)，即使过量适合高亚氨基氧杂二噁二酮含量的多异氰酸酯的制备，也不大量过量地使用。基于所存在的氟化物(F^-)，即使氟化氢过量20倍摩尔的催化剂体系，产生的产品在性质方面也是很理想的，并且该产品具有高亚氨基氧杂二噁二酮含量（在三聚物混合物中大于50摩尔%，实施例3-11—3-13）。但是，基于氟化物离子的量，化学计量($n=1$)

或低于化学计量 (n =例如 0.5) 的 HF 也是完全令人满意的, 因此 n 优选为 0.1—2.5。

本发明的方法在 20°C (室温)—200°C, 优选 30°C—120°C, 更优选 40°C—100°C 下进行, 起始异氰酸酯的异氰酸酯基成比例地反应。反应度 R_{NCO} 是 5%—60%, 优选 10%—40%, R_{NCO} 是三聚之前起始异氰酸酯的 NCO 含量与反应终止后反应混合物的 NCO 含量的差除以三聚之前起始异氰酸酯的 NCO 含量而得到的商。

催化剂失活后, 任何未反应的单体都可以通过任意已知的方法例如 (薄层) 蒸馏或萃取分离出来, 然后再循环。

10 达到所需要的 R_{NCO} 后, 为了使催化剂失活, 可以使用现有技术中已知的终止形成异氰脲酸酯的三聚反应的任何方法。例子包括加入比所用氟化物 (MW 19) 的摩尔量少、相等或大于化学计量的强酸或酸衍生物 (例如, 苯甲酰氯、亚磷酸或磷酸和它们的酯, 但不能是 HF), 吸附结合催化剂然后过滤除去, 和热失活。

当本发明的产品准备用于聚氨酯漆和涂料组合物时, 过量的起始 (二) 异氰酸酯如果是低分子量的 “单体” (二) 异氰酸酯优选被除去。在产品优秀的彩色指数和彩色稳定性及其高抗劈裂性方面, 重新形成单体起始 (二) 异氰酸酯是有利的。

为了制备本发明的三聚物, 催化剂的浓度 (基于起始异氰酸酯和氟化物离子 (MW 19) 的重量) 为 1ppm—1%, 优选 1ppm—0.1%, 更优选 1ppm—0.05% 就足够了。

根据本发明方法的连续实施方案, 在管式反应器中进行齐聚。即使以高浓度溶液或纯物质的形式使用, 产品中多氟化磷催化剂形成凝胶颗粒的倾向也非常低, 这对本发明的方法很有利。

本发明的方法可以用起始异氰酸酯的稀释物或不加溶剂的条件下进行。合适的有机化合物包括那些对 NCO 惰性的物质, 例如甲苯、二甲苯、高级芳族化合物、酯、醚、酮、 C_{12} — C_{20} 烷基磺酸酯和它们的混合物。

适合用于本发明方法的起始异氰酸酯包括, 数均分子量为 140—600, 含有脂族、环脂族和/或芳脂族结合异氰酸酯基的二或多异氰酸酯。起始异氰酸酯可以以纯物质或混合物的形式使用。可以提到的例子包括, 1, 6—己二异氰酸酯 (HDI)、2—甲基戊烷—1, 5—二异氰酸酯 (MPDI)、1, 3—双 (异氰酸根合甲基) —环

己烷(1,3- H_6 -XDI)、3(4)-异氰酸根合甲基-1-甲基环己基异氰酸酯(IMCI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、双(异氰酸根合甲基)降冰片烷(NBDI)、4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(三异氰酸根合壬烷,TIN)、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯、1,3-双(2-异氰酸根合丙基-2)苯和双(4(2)-异氰酸根合环己基)甲烷(H_{12} MDI, Desmodue W,可以由Bayer AG处得到)。用于制备起始异氰酸酯的方法,即使用或不使用光气是不重要的。优选的起始异氰酸酯是HDI、MPDI、1,3- H_6 XDI、NBDI和HDI和IPDI的混合物。

在某些情况下,例如为了达到产品所需要的令人满意的性质,在本发明的方法中使用起始异氰酸酯的混合物是有利的。例如,在机动车辆的(底)漆中,使用基于可以带支链的直链脂族二异氰酸酯例如HDI和环脂族二异氰酸酯例如IPDI或 H_{12} MDI的多异氰酸酯混合物。这些混合物通常这样制备,即把分别由这两种起始二异氰酸酯制备的多异氰酸酯混合。然而,由相应的单体组分的混合物同时混合三聚来制备它们可能是有利的(EP-A 0,047,452)。

基于已知的环脂族二异氰酸酯的许多多异氰酸酯是固体的。它们有时具有相当高的熔体粘度,以致于通过目前的(薄层)蒸馏分离单体是相当困难的。由于这种原因,在它们的加工过程中,有时也是为了能进行薄层蒸馏,必须使用溶剂或流动添加剂。如果在这些多异氰酸酯的制备过程中,反应度(树脂产率)和NCO官能度的损失太大是不可接受的,那么所得到的基于环脂族二异氰酸酯的异氰脲酸酯多异氰酸酯溶液浓度是树脂固体约为70%,并且具有1-10Pa.s(23°C)易加工的动态粘度。

相反,如果用本发明的方法使直链脂族异氰酸酯例如HDI和环脂族二异氰酸酯例如IPDI的混合物进行三聚,至少有部分亚氨基氧杂二嗪二酮形成,那么可以得到在室温下具有流动性(23°C下的粘度低于100 Pa.s)的产品。在加入溶剂的条件下,这些产品在粘度方面比通过现有技术由相同的异氰酸酯起始物制备的产品更易流动,并且具有相同的NCO官能度和平均分子量,如实施例4所示。

因此,由本发明方法所得到的产品和产品混合物是适合各种应用的起始物,包括任选的泡沫塑料以及漆、涂料组合物、粘合剂和添加剂的制备。

把它们用作聚氨酯体系中的异氰酸酯组分之前,可以通过使异氰酸酯基反应引入氨基甲酸乙酯、脲、缩二脲和/或脲基甲酸酯基,从而使本发明的产品改性;或使一些或全部NCO基与可逆保护剂反应而使本发明的产品改性。合适的保护剂

包括酚，内酰胺例如ε-己内酰胺、脞、二和三唑，胺例如二丙基胺和CH-酸化
合物例如丙二酸二烷基酯和乙酰乙酸酯。

根据本发明制备的产品，可以是被保护形式的，特别适合水可分散或不可分
散的单和双组分聚胺酯涂料组合物的制备，因为，与异氰脲酸酯-多异氰酸酯相
5 比，其溶液和熔体粘度都降低了，而它们的外观一样或改善了。因此，与已知
的主要含异氰酸酯的相应产品相比，即使在漆料溶剂中被冲得很稀，本发明的 HDI
基产品也更容易抑制絮凝或混浊现象。与含异氰脲酸酯的产品相比，耐湿性（例
如，在高湿度和高环境温度下，敞开包装的漆表面长皮或涂敷无光泽现象，也称
为“光泽下降”）也有所改善。

10 具体实施方式

下面通过实施例进一步说明本发明，但不限于这些实施例，除非另有说明，所
有的份数和百分数均为重量份数和百分数。

实施例

摩尔百分数都通过 NMR 光谱确定，并且除非另有说明，都是基于通过改性反
15 应（“三聚”）所形成的 NCO 副产物的总和。用 Bruker 制造的 DPX400，在 400MHz
（¹H-NMR）或 100MHz（¹³C-NMR）下，对在无水 CDCl₃ 中的约 5%（¹H-
NMR）或约 50%（¹³C-NMR）样品进行测定。选择溶剂中 ¹H 化学位移为 0ppm
（¹H-NMR）的少量四甲基硅烷或化学位移为 77.0ppm（¹³C-NMR）的溶剂本
身作为测定 ppm 的标准。所讨论的化合物的化学位移数据取自文献（见 Die
20 Angewandte Makromolekulare Chemie 1986, 141, 173-183 和其中所引证的文献），
或通过测定样品物质而得到。3, 5-二甲基-2-甲基亚氨基-4, 6-二酮基-1,
3, 5-氧杂二嗪是按照 Ber.d.dtsch.Chem.Ges. 1927,60, 295 中所述的方法，用约 3
%三正丁基磷作为催化剂，由异氰酸甲酯而制得，产率约为 70%，其 NMR 化学
位移（ppm）：3.09; 3.08 和 2.84（¹H-NMR, CH₃）或 148.3; 144.6 和 137.3（¹³C
25 -NMR, C=O/C=N）。具有亚氨基氧杂二嗪二酮结构的该方法的产品具有与 C
=O/C=N 原子非常相似的 ¹³C-NMR 化学位移，因此可以毫无疑问地将其与其它
异氰酸酯副产物区别开。

用 Haak.制造的 VT 550 粘度计在 23℃下测定动态粘度。以不同的剪切速率进
行测定，以确保本发明所述的多异氰酸酯混合物的流动性以及类似产品的流动性
30 与理想的牛顿流体的流动性相应。因此不必指出剪切速率。

用气相色谱测定残余单体量。

用 Hach 制造的设备测定三聚树脂的浊度。为此,进行散射光测定,波长为 400—800nm 的光束以 90° 角射向树脂样品,测定结果以基于甲瓚(formazine)标准溶液的单位 TE (F) 给出。

- 5 大多数反应是在氮气氛下,用 HDI 作为三聚的异氰酸酯,使用基于二氟化氢四丁基磷的催化剂而进行反应。这些仅仅是用于说明本发明方法的优点,并不对本发明的体系或反应条件构成限制。

实施例 1—多氟化季磷的制备(储备溶液)

- 10 按照 J.Org.Chem. 1989,54, 4827-4829 中所提供的制备类似铵化合物的方法制备该溶液。

a) 在甲醇/异丙醇中的 $\text{Bu}_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot n\text{HF}$

- 15 把 $\text{Bu}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ 在异丙醇中形成的 71.4% 的溶液 953.8g (Cyphos 443P, Cytec 制造的产品), 相当于 2.3 摩尔 $\text{Bu}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$, 溶解在 1kg 市售甲醇(约 0.2% H_2O) 中; 向其中加入 150g (2.58 摩尔) 氟化钾粉末, 在 20—25°C (室温) 下搅拌 24 小时。然后过滤该混合物, 用 2×100g 市售甲醇洗涤过滤的残渣; 再向合在一起的滤液中加入 150g (2.58 摩尔) 氟化钾粉末, 在 20—25°C (室温) 下搅拌 24 小时。过滤后再用 2×100g 市售甲醇洗涤, 在旋转式汽化器中, 在最高 30°C 的温度和约 1 毫巴的压力下, 使混合物大量释放出过量的甲醇和异丙醇, 再进行过滤。所得到的实质上无色的溶液具有下列性质:

氟化物 (在 PH 为 5.5 下, 用离子敏感电极测定):	5.0%
氯 (总共, 分解后重量分析):	0.4%
MeOH (标准化后, 用气相色谱分析):	16.3%
i-PrOH (标准化后, 用气相色谱分析):	7.3%

20

在搅拌并冷却 (<20°C) 条件下, 把 5.27g 无水 HF 分批加入到 100g 上述溶液中。当放热反应平息后, 把这样所得到二氟化氢四丁基磷溶液(储备溶液 1, 计算氟化物含量, F^- , 不是总氟: 4.75%) 用于实施例 3—1 的三聚。

- 25 在最高 30°C 的温度和约 1 毫巴的压力下, 在旋转式汽化器中 6 小时, 使一部分储备溶液 1 (200g) 释放出甲醇和异丙醇至恒重, 比该条件下(压力, 温度)可能的氟化物更大程度上达到恒重。得到具有下列性质的无色溶液 (166g)。

氟化物（在PH为5.5下，用离子敏感电极测定；在此条件下，原来存在的F ⁻ 形式的氟和加入的HF形式的氟都作为氟化物（F ⁻ ）被检测出来）：	10.8%
HF含量（以酚酞为指示剂用0.1N的NaOH进行简单的酸度滴定）：可以从上述两个值计算出溶液的（形式上的）F ⁻ 含量为5.4%，F：HF的摩尔比约为1：1，即由于真空中的浓度太高，HF没有被除去。	5.7%
氯（总共，分解后重量分析）：	0.50%
MeOH（标准化后，用气相色谱分析）：	3.4%
i-PrOH（标准化后，用气相色谱分析）：	2.1%
23℃的粘度（mPa.s）	280

- 该混合物在室温下是液体，只有在冰箱的冷冻室（-12℃）中贮藏时，才凝固成白色的晶体组合物。随后再贮藏于冷藏室（-2℃）中，组合物实际上又完全变成液体（含固体颗粒的混浊溶液）。然后再在室温下（20—25℃）贮藏，得到
- 5 具有上述分析数据的、均匀、透明的无色溶液。

如此得到的高浓度溶液（下称储备溶液2）可以用于HDI的三聚例如（实施例3—0），也可以与各种醇、另外的HF或另外的氟化磷的混合物形式使用（见实施例3，表1）。

b) 在甲醇/异丙醇中的Bu₃(C₁₄H₂₉)P⁺F⁻

- 10 把Bu₃(C₁₄H₂₉)P⁺Cl⁻在异丙醇中形成的74.2%的溶液500g(Cyphos 3453P, Cytec制造的产品)，相当于0.85摩尔Bu₃(C₁₄H₂₉)P⁺Cl⁻，溶解在0.5kg市售甲醇（约0.2%H₂O）中；向其中加入50g（0.86摩尔）氟化钾粉末，在20—25℃（室温）下搅拌24小时。然后过滤该混合物，用2×50g市售甲醇洗涤过滤的残渣；再向合在一起的滤液中加入50g（0.86摩尔）氟化钾粉末，在20—25℃（室温）下搅
- 15 拌24小时。过滤后再用2×50g市售甲醇洗涤，在旋转式汽化器中，在最高30℃的温度和约1毫巴的压力下，使混合物大量释放出过量的甲醇和异丙醇，再进行过滤。所得到的实质上无色的溶液具有下列性质：
- | | |
|--------------------------|--------|
| 氟化物（在PH为5.5下，用离子敏感电极测定）： | 3.65% |
| 氯（总共，分解后重量分析）： | 0.145% |

MeOH (标准化后, 用气相色谱分析):	9.1%
i-PrOH (标准化后, 用气相色谱分析):	3.8%

c) 在甲醇中的 $\text{Ph}_3(\text{Bu})\text{P}^+\text{F}^-$

把 20g (56.3 毫摩尔) $\text{Ph}_3(\text{Bu})\text{P}^+\text{Cl}^-$ (Chemconserve 的产品) 溶解在 40g 市售甲醇 (约 0.2% H_2O) 中; 向其中加入 3.3g (56.8 毫摩尔) 氟化钾粉末, 在 20—25
 5 °C (室温) 下搅拌 24 小时。然后过滤该混合物, 用 2×5g 市售甲醇洗涤过滤的残渣; 再合在一起的总滤液中加入 3.3g (56.8 毫摩尔) 氟化钾粉末, 在 20—25°C (室温) 下搅拌 24 小时。过滤后再用 2×5g 市售甲醇洗涤, 在旋转式汽化器中, 在最高 30°C 的温度和约 1 毫巴的压力下, 使混合物大量释放出过量的甲醇, 直到开始
 10 结晶为止, 再进行过滤。小心地进行过滤, 以确保只有由于溶液的浓度太高而形成的钾盐被分离出来, 而滤渣中没有磷盐 (可溶解性样品)。所得到的溶液具有下列性质:

氟化物 (在 PH 为 5.5 下, 用离子敏感电极测定):	3.15%
氯 (总共, 分解后重量分析):	<0.2%
MeOH (标准化后, 用气相色谱分析):	42.8%

与由中间体氟化四丁基磷溶液制备储备溶液 1 类似, 加入 1 当量的 HF, 实施
 例 1b) 和 1c) 中得到的氟化季磷转化为相应的氟化氢, 并且可以以实施例 3 中所
 15 述的方式用于 HDI 的三聚 (试验 3—14 和 3—15)。

实施例 2—对比例

用二氟化氢季铵催化剂 1 进行 HDI 三聚 (DE—A19, 611, 849 或序号为
 08/822,072 的共同待审美国申请)。

根据 J.Org.Chem.1989,54,4827-4829, 在甲醇中用 FK, 由季铵氯化物 336 (Fluka
 20 AG 制造的氯化季铵 $\text{R}_3(\text{Me})\text{N}^+\text{Cl}^-$, $\text{R}=\text{C}_8-\text{C}_{10}$ 烷基, C_8 是主要的, 该产品含有异丙醇) 通过阴离子交换制备该催化剂, 然后加入 HF, 使其转化为 $\text{R}_3(\text{Me})\text{N}^+(\text{HF}_2)^-$ 形式, 如实施例 1 所述 (溶液的 F^- 含量: 2.05%, 不是 HF_2^- 的总氟)。

在 J.Therm Anal. 1983, 27,215-228 所描述的 V4A 反应器中, 首先在真空 (0.1
 毫巴) 和 60°C 下搅拌约 1 小时, 搅拌速度为 1200 分钟⁻¹, 使 320g (1.9 摩尔) HDI
 25 释放出所溶解的气体。通入氮气, 然后加入 26ppm (基于氟离子 (分子量 19) 和

所用的HDI)的催化剂1(图1中第1次加入催化剂)。5分钟后和再过5分钟后,分别加入相当于6或3ppm F⁻量的催化剂(图1中第2次和第3次加入催化剂)。总共15分钟后,加入150mg 磷酸二丁酯终止反应,并分析反应混合物。三聚混合物中亚氨基氧杂二噻二酮的比例是9.5摩尔%。在140℃/0.2毫巴下,用短路蒸发器型的实验室薄层蒸发器进行薄层蒸馏后得到的三聚物树脂具有同样低的亚氨基氧杂二噻二酮含量,并且具有比较高的浊度(10.2TE(F))。

试图再产生那些结果,导致了变化的、大部分类似的不能令人满意的结果。

实施例3—根据本发明用多氟化磷进行催化

在热动力反应器中,把实施例1a所述的储备溶液1用于HDI的三聚(表1中的实施例3—1;也见图2)。R_{NCO}约为20%;加入摩尔量与F⁻消耗量相当的磷酸二丁基酯终止反应。在第1/第2/第3次加入催化剂时反应所需要的F⁻量示于图2,即基于HDI和氟离子F⁻重量(分子量19,不是总的氟)的40/20/11ppm F⁻。

表1所示的其它实施例用储备溶液2(试验3—0),也可以加入醇(试验3—2至3—10)、HF或氟化四丁基磷溶液作为HDI三聚的催化剂。每一种情况下,首先在带有内部温度计、搅拌器、回流冷凝器、气体导入管和用于催化剂溶液的计量设备的250ml四颈烧瓶中,在60℃和约0.1毫巴的压力下经1小时,使200g(1.19摩尔)HDI释放出溶解在二异氰酸酯混合物中的气体。然后通入氮气,在内部温度为60℃并有微弱氮气流通过条件下,分批加入催化剂,从而进行三聚。每种情况下,R_{NCO}约为20%;加入摩尔量与F⁻消耗量(不是总氟)相当的磷酸二丁基酯终止反应。反应所需要的F⁻量是所用HDI和氟离子F⁻(分子量19,不是总的氟)重量的10—30 ppm F⁻。即使使用高浓度的储备溶液2,反应过程中也观察不到有固体形成。产品的亚氨基氧杂二噻二酮含量列于表1。

表1

多氟化磷催化HDI三聚的结果

实施例 序号	醇*	Bu ₄ P ⁺ F ⁻ 或 R ₄ P ⁺ F ⁻ - 浓度 (%) (约)	催化剂中的 F - : HF (摩尔)	树脂的浊度 (TE (F))	三聚物混合物中亚氨基氧杂 二嗪二酮的比例 (摩尔%)
3-0	甲醇/异丙醇	80	1: 1	0.8	51
3-1	甲醇/异丙醇	70	1: 1	0.4	48
3-2	甲醇	50	1: 1	0.5	45
3-3	甲醇	40	1: 1	1.4	42
3-4	甲醇	40	1: 0.5	0.8	43
3-5	异丙醇	50	1: 1	0.5	47
3-6	异丙醇	40	1: 1	0.4	42
3-7	异丙醇	30	1: 1	0.6	41
3-8	异丙醇	20	1: 1	0.9	35
3-9	正丁醇	50	1: 1	0.5	44
3-10	正丁醇	30	1: 0.5	0.5	38
3-11	甲醇/异丙醇	62	1: 5	0.5	53
3-12	甲醇/异丙醇	50	1: 10	0.4	59
3-13	甲醇/异丙醇	37	1: 20	0.6	64
3-14	甲醇/异丙醇	约 83% Bu ₃ (C ₁₄ H ₂₉)P ⁺ (HF ₂) ⁻	1: 1	0.6	43
3-15	甲醇	约 57%Ph ₃ BuP ⁺ (HF ₂) ⁻	1: 1	0.5	44

*在实施例3-2至3-10中，只列出进一步稀释多氟化物储备溶液2而加入的醇（更进一步的解释见实施例3的正文）

5

实施例4—本发明HDI/IPDI混合三聚

在带有内部温度计、搅拌器、回流冷凝器、气体导入管和用于催化剂溶液的计量设备的250ml四颈烧瓶中，首先在室温和约0.1毫巴的压力下经1小时，使

- 100g (0.59 摩尔) HDI 和 100g (0.45 摩尔) 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的混合物释放出溶解在二异氰酸酯混合物中的气体。然后在微弱氮气流通过条件下, 把该混合物加热至内部温度为 60℃。然后在该温度下, 在约 20 分钟内, 分批滴加总量相当于 87ppm F⁻ 的储备溶液 1, 使内部温度不超过 70℃。进行三聚, 直至
- 5 混合物的 NCO 含量为 34.0%。加入 150mg 磷酸二正丁基酯终止反应, 在 70℃ 下再继续搅拌 1 小时。然后, 在 0.15 毫巴和 180℃ 加热介质温度下, 在短路蒸发器中, 通过薄层蒸馏分离出未反应的单体二异氰酸酯。得到透明 (浊度=0.9TE (F)) 和实质上无色的树脂 (66g, 相应的产率为 33%), 该树脂纯净状态下的粘度为 23800mPa.s, NCO 含量是 20.2% 和残余单体含量是 0.03% HDI 和 0.11% IPDI。亚
- 10 氨基氧杂二嗪二酮与异氰脲酸酯的摩尔比是 45: 55。

实施例 5—本发明 H₆-XDI 的三聚

- 按照实施例 4 所述, 首先预处理 100g (0.51 摩尔) 1, 3-双 (异氰酸根合甲基) 环己烷 (H₆-XDI, Aldrich), 然后在 58—60℃ 下, 在 3 小时内分批加入储备溶液 1 (总共 42ppm F⁻), 从而进行三聚, 直至 NCO 含量为 36.4%。加入 100mg
- 15 磷酸二正辛基酯终止反应, 在 60℃ 下再搅拌 1 小时。然后, 在 0.15 毫巴和 150℃ 加热介质温度下, 在短路蒸发器中, 通过薄层蒸馏分离出未反应的 1, 3-双 (异氰酸根合甲基) 环己烷。得到透明和实质上无色的树脂 (34g, 相应的产率为 34%), 该树脂 NCO 含量是 19.7%, 并且其纯净状态在室温 (20—25℃) 下刚好可以流动。在乙酸正丁酯中的 80% 溶液的粘度为 1570mPa.s, NCO 含量是 15.8%。
- 20 残余单体含量是 0.03% 1, 3-双 (异氰酸根合甲基) 环己烷 (H₆-XDI)。三聚物混合物中亚氨基氧杂二嗪二酮含量是 52%。

尽管前面为了说明, 详细描述了本发明, 但是应该理解, 如此详细只是为此目的, 在不违反本发明精神和不超出本发明范围的情况下, 除了权利要求所限定的之外, 本领域的技术人员可以进行改变。

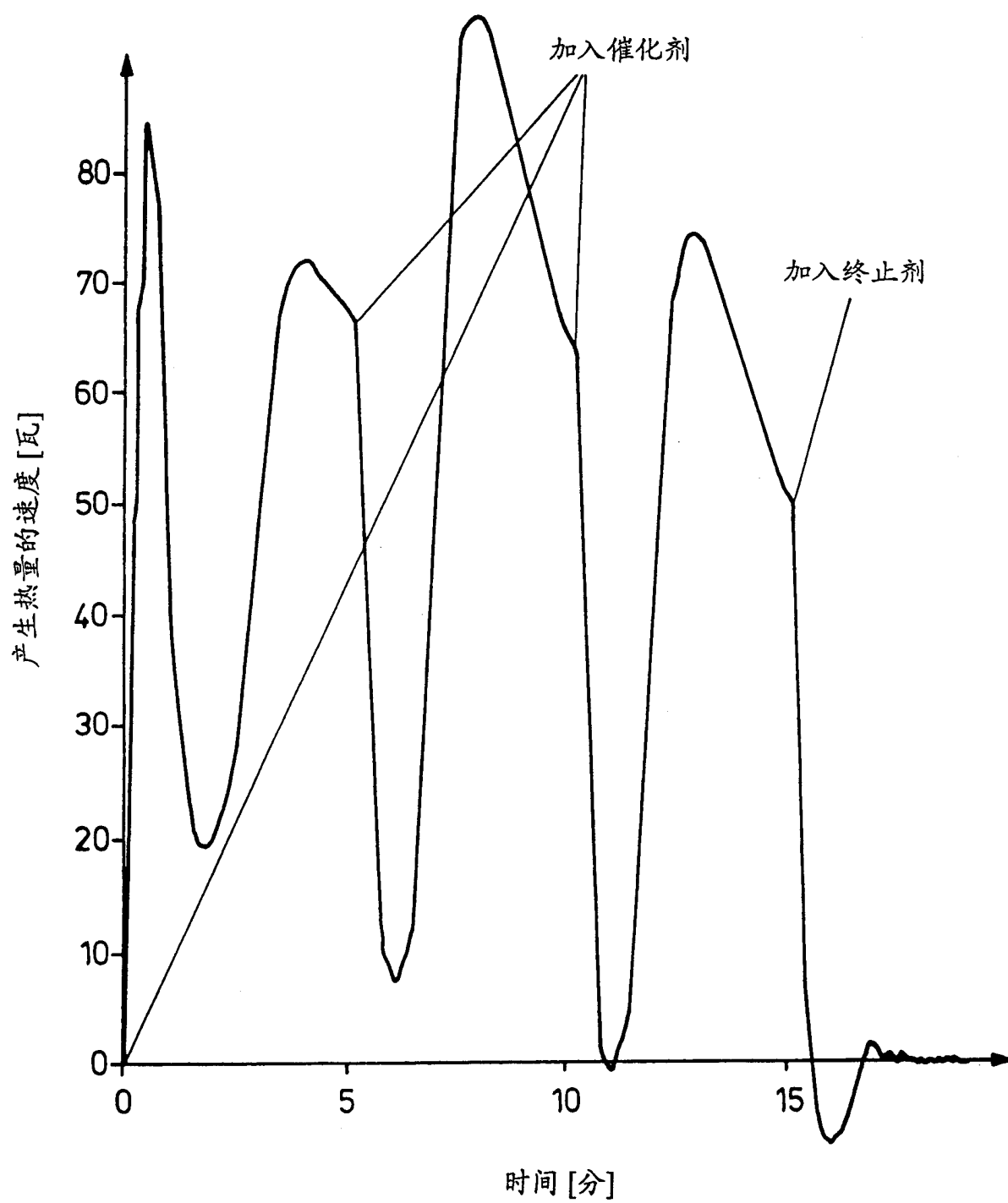


图 1

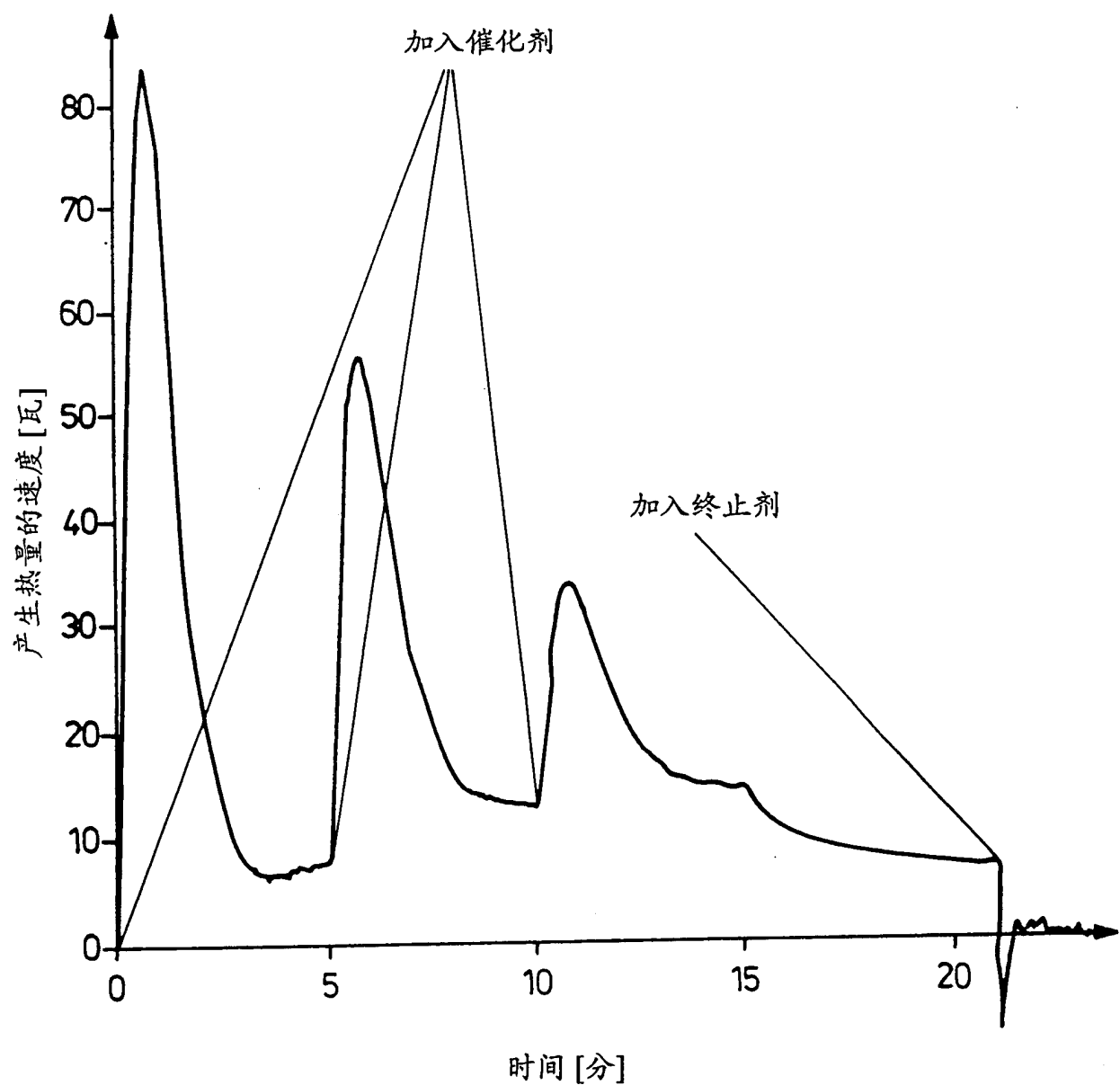


图 2