



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107250190 B

(45) 授权公告日 2021.03.26

(21) 申请号 201680011935.7

(22) 申请日 2016.02.25

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107250190 A

(43) 申请公布日 2017.10.13

(30) 优先权数据  
15156661.9 2015.02.26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.08.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/054010 2016.02.25

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/135256 DE 2016.09.01

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司  
地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 H-D.阿恩茨 S.韦斯霍芬  
E.费尔斯克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 刘维升 万雪松

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C07C 267/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101524650 A, 2009.09.09

WO 2006040912 A1, 2006.04.20

WO 2014044743 A1, 2014.03.27

WO 2014044743 A1, 2014.03.27

US 2006128928 A1, 2006.06.15

US 3970680 A, 1976.07.20

JP H06345707 A, 1994.12.20

CN 101356154 A, 2009.01.28

TW 200633961 A, 2006.10.01

EP 1612229 A1, 2006.01.04

CN 1829685 A, 2006.09.06

BE 840307 A, 1976.10.01

CN 1526751 A, 2004.09.08

CN 102985456 A, 2013.03.20

CN 1273980 A, 2000.11.22

US 2002052466 A1, 2002.05.02

审查员 徐欢欢

(51) Int. Cl.  
C08G 18/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称  
制备具有改进的储存稳定性的包含聚碳二  
亚胺的组合物的方法

氯含量≤10 ppm。

(57) 摘要

本发明涉及制备包含聚碳二亚胺的组合物的方法,其包括使包含芳族多异氰酸酯和碳二亚胺化催化剂的反应混合物反应的步骤,其中在所述反应之前,在≥80°C至≤150°C的温度和≥1毫巴至≤500毫巴的压力下通过通惰性气体处理所述芳族多异氰酸酯,和/或在所述反应过程中,在≥80°C至≤150°C的温度和≥1毫巴至≤500毫巴的压力下通过通惰性气体处理所述反应混合物,且其中此外,所述反应混合物中的可水解

CN 107250190 B

1. 制备包含聚碳二亚胺的组合物的方法,其包括使包含芳族多异氰酸酯和碳二亚胺化催化剂的反应混合物反应的步骤,

其特征在于

在所述反应之前,在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ 的温度和 $\geq 1$ 毫巴至 $\leq 500$ 毫巴的压力下通过通惰性气体处理所述芳族多异氰酸酯,

和/或

在所述反应过程中,在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ 的温度和 $\geq 1$ 毫巴至 $\leq 500$ 毫巴的压力下通过通惰性气体处理所述反应混合物,

其中此外,所述反应混合物中的可水解氯含量 $\leq 10$  ppm,

其中所述反应混合物中的碳二亚胺化催化剂含量为 $\geq 0.5$  ppm至 $\leq 1.5$  ppm。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述芳族多异氰酸酯是二苯基甲烷二异氰酸酯。

3. 如权利要求1或2中所述的方法,其中所述碳二亚胺化催化剂是磷杂环戊烯氧化物。

4. 如权利要求1或2中所述的方法,其中所述反应在不存在酸清除剂的情况下进行。

5. 如权利要求1或2中所述的方法,其中在所述反应混合物的反应结束后,将终止剂添加到由此获得的产物中。

6. 如权利要求5中所述的方法,其中以 $\geq 10$  ppm至 $\leq 100$  ppm的量加入三氟甲磺酸酯。

7. 如权利要求1或2中所述的方法,其中在所述反应混合物的反应结束后,不将酸清除剂添加到由此获得的产物中。

8. 如权利要求1或2中所述的方法,其中在所述反应混合物的反应结束后,将多异氰酸酯添加到由此获得的产物中。

9. 如权利要求1或2中所述的方法,其中在所述反应混合物的反应结束后,使由此获得的产物与多元醇反应。

## 制备具有改进的储存稳定性的包含聚碳二亚胺的组合物的方法

[0001] 本发明涉及制备包含聚碳二亚胺的组合物的方法,其包括使包含芳族多异氰酸酯和碳二亚胺化催化剂的反应混合物反应的步骤。

[0002] 在由芳族多异氰酸酯,特别是由4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(4,4'-MDI)催化辅助制备碳二亚胺中,该体系的反应性会发生大波动。这可至少部分归因于该体系中的可水解氯(HC)含量。通常通过调节催化剂浓度抵消这些反应性波动,其中在许多情况下使用磷杂环戊烯氧化物(Phospholinoxid)作为催化剂。尽管提高的磷杂环戊烯氧化物浓度以所需方式影响反应速率,但其造成产物稳定性显著降低。产物稳定性的降低表现为含聚碳二亚胺的组合物的粘度提高。

[0003] 过去尚未尝试降低多异氰酸酯中的可水解氯含量。US 3,516,950涉及聚异氰脲酸酯硬质泡沫的制备并关于这一点阐明使用没有过高可水解氯含量的有机多异氰酸酯是有利的。为了降低粗制多异氰酸酯的HC含量,这些可以用石灰或其它弱碱性材料处理。或者,可以将它们加热到150°C至220°C的温度,同时将惰性气体流导过该液体以助于除去氯化氢。在一个实施例中,还描述了如何在氮气流中将粗制MDI加热到180°C至190°C 20小时。据报道,在此将NCO含量从MDI的理论NCO含量的86.4%降至80.0%并且可水解氯含量从0.4%降至0.17%。

[0004] US 4,088,665涉及单异氰酸酯、二异氰酸酯和/或多异氰酸酯在其中详述的磷有机化合物存在下的部分碳二亚胺化,接着通过添加氨基甲酰氯或氨基甲酰溴终止该碳二亚胺化反应。在一个实施例中,描述了如何用4,4'-MDI填充和用氮气吹扫反应容器。在吹扫后,加热至65°C 1小时。

[0005] 关于储存稳定的碳二亚胺的制备的一般概述可见于DE 10 2004 033 849 A1。此专利申请公开了制备具有碳二亚胺基团和/或脲酮亚胺基团的有机异氰酸酯的方法,其通过使用磷杂环戊烯型催化剂使异氰酸酯基团进行部分碳二亚胺化并随后通过添加式X-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>的甲硅烷基化酸终止该碳二亚胺化反应,其中该式中的X是如通过从除氢卤酸外的具有最大3的pK<sub>a</sub>的n元酸中除去酸性氢原子而得的中性酸基,并且n是1-3的整数。除甲硅烷基化酸外,还加入非甲硅烷基化酸和/或酰基氯和/或磺酸酯。

[0006] US 2005/0282993 A1描述了制备具有碳二亚胺基团和/或脲酮亚胺基团的储存稳定的液体有机异氰酸酯的方法。在此,借助酸清除剂(Säurefänger)中和该有机异氰酸酯中的酸性杂质。随后在磷氧化物类型的催化剂存在下进行部分碳二亚胺化,接着通过添加酸终止该碳二亚胺化反应。

[0007] EP 1 971 623 B1的目的是提供制备具有碳二亚胺基团和/或脲酮亚胺基团的储存稳定的液体浅色异氰酸酯混合物的简单经济的方法。该专利文献公开了制备具有碳二亚胺基团和/或脲酮亚胺基团的有机异氰酸酯的方法,其中一种或多种具有< 100 APHA,优选< 50 APHA的哈森色值的有机异氰酸酯使用磷杂环戊烯型催化剂进行部分碳二亚胺化,随后终止该碳二亚胺化反应,其中该碳二亚胺化在甲硅烷基化酸酰胺存在下进行。

[0008] 被视为优点的是,通过在碳二亚胺化过程中存在甲硅烷基化酸酰胺,会提高反应

混合物的反应性和/或使其均匀(vereinheitlicht)。由此能够降低或保持低的所需反应时间和/或降低所需催化剂量。含有碳二亚胺基团和/或脲酮亚胺基团的异氰酸酯和由其制成的预聚物根据这一专利文献都具有良好的储存稳定性和浅颜色。还借助对比例1和2论述提高的可水解氯含量对反应性和反应时间具有何种影响。在根据该专利的实施例1和2中,实现相对于对比例2而言改进的反应性,在所用催化剂的相同浓度下在根据该专利的实施例1和2中产生较短反应时间。

[0009] EP 2 371 873 A1涉及聚碳二亚胺和聚碳二亚胺的水分散体的制备并且描述了制备包含聚碳二亚胺的组合物的方法,其包括使包含脂族或脂环族多异氰酸酯和碳二亚胺化催化剂的反应混合物反应的步骤,其特征在于在反应过程中在50 - 3000 ppm碳二亚胺化催化剂存在下,使反应混合物保持在160°C至230°C的温度下。施加真空(在实施例中为500毫巴)或引入氮气或这两个特征的组合显示为有利,因为由此除去反应气体并由此加速碳二亚胺化反应(段落[0011],实施例)。尽管指出用于芳族异氰酸酯反应的明显更温和的反应条件,但没有预料到可以通过在多异氰酸酯反应之前和/或反应过程中对其采用这种措施而改进部分碳二亚胺化的芳族多异氰酸酯的储存稳定性。

[0010] EP 1 671 988 B1尤其描述了在氮气下进行碳二亚胺化反应,本领域技术人员会理解这是指液体反应混合物上方的气体空间充满氮气,这不同于在多异氰酸酯反应之前和/或反应过程中将氮气流通过该多异氰酸酯。

[0011] WO 2007/076998 A1公开了制备具有碳二亚胺基团和/或脲酮亚胺基团的有机异氰酸酯的方法,其中一种或多种具有 $\leq 100$  APHA,优选 $\leq 50$  APHA的哈森色值的有机异氰酸酯使用磷杂环戊烯型催化剂进行部分碳二亚胺化,随后终止该碳二亚胺化反应。该碳二亚胺化在至少一种含有至少一个任选被取代并任选含杂原子的脂族或脂环族或芳脂族烃基的仲或叔胺存在下进行。根据这一专利申请,通过使用含有至少一个任选被取代并任选含杂原子的脂族或脂环族或芳脂族烃基的仲或叔胺,实现起始异氰酸酯的反应性的提高。这可能例如由该胺通过充当碱并以盐酸盐形式结合HCl而对抗起始异氰酸酯中潜在的裂解HCl的次要组分的反应性降低效应造成。但是,也可能有其它作用机理。

[0012] 作为所述方法的优点,指出通过在碳二亚胺化过程中存在含有至少一个任选被取代并任选含杂原子的脂族或脂环族或芳脂族烃基的仲或叔胺,会提高反应混合物的反应性和/或使其均匀。由此能够降低或保持低的所需反应时间和/或降低所需催化剂量。含有碳二亚胺基团和/或脲酮亚胺基团的异氰酸酯和由其制成的预聚物根据这一专利文献所述都另外具有良好的储存稳定性和浅颜色。

[0013] 本发明的一个目的是提供一种制备聚碳二亚胺组合物的方法,其在产物中留下少量的原材料并且所获的聚碳二亚胺仍是储存稳定的(在较低的粘度提高的意义上)。

[0014] 根据本发明,通过一种制备包含聚碳二亚胺的组合物的方法实现该目的,所述方法包括使包含多异氰酸酯和碳二亚胺化催化剂的反应混合物反应的步骤,其中在所述反应之前在 $\geq 80^\circ\text{C}$ 至 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度和 $\geq 1$ 毫巴至 $\leq 500$ 毫巴的压力下通过通惰性气体而处理所述多异氰酸酯,和/或在所述反应过程中在 $\geq 80^\circ\text{C}$ 至 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度和 $\geq 1$ 毫巴至 $\leq 500$ 毫巴的压力下通过通惰性气体而处理所述反应混合物,其中此外,所述反应混合物中的可水解氯含量 $\leq 10$  ppm。

[0015] 已经发现,通过多异氰酸酯在其用于制备聚碳二亚胺之前或在此过程中的调理,

能够降低该反应体系中的可水解氯含量。不希望受制于理论,但推测,由于留在最终产物中的催化剂含量降低,实现所需的提高的储存稳定性。可以在根本上使用较少量的催化剂又与该体系中较少量的酸(表示为可水解氯含量)相关联。

[0016] 通过本发明的方法获得的产物除碳二亚胺基团外还可含有脲酮亚胺基团。游离NCO基团的含量优选在 $\geq 27$ 重量%至 $\leq 33$ 重量%的范围内。

[0017] 芳族多异氰酸酯适用于本发明的方法,其中术语“多异氰酸酯”也包括二异氰酸酯。

[0018] 芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯,如甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯特别合适。特别可提到:

[0019] - 芳族二异氰酸酯,如2,4-和/或2,6-二异氰酸根合甲苯(TDI)、2,2'-、2,4'-和/或4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)或此类芳族二异氰酸酯的任何混合物,

[0020] - 二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯混合物,其具有80至100重量%的单体二异氰酸根合二苯基甲烷异构体含量和0至20重量%的二苯基甲烷系列的大于二官能的多异氰酸酯系列的含量,其中二异氰酸根合二苯基甲烷异构体由0至100重量%的4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、100至0重量%的2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷和0至8重量%的2,2'-二异氰酸根合二苯基甲烷构成,其中所提到的百分比合计为100重量%。

[0021] 对于本发明的方法,可考虑的催化剂特别是有有机磷氧化物。

[0022] 用于处理多异氰酸酯或反应混合物的温度根据本发明在每种情况下为 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ 。优选温度范围在每种情况下彼此独立地为 $\geq 85^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] 用于处理多异氰酸酯或反应混合物的压力根据本发明在每种情况下为 $\geq 1$ 毫巴至 $\leq 500$ 毫巴。优选压力范围在每种情况下彼此独立地为 $\geq 1$ 毫巴至 $\leq 300$ 毫巴,更优选 $\geq 1$ 毫巴至 $\leq 100$ 毫巴。

[0024] 由于该处理过程中的相对低的温度,甚至在1毫巴压力下也没有发生多异氰酸酯的显著蒸馏。此外,避免多异氰酸酯的不合意的热副反应。已根据本发明预处理的多异氰酸酯因此可以不经进一步后处理或提纯而用于碳二亚胺化反应。在反应形成碳二亚胺的过程中根据本发明处理该反应混合物时同样如此。

[0025] 当选择仅在开始碳二亚胺化反应之前根据本发明处理多异氰酸酯的途径时,实际的碳二亚胺化反应当然可以在如例如EP 1 671 988 B1或EP 1 820 796 B1中所示的常规用于这一反应的条件下进行。该碳二亚胺化反应可以在真空中、在大气压下或在略微超压下进行。

[0026] 根据本发明的处理的第三要素是,除特定温度范围和特定压力范围外,在处理过程中将惰性气体导过该多异氰酸酯或导过该反应混合物。可能的惰性气体特别是稀有气体,如氩气以及氮气。推测惰性气体可带走气态氯化氢,这导致该多异氰酸酯或该反应混合物中的可水解氯含量降低。

[0027] 可以例如在反应容器中借助气体引入搅拌器或借助筛板(Siebboden)实现惰性气体的通导。

[0028] 此外,在本发明的方法中设定,反应混合物中的可水解氯含量(“HC含量”)  $\leq 10$  ppm。该含量优选为 $\geq 0.1$  ppm至 $\leq 10$  ppm,更优选 $\geq 1$  ppm至 $\leq 5$  ppm。这可以通过多异

氰酸酯的上述处理实现。

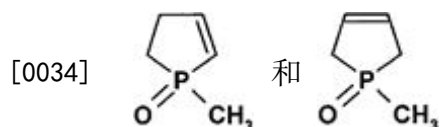
[0029] 通过氨基甲酸酯化、水解和在银/氯化银复合电极(Einstabmesskette)用硝酸银电位滴定,测定异氰酸酯中的可水解氯含量。例如,在MDI的情况下,通过MDI与低级醇,如甲醇的反应测定HC值(对于单体MDI参见ASTM D5523-94或对于聚合MDI参见ASTM 5629-99或6099-03)。

[0030] 下面描述本发明的具体实施方案。它们可以以任何方式组合,除非从上下文中清楚看出相反的意思。

[0031] 在本发明的方法的一个实施方案中,该反应混合物中的碳二亚胺化催化剂含量 $\leq 5$  ppm,优选 $< 3.5$  ppm,特别优选 $< 3$  ppm。此处的含量是指基于该反应混合物的总重量计的催化剂重量含量。由于该反应混合物中的低HC含量,如此低的催化剂含量可行。因此,在储存过程中催化不合意的副反应的留在最终产物中的催化剂含量也较低。储存稳定性随之提高。优选的是 $\geq 0.1$  ppm至 $\leq 2.5$  ppm,更优选 $\geq 0.5$  ppm至 $\leq 1.5$  ppm的催化剂含量。

[0032] 在本发明的方法的另一个实施方案中,该多异氰酸酯是二苯基甲烷二异氰酸酯。此处优选的是4,4'-MDI。

[0033] 在本发明的方法的另一个实施方案中,该碳二亚胺化催化剂是磷杂环戊烯氧化物。此类催化剂从例如EP 515 933 A1和US 6,120,699中获知。这些催化剂的典型实例是:



[0035] 其它实例是1-苯基-1-氧代-1-磷杂环戊-2-烯和1-苯基-1-氧代-1-磷杂环戊-3-烯。1-甲基-1-氧代-1-磷杂环戊-2-烯和1-甲基-1-氧代-1-磷杂环戊-3-烯的工业混合物或1-苯基-1-氧代-1-磷杂环戊-2-烯和1-苯基-1-氧代-1-磷杂环戊-3-烯的工业混合物也合适。

[0036] 在本发明的方法的另一个实施方案中,该反应在不存在酸清除剂的情况下进行。由于低HC含量,酸清除剂不必要。排除的酸清除剂特别是碱,如石灰或环氧化物。

[0037] 在本发明的方法的另一个实施方案中,在该反应混合物的反应结束后,将终止剂添加到由此获得的产物中。这种终止剂使催化剂失活。适合作为终止剂的化合物是例如三氟甲磺酸酯、三氟甲磺酸三甲基甲硅烷基酯和其它碳基酸或无机酸。这种终止剂优选与磷杂环戊烯氧化物催化剂联合使用。优选的终止剂是三氟甲磺酸乙酯。

[0038] 三氟甲磺酸酯优选以 $\geq 10$  ppm至 $\leq 100$  ppm,更优选 $\geq 15$  ppm至 $\leq 50$  ppm的量加入。此处的含量是指基于该反应混合物的总重量计的终止剂重量含量。

[0039] 在本发明的方法的另一个实施方案中,在该反应混合物的反应结束后,不将酸清除剂添加到由此获得的产物中。由于低HC含量,酸清除剂在最终产物中也不必要。排除的酸清除剂特别是碱,如石灰或环氧化物。

[0040] 在本发明的方法的另一个实施方案中,在该反应混合物的反应结束后,将多异氰酸酯添加到由此获得的产物中。可由此制备含碳二亚胺的异氰酸酯共混物。加入的异氰酸酯可以与用于碳二亚胺化的(一种或多种)芳族多异氰酸酯相同或不同。作为脂族和/或脂环族二异氰酸酯的代表,可以举例提到异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯和二环己基甲烷二异氰酸酯(在每种情况下是纯异构体以及任何异构体混合物)。作为芳脂族二异

氰酸酯的代表,可以举例提到二甲基苯胺二异氰酸酯的各种异构体。

[0041] 芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯,如甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯系列特别合适。特别可提到芳族二异氰酸酯,如2,4-和/或2,6-二异氰酸根合甲苯(TDI)、2,2'-、2,4'-和/或4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)和此类芳族二异氰酸酯的任何混合物;以及具有80至100重量%的单体二异氰酸根合二苯基甲烷异构体含量和0至20重量%的二苯基甲烷系列的大于二官能的多异氰酸酯的含量的二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯混合物,其中二异氰酸根合二苯基甲烷异构体由0至100重量%的4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、100至0重量%的2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷和0至8重量%的2,2'-二异氰酸根合二苯基甲烷构成,其中所提到的百分比合计为100重量%。

[0042] 在本发明的方法的另一个实施方案中,在该反应混合物的反应结束后,由此获得的产物与多元醇反应。可由此获得含碳二亚胺的预聚物。合适的多元醇是具有62至599克/摩尔,优选62至300克/摩尔的分子量范围的简单多元醇,例如乙二醇、三羟甲基丙烷、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇或2,3-丁二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇和/或十八烷二醇,但特别是本身从聚氨酯化学中已知的类型的较高分子量聚醚多元醇和/或聚酯多元醇,其具有600至8000克/摩尔,优选800至4000克/摩尔的分子量并具有至少两个,通常2至8,优选2至4个伯和/或仲羟基。

## 实施例

[0043] 通过下列实施例更详细阐述本发明,但不限于此。实施例中所用的术语具有下列含义:

[0044] 44M: 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(NCO含量: 33.6重量%)

[0045] PHO: 磷杂环戊烯氧化物(碳二亚胺化催化剂);1-甲基-1-氧代-1-5-磷杂环戊-2-烯和1-甲基-1-氧代-1-磷杂环戊-3-烯的工业混合物,在甲苯中的1重量%溶液

[0046] ETF: 三氟甲磺酸乙酯(终止剂);三氟甲磺酸乙酯

[0047] 为了测定可水解氯含量(HC值),向异氰酸酯样品加入甲醇并在回流下氨基甲酸酯化10分钟。随后,该混合物在用水稀释后通过在回流下沸腾水解。此处形成的离子化氯在用硝酸酸化和投入已知质量的氯化钠后用硝酸银标准溶液通过银量法滴定。通过渐增地计量加入试剂和自动的当量点评测,漂移控制(driftkontrolliert)地进行滴定(平衡滴定)。在考虑该投入的情况下,由异氰酸酯样品的初始重量和硝酸银标准溶液的消耗,计算可水解氯的含量。

[0048] 借助来自Anton Paar, Ostfildern, DE的Physika MCR 51流变仪在25°C下在500-5000 1/s的剪切速率下测定粘度。

[0049] 根据DIN EN 1242测定反应产物的NCO含量。

[0050] 实施例1: 44M的各种处理对HC值的影响

[0051] 对相同批次的44M的样品施以下表中所示的处理:

[0052]

实施例编号	1-1 (对比)	1-2 (对比)	1-3 (根据本发明)
处理前的HC值	17 ppm	17 ppm	17 ppm
处理	无	100°C, 1毫巴真空, 2小时持续时间	100°C, 1毫巴真空, 通氮, 2小时持续时间
处理后的HC值	17 ppm	11 ppm	5 ppm

[0053] 实施例2: 碳二亚胺组合物的制备

[0054] 一般方法:

[0055] 将10千克工业级44M(其含有750 ppm的3,5-二-叔丁基-4-羟基甲苯)在N<sub>2</sub>/搅拌下加热至大约90℃。随后加入下表中所示的量的催化剂。将反应混合物在N<sub>2</sub>/搅拌下加热至大约95℃,直至达到所需NCO含量。然后通过添加终止剂ETF终止碳二亚胺化并进一步搅拌1小时。

[0056] 为了更好的可比性,使用适配的PHO浓度制备碳二亚胺,以使这些反应具有非常类似的速率进程并可以在4.5小时后结束。

实施例编号	2-1 (对比)	2-2 (对比)	2-3(根据本发明)
来自实施例的44M样品	1-1	1-2	1-3
44M的HC值	17 ppm	17 ppm	5 ppm
PHO含量	4 ppm	4 ppm	1 ppm
ETF含量	50 ppm	200 ppm	50 ppm
ETF:PHO的摩尔比	8.1	32.6	32.6
粘度	30 mPa.s	30 mPa.s	33 mPa.s
NCO含量	29.6重量%	29.6重量%	29.5重量%

[0058] 实施例3: 储存试验

[0059] 通过加热至100℃ 3天,对获自实施例2的样品施以模拟加速储存。随后重新测定粘度和NCO含量。

实施例编号	3-1 (对比)	3-2 (对比)	3-3(根据本发明)
来自实施例的样品	2-1	2-2	2-3
粘度	82 mPa.s	65 mPa.s	58 mPa.s
NCO含量	26.9重量%	27.7重量%	28.5重量%

[0061] 在100℃的激烈的储存条件下3天,发现甚至在相同高的ETF:PHO比下,根据本发明制成的组合物的稳定性——可通过最少的粘度提高和最少的NCO含量降低识别——是最好的。