



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108586706 B

(45) 授权公告日 2021.06.29

(21) 申请号 201810348526.7

EP 1053998 A1,2000.11.22

(22) 申请日 2018.04.18

CN 101321791 A,2008.12.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107250190 A,2017.10.13

申请公布号 CN 108586706 A

CN 104797615 A,2015.07.22

CN 104945585 A,2015.09.30

(43) 申请公布日 2018.09.28

US 3516950 A,1970.06.23

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

CN 103449950 A,2013.12.18

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

庞晓燕等.碳化二亚胺型交联剂的合成及性能研究.《中国皮革》.2007,第36卷(第23期),

专利权人 万华化学(宁波)有限公司

Gies, Anthony P.等.Iron(III)-

(72) 发明人 周也 王文博 夏以禄 王会会

Catalyzed Chain Growth Reactions of Polymeric Methylene Diphenyl

刘雪婷 陆洋 张宏科

Diisocyanate.《MACROMOLECULES》.2016,第49卷(第4期),

(51) Int.Cl.

C08G 18/79 (2006.01)

孙少文等.环保型碳化二亚胺改性 MDI 的

生产工艺.《聚氨酯工业》.2015,第30卷(第5期),

(56) 对比文件

CN 107879951 A,2018.04.06

审查员 李忠伦

CN 101356154 A,2009.01.28

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

制备含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物的方法。其包括使包含异氰酸酯和碳化二亚胺化催化剂的反应混合物进行碳化二亚胺化反应的步骤,所述反应过程中,在180-210℃的温度和1-20kpa的压力下通过惰性气体汽提将反应挥发的组分带出系统,并经冷凝部分回流至系统,反应结束后温度需在35-60℃时,向含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物中添加稳定剂A和B,由此制备具有改进的储存稳定性、低色号且色号稳定的改性异氰酸酯混合物。

1. 制备含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物的方法,其包括使包含异氰酸酯和碳化二亚胺化催化剂的反应混合物进行碳化二亚胺化反应的步骤,

其特征在于,所述反应过程中,在180-210°C的温度和1-20kpa的压力下通过通惰性气体汽提将反应体系上方挥发的组分带出系统,通过换热冷凝部分回流至反应系统,

反应结束后温度需在35-60°C,向含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物中添加稳定剂A和B;

所述碳化二亚胺化催化剂是磷酸酯类化合物;稳定剂A为亚磷酸酯类有机物,稳定剂B为卤代烷基酯类有机物;以原料异氰酸酯的重量为基准计,稳定剂A用量为50-500ppm,稳定剂B用量为10-100ppm。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应过程中,在200-210°C,温度和1-10kpa的压力下通过通惰性气体汽提将反应体系上方挥发的组分带出系统,通过换热冷凝部分回流至反应系统,

反应结束后温度需在40-50°C时,向含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物中添加稳定剂A和B。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述反应过程中,在201-205°C的温度和2-5kpa的压力下通过通惰性气体汽提将反应体系上方挥发的组分带出系统,通过换热冷凝部分回流至反应系统。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳化二亚胺化催化剂含量为0.1%-5%,相对于原料异氰酸酯重量。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述碳化二亚胺化催化剂含量为1%-3%,相对于原料异氰酸酯重量。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述碳化二亚胺化催化剂含量为2%-3%,相对于原料异氰酸酯重量。

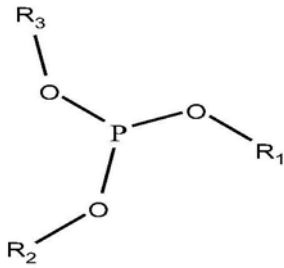
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其特征在于,所述的惰性气体选自氩气、氮气、氦气、氖气、氟气和氙气中的一种或多种。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述的惰性气体选自氮气。

9. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其特征在于,所述的换热冷凝后的回流比控制在1:1-3:1。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述的换热冷凝后的回流比控制在1.01-2:1。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述亚磷酸酯类有机物具有以下结构式(I):



(I)

式(I)中, R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立的表示C1-C10的脂肪族烃基,C6-C15的芳香族基团,C7-C15的芳脂族基团或C3-C12的脂环族基团,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同。

12.根据权利要求11所述的方法,其特征在于,式(I)中, R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立的表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、甲苯基、乙苯基、苯甲基、苯乙基、环丙基、环丁基、环己基或环戊基。

13.根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述的亚磷酸酯类有机物为亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、三甲苯基亚磷酸酯和亚磷酸二苯基环己基酯中的一种或多种。

14.根据权利要求12所述的方法,其特征在于,所述的亚磷酸酯类有机物为亚磷酸三苯酯。

15.根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其特征在于,卤代烷基酯类有机物为氯苯甲基磺酸苯酯、二乙基氯代磷酸酯中和三氟乙基丙烯酸酯的一种或多种。

16.根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其特征在于,以原料异氰酸酯的重量为基准计,稳定剂A用量为100-500ppm;稳定剂B用量为20-50ppm。

17.根据权利要求16所述的方法,其特征在于,以原料异氰酸酯的重量为基准计,稳定剂A用量为200-400ppm;稳定剂B用量为30-50ppm。

18.根据权利要求16所述的方法,其特征在于,稳定剂A与稳定剂B的质量比为2-20:1。

19.根据权利要求18所述的方法,其特征在于,稳定剂A与稳定剂B的质量比为3-10:1。

20.根据权利要求19所述的方法,其特征在于,稳定剂A与稳定剂B的质量比为4-8:1。

21.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的碳化二亚胺化反应的反应时间为1h-24h。

22.根据权利要求21所述的方法,其特征在于,所述的碳化二亚胺化反应的反应时间为3h-5h。

23.通过权利要求1-22中任一项所述的制备方法得到的含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物,其NCO含量为20-32wt%,粘度为10-200cp,色数在30-40APHA。

24.根据权利要求23所述的含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物,其NCO含量为28-30wt%,粘度为20-60cp。

制备含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备具有改进的改性异氰酸酯混合物的方法,该改性异氰酸酯混合物含有碳化二亚胺(CDI)和/或脲酮亚胺(UTI)类衍生物。

背景技术

[0002] 将异氰酸酯改性,使其含有碳化二亚胺(CDI)和/或脲酮亚胺(UTI)类衍生物,所谓的碳化二亚胺改性液态MDI可以用作涂料、热固化弹性体、封装材料以及泡沫体等的原料。

[0003] 异氰酸酯可以在一定的条件下,缩聚释放出CO₂后生成碳化二亚胺类衍生物,碳化二亚胺基团可以同异氰酸酯进行加合反应形成脲酮亚胺基团,通过此方法使异氰酸酯中含有CDI和UTI类物质可以降低异氰酸酯的熔点,使其在常温下呈液态,并形成稳定的低粘度液体便于运输,同时具有良好的储存稳定性,而且由这种改性异氰酸酯制备的制品在耐光、耐燃、耐水解、增加初始强度等性能方面得到一定的改善。

[0004] 异氰酸酯基团可以使用磷杂环戊烯类的高效催化剂或者磷酸酯类的低效催化剂,在一定的反应条件下,加热异氰酸酯,使之部分转化成碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物,制备方法可以参考公开专利US-A-6120699、US-A-2853473、US-P-3056835和US-P-3384653中的方法来生产。

[0005] 磷杂环戊烯类催化剂特别是氧化磷杂环戊烯类催化剂具有高的活性,即使在温和的温度条件下也能使碳化二亚胺化反应活化,所以在室温下催化剂仍具有充分的活性从而影响含有游离NCO基团产品的储存稳定性,储存过程中继续消耗NCO基团,使粘度不断增加,即使通过化学或者物理等其他方法使其活性降低,也不可避免在储存过程中粘度的上涨。

[0006] 磷酸酯类催化剂作为碳化二亚胺化的低效催化剂,需要在较高的温度条件下才具有催化活性,一般认为活化温度在180℃以上,所以在室温下或者温度低于180℃的条件下,该催化剂基本不具备催化能力,储存过程中不会继续消耗NCO基团,粘度保持稳定,储存稳定性明显优于采用高效催化剂的液化样品。

[0007] 参考专利EP-A-515933的公开文本,由磷杂环戊烯类催化剂制备的含有CDI/UTI基团的异氰酸酯混合物,终止催化剂活性至少用与催化剂等摩尔量、较佳的是1-2倍摩尔量的,例如三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯(TMST)来终止。然而实践中证明,通过此方法制备的改性异氰酸酯存在终止不完全,存储稳定性不佳等问题,特别是冬季室外温度较低的环境下,产品使用过程中需要水浴化料,化料的过程中会产生气体,导致储存容器内压力高,并且产品NCO下降明显及粘度上涨显著。

[0008] 参考专利CN-A-1721395的公开文本,使用甲基硅烷基化酸,可以通过终止剂用量来达到预期目的,但产品外观色号上涨迅速,专利通过三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯复配非甲硅烷基化酸、酰氯和磺酸酯来提高终止剂的终止效果,提升产品的稳定性,但储存过程中粘度仍然上涨较为迅速。

[0009] CN-A-102718683对此进行了优化,采用酸酐类终止剂来终止磷杂环戊烯或氧化磷

杂环戊烯类催化剂,优选的终止剂为三氟甲基磺酸酐和/或对甲苯磺酸酐,实践中证明,常温储存稳定性得到一定的提高,高温稳定性不是很理想,NCO下降明显,产品色号上涨较快,三氟甲基磺酸酐和/或对甲苯磺酸酐终止剂是目前现有采用高效催化剂技术中效果最优的终止剂,产品稳定性得到一定的提高和改善。

[0010] 参考专利EP-B1-1671988的公开文本,描述了在氮气下进行碳化二亚胺反应,本领域技术人员会认为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过程中使用氮气将挥发的组分带出系统,并且采用回流的方式除去系统微量轻组分。

[0011] 参考专利US-P-4177205的公开文本,描述了用三羟基磷酸酯低效催化剂进行改性异氰酸酯,液化产物比较稳定,产品NCO含量在储存过程中不再明显降低,但产品外观色号无法到达现有水平的要求。

[0012] 参考专利CN-A-104945585的公开文本,在液化反应前添加亚磷酸酯类稳定剂有助于提高产品颜色稳定性,该专利属于高效反应体系,反应温度温和,添加稳定剂的时刻不是至关重要的,但是采用低效催化剂进行碳化二亚胺反应的时候,由于反应体系温度高,亚磷酸酯类稳定剂易发生水解或/和分解,水解或/和分解的产物会产生有色组分,所以反应前添加亚磷酸酯类抗氧剂会影响产品初始外观色号。

[0013] 参考专利CN-A-101356154和CN-A-101356208的公开文本,在液化反应添加稳定剂的时刻不是至关重要的,从文本上看该体系均采用高效催化剂,即磷杂环戊烯类的高效催化剂,反应体系温度较低,亚磷酸酯类稳定剂不会发生水解或/和分解,当采用低效方法进行碳化二亚胺化反应的时候,由于体系温度较高,添加稳定剂的时刻是至关重要的。

[0014] 现有的制备含有CDI和/或UTI基团的液体异氰酸酯的方法,采用高效催化剂的产品储存稳定性不佳,储存和运输过程NCO含量下降较快,粘度上涨明显,采用低效催化剂的产品储存稳定性极佳,但产品外观色号达不到要求,所以需要寻找一种新的制备方法克服上述缺陷。

发明内容

[0015] 本发明的目的在于提供一种制备含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物的方法,制备的改性异氰酸酯常温下为液态且低色号,色号稳定且具有良好的储存稳定性。

[0016] 为达到以上发明目的,本发明的技术方案如下:

[0017] 制备含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物的方法,其包括使包含异氰酸酯和碳化二亚胺化催化剂的反应混合物进行碳化二亚胺化反应的步骤,包括高温和低温阶段:在180-210°C的温度和1-20kpa的压力下通过通惰性气体将反应体系上方挥发的组分带出系统,通过换热冷凝部分回流至反应系统,反应结束后温度需在35-60°C时,向含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物中添加稳定剂A和B。

[0018] 用于制备所述含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯的碳化二亚胺化催化剂为磷酸酯类化合物,优选烷基磷酸酯类化合物。更优选的催化剂为磷酸三乙酯。催化剂都是已知的,例如US-P-3056835和US-P-3384653中均有所描述,这些催化剂的典

型例子在本领域是已知的。

[0019] 本发明中,碳二亚胺催化剂含量为0.1%-5%,优选1%-3%,特别优选2%-3%,相对于原料异氰酸酯重量。

[0020] 任何合适的异氰酸酯都可以作为本发明方法的原料异氰酸酯。但是,本发明的方法优选二异氰酸酯,例如选自芳香族、芳脂族、脂肪族和脂环族二异氰酸酯中的一种或多种,特别优选二苯基甲烷二异氰酸酯进行碳化二亚胺化反应。

[0021] 当原料异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯,其中二苯基甲烷二异氰酸酯含有97-100wt%4,4-异构体、0-1wt%2,2-异构体以及0.5-1.8wt%2,4-异构体。

[0022] 碳化二亚胺反应在低效催化剂存在的条件下,反应在180-210°C的温度下进行,优选200-210°C,更优选的是201-205°C条件下,在此条件下,保持系统压力在1-20kpa,优选1-10kpa,更优选2-5kpa的条件下,通入惰性气体汽提,惰性气体选自氩气、氮气、氦气、氖气、氪气和氙气中的一种或多种,优选氮气。

[0023] 本发明在研究中发现,由于磷酸酯类催化剂在加热过程中会生成少量低沸点杂质,诸如亚磷酸酯类,特别是当系统有微量水分的时候,加热的过程中会加速催化剂的分解和\水解,易产生带羟基的亚磷酸酯类,该轻组分会同异氰酸酯生产杂质,由于共轭会产生发色,所以该低沸点杂质会影响液化产品色号,通过惰性气体汽提的方式能够快速地将挥发出来的低沸点杂质带出系统,并通过气体冷凝回流的方式除去微量轻组分,也避免了因催化剂的流逝导致反应时间延长造成产品色号偏高。

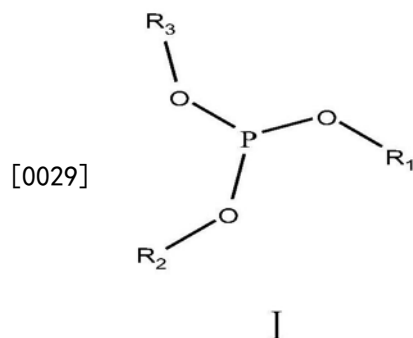
[0024] 通过通惰性气体将反应体系上方挥发的组分带出系统,通过换热冷凝后按照一定的回流比返回系统参加反应,回流比控制在1:1-3:1,优选1.01-2:1,目的是为了除去低沸点杂质和回收催化剂。

[0025] 由于碳化二亚胺化反应是NCO缩聚反应,过程伴随有CO₂的产生,所以该反应过程可以通过测量CO₂释放量来进行监控;或者可以通过连续测定反应液的折光率变化来反应NCO含量的变化。通常碳化二亚胺化反应时间在1h-24h,优选3-5h之间。

[0026] 本发明中,稳定剂A为亚磷酸酯类有机物,稳定剂B为卤代烷基酯类有机物。

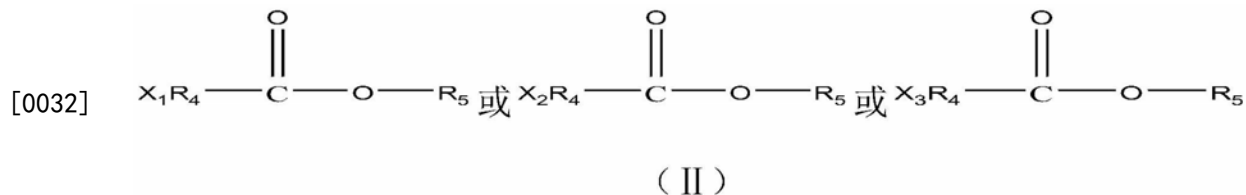
[0027] 本发明中,向含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯混合物中添加亚磷酸酯类和卤代烷基酯类有机物,添加复配稳定剂需在反应结束后,将温度控制在35-60°C,优选40-50°C。由于卤代烷基酯类有机物当分子结构中存在氢键要构成螯合环才能起到保护作用,温度低时,一般认为温度在室温的时候所需时间较长,当温度高于60°C以上时,热量易造成分子内氢键的破坏,分子内结构易发生变化,造成卤代烷基酯类有机物失去其作用。

[0028] 本发明中,所述的亚磷酸酯类有机物具有以下结构式(I):



[0030] 在式(I)中, R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立的表示脂肪族(例如C1-C10烃基,优选C1-C6烃基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等)、芳香族(例如C6-C15芳香族基团例如苯基、甲苯基、乙苯基)、芳脂族(C7-C15芳脂族基团,例如苯甲基、苯乙基等)、脂环族(C3-C12脂环族基团,例如环丙基、环丁基、环己基、环戊基等)基团,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同,所述的亚磷酸酯类有机物优选亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、三甲苯基亚磷酸酯和亚磷酸二苯基环己基酯中的一种或多种,更优选亚磷酸三苯酯。

[0031] 本发明中,所述的卤代烷基酯有机物具有以下结构式(II):



[0033] 在式(II)中, R_3 和 R_4 相互独立的表示任选含有杂原子的基团,其中 R_4 为C1-C10烷基,优选C1-C6烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等,且烷基上可带有芳香族基团(C6-C15芳香族基团例如苯基、甲苯基、乙苯基), R_5 为酸基团,可以为磺酸、磷酸、丙烯酸、甲酸、乙酸等,并且基团可带有芳香族基团(C6-C15芳香族基团例如苯基、甲苯基、乙苯基);X代表选自氟、氯和溴和碘中的卤素元素,下标表示可以取代的量;所述卤代烷基酯有机物优选选自氯苯甲基磺酸苯酯、二乙基氯代磷酸酯和三氟乙基丙烯酸酯中的一种或多种。

[0034] 本发明中,以原料异氰酸酯的重量为基准计,亚磷酸酯类有机物用量为50-500ppm,优选100-500ppm,更优选200-400ppm;卤代烷基酯类有机物用量为10-100ppm,优选20-50ppm,更优选为30-50ppm。优选地,亚磷酸酯类与卤代烷基酯类有机物复配质量比为2-20:1,优选3-10:1,更优选4-8:1。

[0035] 亚磷酸酯类有机物属于抗氧化剂,它除了具有杰出的分解产品中氢过氧化物的能力,同时还具有良好的色泽保护能力,能将受阻酚抗氧化剂被氧化后的染色基团漂浅,所以产品中添加此类抗氧化剂有助于色号稳定性的提升,同时由于亚磷酸酯类稳定剂易在高温发生水解和\或分解,一般认为最佳使用温度在100℃以下,而卤代烷基酯类有机物当分子结构存在着氢键能够构成螯合环,当亚磷酸酯类稳定剂分解氢过氧化物的能力不足时,氢过氧化物能够继续引发生成活泼游离自由基,此时卤代烷基酯类有机物构成的螯合环中的氢键被破坏,螯合环被打开,分子内结构发生变化,可以将活泼游离自由基转换为稳定的基团,从而达到稳定产品色泽,卤代烷基酯类有机物可以同亚磷酸酯类稳定剂形成协同作用,达到稳定色号的目的。

[0036] 根据本发明,一般将原料异氰酸酯的NCO基团的5-20%,优选10-15%通过碳化二亚胺化反应转化为CDI基团,之后CDI基团与未反应的NCO基团反应形成UTI基团,从而很容易的将UTI基团引入到该异氰酸酯的体系中,通常需要在室温下将含有NCO和CDI基团的反应混合物放置一段时间,使CDI基团往UTI基团方便转化,由于是可逆过程,产物中还会有少量CDI基团的残留。

[0037] 本发明进一步涉及通过上述方法得到的含有CDI和/或UTI基团的液态改性异氰酸酯混合物,NCO含量为20-32wt%,优选28-30wt%;粘度为10-100cp,优选20-60cp,色数在20-40APHA;优选地,产品哈森色数初始值为30-40,2个月后的值仍为30-40。依据本发明的

方法的优点是显而易见的,由于使用低效催化剂的方法,优化了反应过程,同时在产品中添加了稳定剂,从而使含有CDI和/或UTI基团的异氰酸酯基本是浅色的,具有常温和高温的储存稳定性。

[0038] 本发明的积极效果在于:a)同采用高效催化剂的对比,本发明得到的改性异氰酸酯产品常温存储稳定性非常好,且在高温环境下产品在储存过程中NCO基团含量不会降低,粘度基本不会变化;b)同采用低效催化剂的对比,本发明制得的改性异氰酸酯具有较低的色号,一般稳定在30-40APHA,与现有技术相比,色号达到了采用高效催化剂的方法,达到了行业内先进水平。

具体实施方式

[0039] 本发明通过以下的实施例进一步阐述,但本发明的范围并非局部于以下实施例。

[0040] 原料:二苯基甲烷二异氰酸酯,其中二苯基甲烷二异氰酸酯含有98.9wt%4,4-异构体以及1.0wt%2,4-异构体,NCO含量为33.6wt%,原料出自万华化学纯MDI-100F产品。

[0041] 高效催化剂为1-甲基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物,二氯甲烷作为溶剂,浓度为1%,试剂购自国药。

[0042] 磷酸酯类低效催化剂为磷酸三乙酯,试剂购自山东莱阳化工。

[0043] 稳定剂A为亚磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯和三甲苯基亚磷酸酯和亚磷酸二苯基环己基酯,试剂购自国药。

[0044] 稳定剂B为氯苯甲基磺酸苯酯、二乙基氯代磷酸酯和三氟乙基丙烯酸酯,试剂购自国药。

[0045] 对比例1

[0046] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加5ppm的磷杂环戊烯高效催化剂,混合后迅速加热至100℃,反应90min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯200g后,加入200ppm终止剂对甲苯磺酸酐,将温度急冷降至60℃,再将混合物搅拌30min后二次反兑200g,随后在70-80℃环境下搅拌120min得到最终产品。

[0047] 实施例1

[0048] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至205℃,反应过程通入氮气进行气提,使系统压力保持在1kpa,尾气用冷凝管冷却,保持冷凝液量以2:1的回流比回至系统,反应180min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至40℃后,添加400ppm的亚磷酸三苯酯和50ppm的氯苯甲基磺酸苯酯,最终得到产品。

[0049] 实施例2

[0050] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至190℃,反应过程通入氮气进行气提,使系统压力保持在5kpa,尾气用冷凝管冷却,保持冷凝液量以3:1的回流比回至系统,反应240min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至40℃后,添加200ppm的亚磷酸三甲酯和30ppm的氯苯甲基磺酸苯酯,最终得到产品。

[0051] 实施例3

[0052] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%

的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至205℃,反应过程通入氮气进行气提,使系统压力保持在10kpa,尾气用冷凝管冷却,保持冷凝液量以2:1的回流比回至系统,反应180min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至50℃后,添加200ppm的三甲苯基亚磷酸酯和50ppm的二乙基氯代磷酸酯,最终得到产品。

[0053] 实施例4

[0054] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至205℃,反应过程中通入氮气进行气提,使系统压力保持在5kpa,尾气用冷凝管冷却,保持冷凝液量以1:1的回流比回至系统,反应180min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至50℃后,添加500ppm的亚磷酸二苯基环己基酯和50ppm的二乙基氯代磷酸酯,最终得到产品。

[0055] 实施例5

[0056] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至190℃,反应过程中通入氮气进行气提,使系统压力保持在10kpa,尾气用冷凝管冷却,保持冷凝液量以2:1的回流比回至系统,反应240min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至35℃后,添加500ppm的亚磷酸三苯酯和100ppm的三氟乙基丙烯酸酯,最终得到产品。

[0057] 对比例2

[0058] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至190℃,反应过程通入氮气进行气提,使系统压力保持在1kpa,尾气用冷凝管冷却,保持冷凝液量以2:1的回流比回至系统,反应240min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至50℃后,添加400ppm的亚磷酸三苯酯得到最终产品。

[0059] 对比例3

[0060] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至205℃,反应过程通入氮气进行气提,使系统压力保持在5kpa,尾气用冷凝管冷却,保持冷凝液量以2:1的回流比回至系统,反应180min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至45℃后,添加50ppm的氯苯甲基磺酸苯酯,最终得到产品。

[0061] 对比例4

[0062] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至205℃,反应过程中仅仅维持系统微正压,反应180min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至45℃后,添加400ppm的亚磷酸三甲酯得到最终产品。

[0063] 对比例5

[0064] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至205℃,反应过程中仅仅维持系统微正压,反应180min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至45℃后得到最终产品。

[0065] 对比例6

[0066] 将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右,添加2.5%

的磷酸酯类低效催化剂,混合后迅速加热至205℃,反应过程中通入氮气进行气提,使系统压力保持在10kpa,尾气用冷凝管冷却,保持冷凝液量以2:1的回流比回至系统,反应180min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g,将温度冷却至45℃后得到最终产品。

[0067] 各产物的储存稳定性和色号对比见表1和表2。

[0068] 表1:各例产物储存稳定性对比表

[0069]

	催化剂	终止剂类型	气提压力	回流比	稳定剂B添加量	稳定剂A添加量	产品初始粘度	30℃储存粘度(cp)			高温(80℃)劣化8h后粘度(cp)	产品初始NCO%	30℃储存NCO%			高温(80℃)劣化8h后NCO%
								1个月	2个月	6个月			1个月	2个月	6个月	
对比例1	磷杂环戊烯高效催化剂	对甲苯磺酸酐200	-	-	-	-	42	43	46	55	90	29.21	29.01	28.83	28.62	28.66
实施例1	磷酸三乙酯	低效 无需 终止剂	1	2:1	50	400	34	34	35	34	35	29.11	29.09	29.07	29.05	29.08
实施例2	磷酸三乙酯		5	3:1	30	200	32	32	34	33	34	29.18	29.15	29.11	29.10	29.16
实施例3	磷酸三乙酯		10	2:1	50	200	33	33	35	34	33	29.08	29.06	29.03	29.04	29.04
实施例4	磷酸三乙酯		5	1:1	50	500	32	33	34	35	34	29.14	29.11	29.11	29.08	29.09
实施例5	磷酸三乙酯		10	2:1	100	500	33	34	34	35	33	29.12	29.11	29.11	29.09	29.10
对比例2	磷酸三乙酯		1	2:1	-	400	33	34	36	38	40	29.01	28.95	28.90	28.88	28.89
对比例3	磷酸三乙酯		5	2:1	50	-	34	35	38	40	42	29.13	29.08	29.03	28.95	28.98
对比例4	磷酸三乙酯		-	-	-	400	33	34	37	39	42	29.15	29.08	28.99	28.90	28.99
对比例5	磷酸三乙酯		-	-	-	-	33	36	39	45	45	29.13	29.09	29.01	28.88	28.91
对比例6	磷酸三乙酯		10	2:1	-	-	34	36	38	40	41	29.22	29.12	29.00	28.94	28.98

[0070] 表2:各例产物色号及色号稳定性对比表

[0071]

	催化剂	终止剂类型	回流比	稳定剂 B 添加量	稳定剂 A 添加量	哈森色数	30℃储存色号 (APHA)			高温 (80℃) 劣化 8h 后色号 (APHA)
		用量/ppm	-	ppm	ppm	初始	1 个月	3 个月	6 个月	
对比例 1	磷杂环戊烯高效催化剂	对甲苯磺酸酐 200	-	-	-	40	40	45	50	70
实施例 1	磷酸三乙酯	低效无需终止剂	2:1	50	400	30	30	30	35	30
实施例 2	磷酸三乙酯		3:1	30	200	35	35	40	40	35
实施例 3	磷酸三乙酯		2:1	50	200	30	35	35	40	35
实施例 4	磷酸三乙酯		1:1	50	500	30	30	35	35	30
实施例 5	磷酸三乙酯		2:1	100	500	30	30	35	35	35
对比例 2	磷酸三乙酯		2:1	-	400	40	45	50	60	45
对比例 3	磷酸三乙酯		2:1	50	-	40	45	50	55	50
对比例 4	磷酸三乙酯		-	-	400	50	55	65	75	60
对比例 5	磷酸三乙酯		-	-	-	50	60	70	80	70
对比例 6	磷酸三乙酯		2:1	-	-	40	45	50	60	50

[0072] 参考对比例1改性异氰酸酯产品外观色号较低但高温稳定性不理想,同时色号稳定性欠佳,NC0下降明显和粘度上涨较大,对比例4和5改性异氰酸酯产品初始色号偏高,对比例2、3和6改性异氰酸酯产品初始色号较低,但色号稳定性不佳,实施例1-5表明使用低效催化剂的方法,增加尾气冷凝回流,同时产品中添加了稳定剂,常温和高温稳定性均理想,且色号相对比例而言色号也较低,色号的稳定性也较好。