

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07C263/16

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01115821.2

[43]公开日 2001年12月19日

[11]公开号 CN 1326927A

[22]申请日 2001.5.8 [21]申请号 01115821.2  
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号  
[72]发明人 丁永涛 殷敬华 辛志荣 崔孟忠

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司  
代理人 汪惠民

权利要求书2页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 含 $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯的合成方法

[57]摘要

本发明属于含 $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯的合成方法。采用异氰酸酯组分A、活性氢组分B、催化剂组分C、稳定剂组分D、溶剂组分E和封闭剂组分F合成了含 $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯双官能团化合物。该类异氰酸酯化合物可以作为聚乙烯、聚丙烯、合成的一系列含有 $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯,其结构中含有的封闭型异氰酸酯官能团在室温下没有反应活性,贮存稳定;受热后解封闭,释放出游离的异氰酸酯基,并具有高的反应活性。

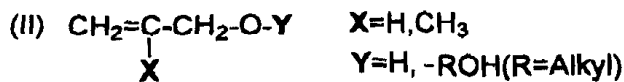
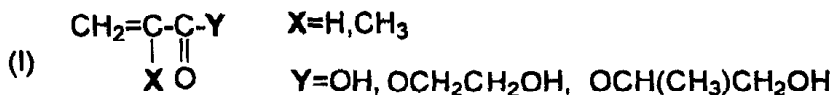
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一种含  $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯的合成方法, 其特征在于选用甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯(MDI)、1, 6-己二异氰酸酯(HDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、萘-1, 5-二异氰酸酯(NDI)、甲基环己基二异氰酸酯(HTDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)中的一种作为异氰酸酯组分 A;

选用结构为(I)或(II)



的化合物中的一种作为活性氢组分 B;

选用乙醇胺、辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡中的一种或几种作为催化剂组分 C;

选用冰醋酸、对苯二酚、2, 6-二叔丁基对甲酚中的一种或几种作为稳定剂组分 D;

选用甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮、环己酮、乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二甲基甲酰胺中的一种或几种作为溶剂组分 E;

选用苯酚、己内酰胺、丙二酸二乙酯、丙酮肟、丁酮肟、叔丁醇

中的一种作为封闭剂组分 F;

组分 A、B、C、D、E、F 的比例(以摩尔计)为 A:B:C:D:E:F=0.95~1.05:0.95~1.05: $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$ : $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$ :0~10:0.95~1.05。

工艺过程如下:

1) 组分 A、B、C、D、E 混合反应, 温度控制在 0~100°C, 反应 1~3 小时, 得到含有  $\alpha$ -烯键及游离的异氰酸酯基的双官能团化合物;

3) 产物与组分 F 混合反应, 温度控制在 80~120°C, 反应 1~3 小时, 得到含有  $\alpha$ -烯键及封闭的异氰酸酯基的双官能团化合物;

所得产物热解封闭的温度为 135~160°C, 25°C 贮存期为六个月到九个月。

## 说 明 书

---

### 含 $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯的合成方法

本发明属于含  $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯的合成方法。

对通用高分子材料(聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯类聚合物、聚氯乙烯等)实施功能化和高性能化,通常采用含有酸酐、环氧基、羧基、羟基、氨基等基团的小分子化合物作为官能化单体,以反应挤出的方法将以上各类单体接枝到聚合物分子链上。上述各类单体中,有的其双键的反应活性较低,难以得到高接枝率的官能化产物;有的其官能团的反应活性较低,难以得到具有高反应活性的接枝共聚物。某些带有异氰酸酯的小分子烯类化合物具有较高的接枝反应活性,含有的异氰酸酯官能团则具有很高的化学反应性,可以解决上述问题。美国专利 US 4,006,270 公开了美国马里兰州 Silver Spring Co. 的 Morgan 等合成的一类含  $\alpha$ -烯键及游离异氰酸酯基的双官能团化合物,与苯乙烯-烯丙醇共聚物反应制得含有多个  $\alpha$ -烯键的固体复合物,与液态多元醇组成光固化涂料。其合成的含  $\alpha$ -烯键的异氰酸酯化合物中游离的异氰酸酯基具有很高的化学反应性,导致它们的稳定性差和贮存期短,给工业应用造成很大困难,因此,对异氰酸酯进行封闭稳定化,将大大提高其工业应用的可能性。

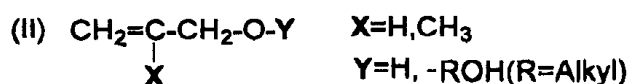
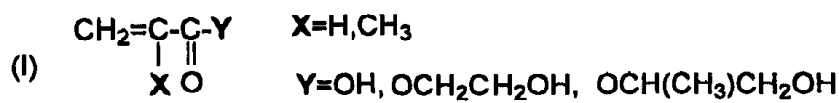
本发明的目的是提供一类含  $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯的合成方法,采用异氰酸酯组分 A、活性氢组分 B、催化剂组分 C、稳定剂组

分 D、溶剂组分 E 和封闭剂组分 F 合成了含  $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯双官能团化合物。

本发明合成的一系列含有  $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯，其结构中含有的  $\alpha$ -烯键使该类化合物可以发生自由基引发的均聚合、或相互间发生的共聚合反应。该类异氰酸酯化合物可以作为聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物反应挤出接枝的共聚单体，赋予上述各种聚合物以极性和反应性。官能化单体及官能化产物在室温下具有很高的贮存稳定性，在较高的温度如通常的聚合物的加工温度 190~250℃，官能化产物可以迅速解封闭，释放出游离的异氰酸酯基团，迅速和参与加工的聚合物中含活泼氢的基团结合，完成反应加工过程。

本发明选用甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、甲基环己基二异氰酸酯(HTDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)中的一种作为异氰酸酯组分 A;

选用结构为(I)或(II)



的化合物中的一种作为活性氢组分 B;

选用乙醇胺、辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡中的一种或几种作为  
催化剂组分 C;

选用冰醋酸、对苯二酚、2,6-二叔丁基对甲酚中的一种或几种作  
为稳定剂组分 D;

选用甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮、环己酮、乙醚、  
四氢呋喃、二氧六环、二甲基甲酰胺中的一种或几种作为溶剂组分 E;

选用苯酚、己内酰胺、丙二酸二乙酯、丙酮肟、丁酮肟、叔丁醇  
中的一种作为封闭剂组分 F;

组分 A、B、C、D、E、F 的比例(以摩尔计)为 A:B:C:D:E:F=0.95~  
1.05:0.95~1.05:10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup>:10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup>:0~10:0.95~1.05。

工艺过程如下:

1) 组分 A、B、C、D、E 混合反应, 温度控制在 0~100℃, 反应  
1~3 小时, 得到含有 α-烯键及游离的异氰酸酯基的双官能团化合物;

2) 产物与组分 F 混合反应, 温度控制在 80~120℃, 反应 1~  
3 小时, 得到含有 α-烯键及封闭的异氰酸酯基的双官能团化合物;

所得产物热解封闭的温度为 135~160℃, 25℃贮存期为六个月到九个月。

本发明合成的一系列含有  $\alpha$ -烯键的封闭型异氰酸酯, 其结构中含有的封闭型异氰酸酯官能团在室温下没有反应活性, 贮存稳定; 受热后解封闭, 释放出游离的异氰酸酯基, 并具有高的反应活性。

本发明提供的实例如下:

实例 1: 3-(苯酚封闭异氰酸酯基)-4-甲基氨基甲酸(甲基丙烯酸羟-2-甲基乙基)酯的合成

在 5L 装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗以及氮气导管的四口圆底烧瓶中加入甲基丙烯酸羟丙酯 1440g (10mol), 对苯二酚 1.1g (0.01mol), 冰醋酸 6.0g(0.1mol), 开动搅拌器, 在氮气保护下匀速滴加 1740g(10mol) 2,4-甲苯二异氰酸酯 TDI-100, 于 100℃下反应 1.5 小时, 再加入苯酚 987g(10.5mol)于 100℃继续反应 2 小时后停止反应。趁热倒出产物, 密封在干燥的容器中, 避光保存, 热解封闭的温度为 145℃, 所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。

实例 2: 3-(丁酮肟封闭异氰酸酯)甲基氨基甲酸(甲基丙烯酸羟乙基)酯的合成

在 1L 带有控温装置的四口圆底烧瓶中, 加入 348g(2mol) 甲苯二异氰酸酯 TDI-80, 在干燥的氮气保护下缓慢滴加 247g(1.9mol) 甲基丙烯酸羟乙酯, 温度控制在 50℃, 滴加完毕后继续反应 2 小时, 然后升

温至 100℃，加入 182.7g(2.1mol)丁酮肟，继续搅拌反应 1 小即可，产物置于密闭容器避光贮存，热解封闭的温度为 135℃，所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。

### 实例 3： 3-(苯酚封闭异氰酸酯基) 甲苯基氨基甲酸(2-甲基-2-丙烯基)酯的合成

反应装置同实例 1。将 348g(2mol) 甲苯二异氰酸酯 TDI-65 加入 1L 反应瓶，以 148g(2mol) 乙醚稀释后用冰块将反应瓶内的温度维持在~0℃，在氮气流中缓慢滴加 144g(2mol) 2-甲基-2-丙烯醇，约 1 小时内滴完。然后将反应混合物的温度维持在 25℃，保温搅拌反应 2 小时后，加入 188g(2.0mol) 苯酚于 100℃继续反应 2 小时即可，产物置于密闭容器避光贮存，热解封闭的温度为 145℃，所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。

### 实例 4： 3-(丙酮肟封闭异氰酸酯基亚甲基)-3,5,5-三甲基氨基甲酸(三羟甲基丙烷二烯丙基醚)酯的合成

在 2L 装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗以及氮气导管的四口圆底烧瓶中加入 444.6g(2mol) 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)，在氮气保护下缓慢滴加 448g(2mol) 三羟甲基丙烷二烯丙基醚、0.15g( $2.4 \times 10^{-4}$  mol) 二月桂酸二丁基锡以及 0.05g( $3.4 \times 10^{-4}$  mol) 乙醇胺的混合物，控制滴加速度使反应体系温度维持在 70℃，滴加完毕后在 70℃再反应 1 小时，然后加入 146g(2mol) 丙酮肟，升温至 80℃，继续搅拌反应 1 小时即可，产物置于干燥的密闭容器贮存，热



解封闭的温度为 135℃，所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。

实例 5：3-( $\epsilon$ -己内酰胺封闭异氰酸酯基亚甲基)-3,5,5-三甲基氨基甲酸(甲基丙烯酰氧-2-甲基乙基)酯的合成

在 2L 装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗以及氮气导管的四口圆底烧瓶中加入 666.9g(3mol) 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)，在氮气保护下缓慢滴加 432g(3mol) 甲基丙烯酸羟丙酯、70mg( $3.2 \times 10^{-4}$ mol) 2,6-二叔丁基对甲酚和 0.2g( $3.2 \times 10^{-4}$  mol) 二月桂酸二丁基锡的混合物，控制滴加速度使反应体系温度维持在 80℃，滴加完毕，温度维持在 80℃再反应 1 小时，加入 339g(2mol)  $\epsilon$ -己内酰胺，升温至 120℃，继续搅拌反应 1 小时即可，产物置于干燥的密闭容器贮存，热解封闭的温度为 160℃，所得产物于 25℃贮存九个月无明显变化。

实例 6：4-(苯酚封闭异氰酸酯基苄基)苯氨基甲酸(丙烯酰氧-2-甲基乙基)酯的合成

在 2L 装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗以及氮气导管的四口圆底烧瓶中加入二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI) 262.8g(1.05mol)，醋酸丁酯 580g(5mol)，二甲苯 530g(5mol) 开动搅拌器，在氮气保护下匀速滴加丙烯酸羟丙酯 130g (1.0mol)，对苯二酚 0.11g(0.001mol)，冰醋酸 0.6g(0.01mol)，于 100℃下反应 1.5h，再加入苯酚 98.7g(1.05mol) 于 100℃继续反应 2 小时后停止反应。趁热倒出产物，密封在干燥的容器中，避光保存，热解封闭的温度

为 145℃，所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。

**实例 7： 6-(丁酮肟封闭异氰酸酯基)己基氨基甲酸(丙烯酰氧乙基)酯的合成**

在 1L 带有控温装置的四口圆底烧瓶中，加入 353g(2.1mol) 1,6-己二异氰酸酯(HDI)，在干燥的氮气保护下缓慢滴加 247g(1.9mol) 丙烯酸羟乙酯，温度控制在 50℃，滴加完毕后继续反应 2 小时，然后升温至 100℃，加入 182.7g(2.1mol) 丁酮肟，继续搅拌反应 1 小时即可，产物置于密闭容器避光贮存，热解封闭的温度为 135℃，所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。

**实例 8： 3-(苯酚封闭异氰酸酯基亚甲基)苯亚甲基氨基甲酸(2-甲基-2-丙烯基)酯的合成**

在 2L 反应瓶中加入 376g(2mol) 苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、184g(2mol) 甲苯和 176g(2mol) 二氧六环，反应瓶内的温度维持在 45℃，在氮气流中缓慢滴加 144g(2mol) 2-甲基-2-丙烯醇，1 小时滴完。然后将反应混合物的温度维持在 65℃，保温搅拌反应 2 小时后，加入 188g(2.0mol) 苯酚于 100℃继续反应 2 小时即可，产物置于密闭容器避光贮存，热解封闭的温度为 145℃，所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。

**实例 9： 5-(丙酮肟封闭异氰酸酯基)萘氨基甲酸(三羟甲基丙烷二烯丙基醚)酯的合成**

在 2L 装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗以及氮

气导管的四口圆底烧瓶中加入 420g(2mol) 萘-1,5-二异氰酸酯 (NDI), 环己酮 490g(5mol)、二甲基甲酰胺 365g(5mol) 在氮气保护下缓慢滴加 448g(2mol) 三羟甲基丙烷二烯丙酯、0.15g( $2.4 \times 10^{-4}$  mol) 二月桂酸二丁基锡以及 0.05g( $3.4 \times 10^{-4}$  mol) 乙醇胺的混合物, 控制滴加速度使反应体系温度维持在 70°C, 滴加完毕, 温度维持在 70°C 再反应 1 小时, 加入 146g(2mol) 丙酮肟, 升温至 80°C, 继续搅拌反应 1 小时即可, 产物置于干燥的密闭容器贮存, 热解封闭的温度为 135°C, 所得产物于 25°C 贮存六个月无明显变化。

实例 10: 3-(丙二酸二乙酯封闭异氰酸酯基) 甲基环己基氨基甲酸(丙烯酰氧-2-甲基乙基) 酯的合成

在 2L 装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗以及氮气导管的四口圆底烧瓶中加入 540g(3mol) 甲基环己基二异氰酸酯 (HTDI), 在氮气保护下缓慢滴加 390g(3mol) 丙烯酸羟丙酯、70mg( $3.2 \times 10^{-4}$  mol) 2,6-二叔丁基对甲酚和 0.2g( $3.2 \times 10^{-4}$  mol) 二月桂酸二丁基锡的混合物, 控制滴加速度使反应体系温度维持在 80°C, 滴加完毕, 温度维持在 80°C 再反应 1 小时, 加入 320g(2mol) 丙二酸二乙酯, 降温至 60°C, 继续搅拌反应 3 小时即可, 产物置于干燥的密闭容器贮存, 热解封闭的温度为 140°C, 所得产物于 25°C 贮存六个月无明显变化。

实例 11: 4-(叔丁醇封闭异氰酸酯基) 环己亚甲基环己氨基甲酸(2-丙稀基) 酯的合成

在 2L 装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗以及氮气导管的四口圆底烧瓶中加入 444.6g (2mol) 二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)、丙酮 116g (2mol)、醋酸乙酯 86g (1mol)，在氮气保护慢滴加 116g (2mol) 烯丙醇、0.15g ( $2.4 \times 10^{-4}$  mol) 二月桂酸二丁基锡以及 0.05g ( $3.4 \times 10^{-4}$  mol) 乙醇胺的混合物，控制滴加速度使反应体系温度维持在 70℃，滴加完毕，温度维持在 70℃再反应 1 小时，降温至 45℃，加入 148g (2mol) 叔丁醇，继续搅拌反应 1 小时即可，产物置于干燥的密闭容器贮存，热解封闭的温度为 135℃，所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。

实例 12：3-(丙二酸二乙酯封闭异氰酸酯基二甲基)甲苯(二甲基)亚甲基氨基甲酸(丙烯酰氧乙基)酯的合成

在 1L 带有控温装置的四口圆底烧瓶中，加入 489g (2mol) 四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)、144g (2mol) 四氢呋喃，在干燥的氮气保护下缓慢滴加 219g (1.9mol) 丙烯酸羟乙酯，温度控制在 50℃，滴加完毕后继续反应 2 小时，然后升温至 60℃，加入 320g (2mol) 丙二酸二乙酯，继续搅拌反应 3 小时即可，产物置于密闭容器避光贮存，热解封闭的温度为 135℃，所得产物于 25℃贮存六个月无明显变化。