



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94107639.3

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996年1月3日

C07D251/28

[22]申请日 94.6.30
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号
[72]发明人 徐俊 杨慧丽 张利华 刘长海

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

C08K 5/42

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含碳-碳不饱和键均三嗪基阻燃型单体的合成

[57]摘要

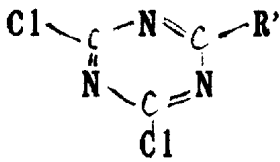
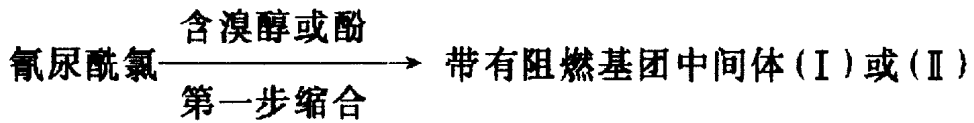
本发明是关于含有碳-碳不饱和双键均三嗪基阻燃型单体的合成方法。

本发明以氰尿酸氯为原料，通过与含卤素的醇或酚反应，引入阻燃基团，选用溴的醇或酚作为阻燃基团来源，第一步缩合反应合成带有阻燃基团的中间体，第二步将中间体再与不饱和醇进行缩合，引入碳-碳双键，生成具有二官能团和四官能团单体。

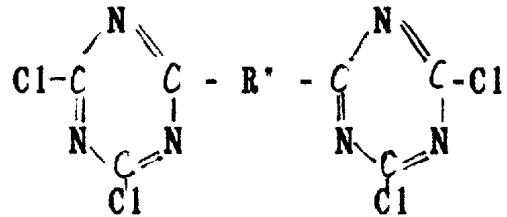
权 利 要 求 书

1. 一种含碳-碳不饱和键均三嗪类阻燃型单体的合成方法，其特征是以氰尿酸氯为原料，通过与含卤素的醇或酚反应，引入阻燃基团，这些醇或酚可以是2,3-二溴丙醇，2,4,6-三溴苯酚，五溴苯酚，四溴双酚A，具体合成步骤如下：

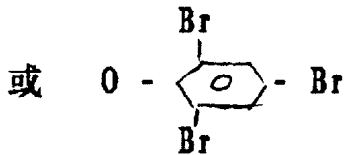
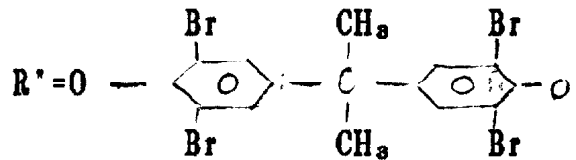
第一步缩合反应合成出带有阻燃基团的中间体(I)或者(II)：



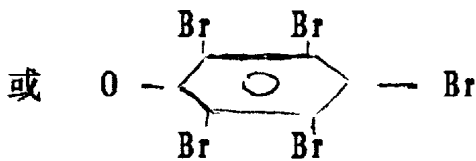
(I)



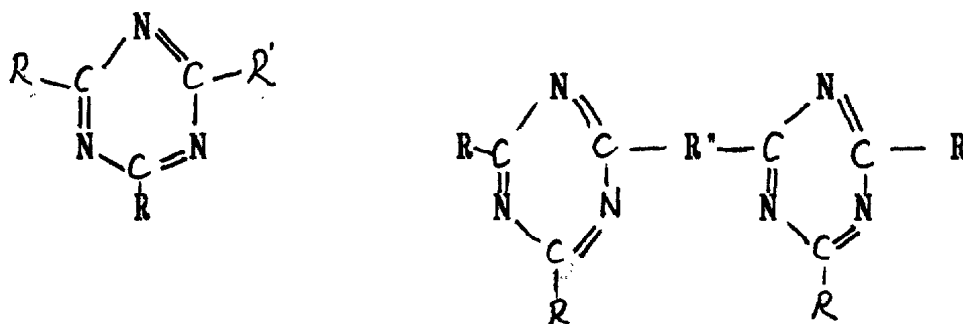
(II)



或其它含溴的二元醇



(I) 或 (II) 再与不饱和醇进行第二步缩合反应, 引入碳-碳双键, 生成具有二官能团的单体 (I') 或四官能团单体 (II'), 不饱和醇采用丙烯醇, (I') 或 (II') 有如下结构:



其中 $R=OCH_2CH=CH_2$

溶剂选择丙酮、乙腈、苯、甲苯、二氧六环中的任一种或两种以上混合溶剂, 搅拌, 平衡后加入含溴的醇或酚, 保证每分子氰尿酸氯发生一次缩合反应, 对一元醇或酚控制其与氰尿酸氯摩尔比为1:1, 对二元醇或酚控制其与氰尿酸氯摩尔比为1:2, 以确保每分子氰尿酸氯均发生一次缩合反应, 反应温度50-90℃, 当氰尿酸氯完全参与反应后, 加过量丙烯醇进行第二次缩后, 此时温度控制在0-60℃, 反应完毕后, 用碱中和反应生成的氯化氢, 除去溶剂, 产物经水洗, 干燥得到产品。

说 明 书

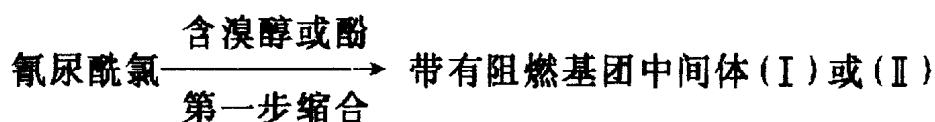
含碳-碳不饱和键均三嗪类阻燃型单体的合成

本发明是关于含有碳-碳不饱和双键均三嗪基阻燃型单体的合成方法。

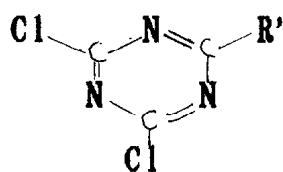
含有碳-碳不饱和双键的多官能单体可用于体型聚合物的制备，用作聚合物辐射交联和化学交联的强化交联剂。目前普通使用的多官能团单体如：US2, 510, 564介绍的2, 4, 6-三烯丙氧基-S-均三嗪(2, 4, 6-triallyloxy-S-triazine, TAC)和US2, 537, 816介绍的部分胺解的二烯丙氧基均三嗪。这些单体的相对分子量较小，具有较高的强化交联效率，其存在的问题是熔点较低，挥发性大，和聚合物相容性差，易迁移渗出，应用在一些需高温加工的聚合物中使得加工环境恶化，甚至还会在材料内部形成气泡，影响材料的性能，大多数聚合物易燃的，赋予材料的阻燃性能，是不少工作的努力方向，尽管作卤阻燃剂如水合氧化铝、氢氧化镁等无机物质应用相当广泛，但是由于其低的分解温度(240-320℃)使得其在需高温加工的聚合物中应用受到限制，同时大量添加此类物质使得加工困难，添加型含卤阻燃剂大多是一些有机小分子，这些小分子易迁移，渗出，喷霜，不耐高温有溶剂抽提，使得材料阻燃性能逐渐降低乃至丧失，且污染环境，反应型阻燃剂是通过化学反应后用化学键同基体连接在一起，不会迁移，渗出，耐高温和溶剂抽提，可赋予材料持久的阻燃性能。然而象诸如聚烯烃；尼龙等塑料，没有合适的反应型阻燃剂，限制了材料性能的设计及使用范围，而目前使用的多官能团单体均没有考虑阻燃性基团的引入，不具有阻燃功能。

本发明的目的是针对目前使用的多官能团单体普遍存在的问题，提供一类工艺性好，抗迁移渗出的多官能团单体，同时在单体中引入阻燃基团，使之又具有阻燃功能。

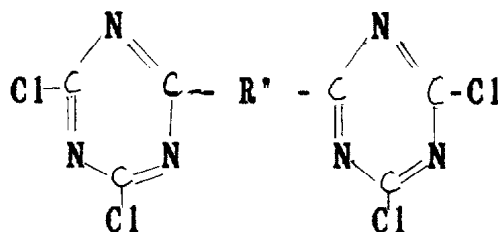
本发明以氰尿酸氯为原料，通过与含卤素的醇或酚反应，引入阻燃基团，卤素中由于溴的阻燃效果最好，因而选用含溴的醇或酚作为阻燃基团的来源，这些醇或酚可以是2,3-二溴丙醇，2,4,6-三溴苯酚，五溴苯酚，四溴双酚A或其他含溴二元醇等。第一步缩合反应是合成出带有阻燃基团的中间体(I)或者(II)。



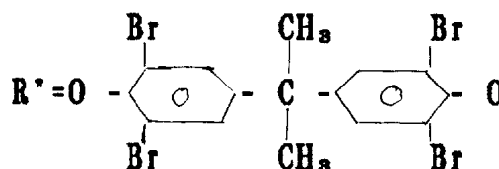
(I)或(II)具有如下结构:

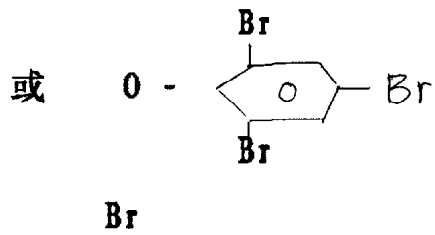


(I)

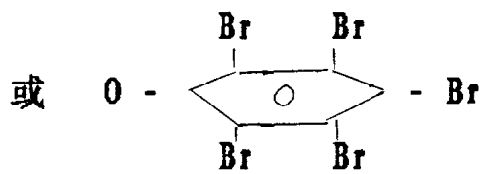


(II)

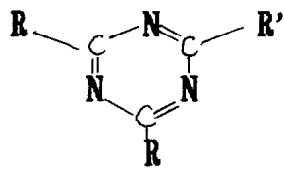




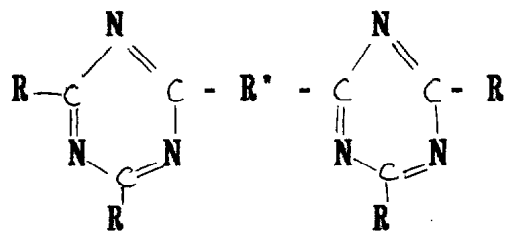
或其它含溴的二元醇



(I) 或 (II) 再与不饱和醇进行第二步缩合反应, 引入碳-碳双键, 生成具有二官能团的单体 (I') 或四官能团单体 (II'), 不饱和醇一般采用丙烯醇 (I') 或 (II') 有如下结构:



R' 同 (I) 中 R'



R' 同 (II) R'

这样单体中即含有阻燃基团, 又含有多个碳-碳双键, 既能参与由辐射或过氧化物引发的交联反应, 起多官能团单体功能, 同时单体中阻燃基团可以赋予材料的阻燃性能, 更为有利的是单体参

与交联反应的同时，被用化学键“锚”接在聚合物分子链上，阻止了其迁移，析出行为，同时抗溶剂萃取，可赋予材料永久的阻燃性。

本发明的合成方法是：在反应器中加入氰尿酸氯和适量溶剂，溶剂可以是丙酮、乙腈、苯、甲苯、二氧六环等中的任一种或两种以上混合溶剂，开动搅拌达到溶解平衡后加入一定量含溴的醇或酚，保证每分子氰尿酸氯均发生一次缩合反应，这样对于一元醇或酚，控制其与氰尿酸氯摩尔比为1:1，对于二元酚或醇，控制其与氰尿酸氯摩尔比为1:2，以确保每分子氰尿酸氯均发生一次缩合反应，控制反应温度0~100℃之间，最好在50~90℃之间，用气相色谱检测氰尿酸氯完全参与反应后，加入稍过量的丙烯醇进行第二次缩合，此时温度应降低，最好在0~60℃之间，反应完毕后，用碱来中和反应生成的氯化氢，除去溶剂，产物经水洗干燥即得产品单体。

本发明提供的实施例如下：

实施例1：

在反应器中加入氰尿酸氯1mol和溶剂苯，充分搅拌溶解，然后加入1mol 2,3-二溴丙醇，控制反应温度 $60^{\circ}\text{C} \pm 10$ ，反应2hr，用气相色谱检测氰尿酸氯完全反应后，（也可检测2,3-二溴丙醇是否完全反应来判断第一步缩合反应是否完全）。加入170毫升丙烯醇，控制反应温度 10°C 左右反应2小时，反应完毕后，用氢氧化钠中和反应生成的氯化氢，除去溶剂，将产物水洗干燥，即得单体2,4-二烯丙氧基-6-(2,3-二溴丙氧基)一均三嗪。

实施例2:

在反应器内加入1mol氰尿酸氯以及适量丙酮溶剂溶解，加入1mol 2, 4, 6 — 三溴苯酚，搅拌，控制温度在 $60^{\circ}\text{C} \pm 10$ ，反应4小时左右，用气相色谱检测第一步缩合完全反应后，加入170 毫升丙烯醇进行第二步缩合。控制反应温度 40°C 左右，反应2小时，反应完毕后，经氢氧化钾中和、水洗、除溶剂、干燥，得单体2, 4-二烯丙氧基-6-(2, 4, 6-三溴苯氧基)均三嗪。

实施例3:

在与实施例2同样的反应器中加入1mol氰尿酸氯和500毫升二氧六环使其充分溶解，待溶解完全后，加入1mol的五溴苯酚，用气相色谱检测第一步缩合反应完全，然后加入170 毫升丙烯醇进行第二步缩合，控温 40°C 左右，6小时，待反应完毕后，用氢氧化钠中和生成的氯化氢，除去溶剂，水洗干燥即得2, 4-二烯丙氧基-6-(五溴苯氧基)均三嗪。

实施例4:

在与实施例2同样的反应系统中加入1mol 氰尿酸氯和适量溶剂甲苯，使其溶解，然后滴入0.5mol四溴双酚A的溶液，控温在 $70^{\circ}\text{C} \pm 10$ ，4小时，用气相色谱检测第一步缩合完全反应后，于 50°C 左右加入170毫升丙烯醇，控制反应时间4小时，待反应完毕后，即可用碳酸钠中和生成的氯化氢，除去溶剂，水洗，干燥，可得到双(2, 4-二烯丙氧基-均三嗪-6-氧基) 4, 4'-二, (2, 6- 二溴苯基) 异丙叉。