(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/133067 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 18/00 (2006.01) *C07D 229/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/124363

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 27 日 (27.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811597900.3 2018年12月26日 (26.12.2018) CN

(71) 申请人: 万华化学集团股份有限公司 (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264006 (CN)。

(72) 发明人: 朱智诚 (ZHU, Zhicheng); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 石滨 (SHI, Bin); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 尚永华 (SHANG, Yonghua); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 严成岳 (YAN, Chengyue); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 李晶 (LI, Jing); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 刘照 (LIU, Zhao); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 刘伟 (LIU, Wei); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 李海军 (LI, Haijun); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 王暖程 (WANG, Nuancheng); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。 黎源 (LI, Yuan); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264006 (CN)。

(74) 代理人: 北京邦信阳专利商标代理有限公司 (BOSS&YOUNG PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市朝阳区光华路7号汉威大厦东区25A3-1室, Beijing 100020 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING POLYISOCYANATE CONTAINING URETDIONE GROUP

(54) **发明名称**: 一种含有脲二酮基团的多异氰酸酯的制备方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for preparing a polyisocyanate containing a uretdione group. The polyisocyanate containing a uretdione group is prepared from a diisocyanate monomer having a total mass of M in a reaction system by means of a polymerization reaction under catalysis of a tert-phosphine. In the method, the reaction is stopped when the ratio of the consumption mass M1 of the diisocyanate monomer to the total mass M of the diisocyanate monomer in the system reaches a desired proportion, and the unreacted diisocyanate monomer in the system is removed and recycled to the system, wherein the content of a phosphine oxide in the unreacted diisocyanate monomer is controlled at not more than 1 wt%, preferably not more than 0.5 wt% before the unreacted diisocyanate monomer removed from the system is recycled to the system. The uretdione isocyanate homopolymer obtained by the method of the present invention has a low color scale, and the product has a good storage stability.

(57) **摘要**: 本发明公开了一种含有脲二酮基团的多异氰酸酯的制备方法，反应体系中总质量为M的二异氰酸酯单体在叔膦催化下进行聚合反应制备含有脲二酮基团的多异氰酸酯，当体系中所述二异氰酸酯单体的消耗质量M1占所述二异氰酸酯单体的总质量M的比值达到所需比例后终止反应，脱除体系中未反应的二异氰酸酯单体并将其回用到所述体系，从所述体系中脱除的所述未反应的二异氰酸酯单体在回用到所述体系之前，控制所述未反应的二异氰酸酯单体中氧化膦的含量不超过1wt%，优选不超过0.5wt%。本发明的方法制备得到的脲二酮异氰酸酯均聚物色号低，产品存储稳定性好。

WO 2020/133067 A1

[见续页]

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种含有脲二酮基团的多异氰酸酯的制备方法

技术领域

本发明属于制备异氰酸酯的技术领域，具体涉及脲二酮多异氰酸酯的制备方法。

背景技术

含有脲二酮基团的异氰酸酯均聚物具有非常低的粘度，因此，其在低溶剂、高固含量涂料组合物中作为交联剂组分应用性能比较优异。

目前，脂肪族或环脂族二异氰酸酯单体在催化存在下，制备具有含有脲二酮基团的多异氰酸酯的方法是已知的，各种二聚催化剂或催化剂体系的优点和缺点在文献中有详尽的讨论（参照，例如 J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200，EP-A 569804，EP-A572 995，EP-A 645411，EP-A 780377，US-A 5315004，US-A 5461135，WO 97/45399 和 WO99/07765)。

US 8134014 公开了使用稠环取代的氨基吡啶类化合物作为催化剂制备含有脲二酮基团的多异氰酸酯的方法，其制备的异氰酸酯均聚物中脲二酮基团含量较高，且对适用的异氰酸酯没有特殊限制，但吡啶类化合物易造成产物着色。

DE-A 3030513 公开了具有高脲二酮含量的多异氰酸酯的制备三(二烷氨基)膦单独或与助催化剂(DE-A-3437635)结合作为低聚反应催化剂。然而，它们的技术用途受到了具有高潜在致癌危险的氧化磷的威胁，例如，六甲基磷酰三胺。

目前，采用叔膦催化制备的脲二酮多异氰酸酯存在着产品色号高，产品在低温（＜0℃）存储时容易出现浑浊现象。

发明内容

有鉴于此，本发明提供一种含有脲二酮基团的多异氰酸酯的制备

方法，通过控制氧化膦的含量，得到一种长期低温储存稳定性高的多异氰酸酯。

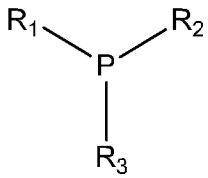
为了实现本发明目的，本发明采用了如下的技术方案：

本发明提供了一种含有脲二酮基团的多异氰酸酯的制备方法，反应体系中总质量为 M 的二异氰酸酯单体在叔膦催化下进行聚合反应制备含有脲二酮基团的多异氰酸酯，当体系中所述二异氰酸酯单体的消耗质量 M1 占所述二异氰酸酯单体的总质量 M 的比值达到所需比例后终止反应，脱除体系中未反应的二异氰酸酯单体并将其回用到所述体系，从所述体系中脱除的所述未反应的二异氰酸酯单体在回用到所述体系之前，控制所述未反应的二异氰酸酯单体中氧化膦的含量不超过 1wt%，优选不超过 0.5wt%。

本发明的制备方法与现有技术的二聚方法制备的含有脲二酮基团的多异氰酸酯相比，通过控制回用部分中氧化膦的含量不超过回用部分中未反应的二异氰酸酯单体的 1wt%，进一步使得其制备的产品存储稳定性大大提升。

在一些具体的实施方式中，当体系中所述二异氰酸酯单体的消耗质量 M1 占所述体系中二异氰酸酯单体的总质量 M（即 M1/M）的比值达到 10%-80%时，优选 30%-70%，终止反应。

本发明中，所述的叔膦具有如下结构：



式 1，

其中，R_1、R_2、R_3 相互独立地选自脂肪族取代基或芳香族取代基。在一些具体的实施方式中，所述的脂肪族取代基选自直链烷基、支链烷基或环烷基，芳香族取代基优选为 C_7-C_{10} 的芳香族取代基，比如，苄基；所述的脂肪族取代基优选为 C_1-C_{10} 的直链烷基、C_3-C_{10} 的支链烷基、C_3-C_{10} 的环烷基；所述的芳香族取代基优选为苄基。在一些优选的实施方式中，叔膦选自三甲基膦、三乙基膦、三丙基膦、三异丙基膦、三正丁基膦、三叔丁基膦、二环戊基丁基膦、三戊基膦、三环

戊基膦、三己基膦、三苄基膦、苄基二甲基膦、三环己基膦、三正辛基膦。在一些优选的实施方式中，叔膦用量为二异氰酸酯单体的0.01-5wt%，优选为0.1-3wt%，比如，0.3wt%，0.5wt%。

本发明中使用的上述催化剂叔膦是一种亲核试剂，比如，三辛基膦是相对较弱的碱，使用时溶剂必须严格除氧，需要用惰性气体保护，若暴露在空气中会发生剧烈的氧化反应，生成三辛基氧化膦。经发明人研究发现，叔膦作为催化剂可能在使用时会造成体系内氧化膦含量升高，氧化膦的含量甚至会大于 1%，如若不除去，会导致产品中残留高含量的氧化膦，进而对产品的长期低温储存的稳定性带来影响。

在本发明制备过程中，可以向体系中加入催化剂毒物以终止反应。在一些具体的实施方式中，所用的催化剂毒物为硫酸二甲酯、磷酸酯、酰氯、硫或过氧化物，反应终止所需要的催化剂毒物的量取决于体系中催化剂的用量，通常终止剂的用量与体系中使用的催化剂用量等摩尔，考虑反应过程中催化剂的各种损失，占体系催化剂使用量60-90%当量的催化剂毒物足以终止反应。

在本发明中，终止反应后脱除反应体系中未反应的二异氰酸酯单体并测定脱除体系的部分中氧化膦含量，如本领域技术人员所熟知，可以采用气相色谱法检测脱除体系的部分中氧化膦含量。当测得其中氧化膦的含量不超过（即≤）1wt%时，可以将其直接回用至体系中补充单体和催化剂后继续进行反应；当测得脱除体系的部分中氧化膦的含量＞1wt%，可以将其进行减压蒸馏、萃取和/或精馏处理，以除去其中含有的氧化膦成分后，再将其回用至体系中进行后续反应。在一些优选的实施方式中，可以在 130-150℃的温度条件下，绝对压力为0.5-3kPa 的条件下进行减压蒸馏或精馏以除去脱除的部分中氧化膦的含量。

在本发明的制备方法中，聚合反应的温度为 0-150℃，优选为25-80℃。

在制备过程中，所述的二异氰酸酯单体选自六亚甲基二异氰酸酯（英文缩写为 HDI）、2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸

酯（英文缩写为 IPDI）、1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷、降冰片烷二亚甲基异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯、2,4,4-三甲基己二异氰酸酯和 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或多种。

本发明的制备方法中，适合的助催化剂可以与所述催化剂一同用于本发明的方法中。适合的助催化剂尤其包括低分子量的单价或多价脂肪醇、优选相对分子量为 32-200 的醇类化合物。上述醇类化合物包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、正己醇、2-乙基-1-己醇、1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇、丙二醇、异构的丁二醇、己二醇类或辛二醇类、二甘醇、双丙甘醇、2-乙基-1，3-己二醇、2，2，4-三甲基戊二醇、甘油或三羟甲基丙烷中的一种或多种，上述助催化剂的用量为反应体系中所述二异氰酸酯单体总质量 M 的 0-5wt%，优选为 0.01-3wt%。

另外，在本发明方法中，可在任何所需的时候加入稳定剂和添加剂，它们在多异氰酸酯化学领域是惯用的。例如，抗氧化剂，比如立体位阻苯酚(2，6-二-叔丁基苯酚、4-甲基-2，6-二-叔丁基苯酚)；光稳定剂，比如 HALS 胺、三唑等。

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

本发明的制备方法在现有技术的基础上，通过控制回用到体系的未反应单体中氧化膦的含量不超过 1wt%，使得到的含有脲二酮基团的多异氰酸酯在低温存储不易出现浑浊现象，提升了其低温存储的稳定性。

具体实施方式

以下通过具体实施例对本发明技术方案及其效果做进一步说明。应当理解，以下实施例仅用于说明本发明的内容，并不用于限制本发明的保护范围。应用本发明的构思对本发明进行的简单改变都在本发明要求保护的范围内。

本发明的实施例中采用如下的测试方法：

（1）反应转化率的测定：

使用凝胶色谱技术（LC-20AD/RID-10A,色谱柱为 MZ-Gel SDplus10E3A,5μm(8.0*300mm),MZ-Gel SDplus 500A 5μm(8.0*300mm),MZ-Gel SDplus 100A5μm (8.0*300mm)串联,岛津；流动相：四氢呋喃；流速:1.0mL/min；分析时间：40min,色谱柱温度：35℃）进行异氰酸酯原料定量，通过面积归一法测定体系内多聚物以及单体的面积，反应转化率（%）= S(单体峰面积)/S(各组分峰面积之和)*100%。

（2）异氰酸酯中脲二酮基团、NCO 基团含量测定方法：采用 13C-NMR 核磁共振法，使用仪器为 Bruker 400MHz 仪器，样品浓度为 50%（$CDCl_3$溶液），频率为 100MHz，以δ=77.0ppm $CDCl_3$作为位移参比。

（3）氧化膦的含量是通过气相色谱测定的，具体测定方法是本领域公知的技术，利用的气相色谱分析条件为：

色谱柱：Rxi-17+(30m*0.25mm*0.25μm)；进样量：1μL；分流比：30:1；进样口温度：240℃；载气（N_2）流速：1.0mL/min；程序升温：80℃保持 2min，以 10℃/min 升温至 260℃，保持 10min；FID 检测器温度：280℃；氢气流速：40mL/min；空气流速：400mL/min。

(4)粘度测定方法:动态力学粘度利用 BrookField DV-I Prime 粘度计，采用 S21 转子在 25℃下测定。

以下实施例中，采用的原料信息如下：

六亚甲基二异氰酸酯：万华化学，纯度＞99%；

2-乙基-1，3-己二醇：阿拉丁试剂，纯度＞99%；

三正辛基膦：西格玛试剂，纯度＞95%；

三环己基膦：阿拉丁试剂，纯度 96%；

叔丁基过氧化氢：阿拉丁试剂，纯度 50%；

硫酸二甲酯：阿拉丁试剂，纯度 98.5%。

以下实施例和对比例未做特殊说明的情况下，反应前至添加催化剂以及整个反应的过程中，保持反应液一直处于干燥的氮气保护下进行。

实施例 1

总质量 M 为 1000g 的六亚甲基二异氰酸酯（简称 HDI），在 50℃下搅拌依次加入 20g2-乙基-1，3-己二醇和 3g 三正辛基膦，并通过凝胶色谱定量监控反应体系中 HDI 的消耗质量 M1 占加入的 HDI 总质量 M 的比例；

当体系中 HDI 的消耗质量 M1 占加入的 HDI 总质量 M 的 50%时，加入 1.46g 的叔丁基过氧化氢并加热 1 小时达到 80℃将反应终止，在 150℃的温度和 1mbar 的压力下进行两级薄层蒸馏脱除反应体系中未反应的 HDI，并测得脱除的部分中氧化膦的含量占其中未反应的 HDI 含量的 0.15wt%；然后，将上述脱除的部分回用至体系中，并补入新鲜的 500gHDI 和 3g 三正辛基膦继续反应；

重复上述步骤第 18 次时，检测到的脱除的部分中氧化膦的含量占其中未反应的 HDI 含量的 0.98wt%；重复上述 19 次时，检测到脱除的部分中氧化膦的含量占其中未反应的 HDI 含量的 1.2wt%；

将第 19 次脱除的部分的未反应的单体在 130℃的温度和 0.5kPa 下进行减压蒸馏处理 1h 除去其中含有的氧化膦，并测得其中氧化膦含量为 0.3wt%时，将上述经处理后的部分回用至体系中，并补入新鲜的 550g（蒸馏损失 50g）HDI 和 3g 三正辛基膦继续反应；

当 HDI 的消耗质量占体系中 HDI 总质量 M 为 50%时，加入 1.46g 的叔丁基过氧化氢并加热 1 小时达到 80℃将反应终止，在 150℃的温度和 1mbar 的压力下进行两级薄层蒸馏脱除反应体系中未反应的 HDI，得到含有脲二酮基团的多异氰酸酯产品。

经检测，实施例 1 得到的多异氰酸酯产品的性能和基团含量如下：

粘度：162mPas/25℃；

NCO 基团的含量：21.8%；

脲二酮：40mol%。

实施例 2

总质量 M 为 1000g 的六亚甲基二异氰酸酯（简称 HDI），在 50℃

下搅拌依次加入 20g 2-乙基-1，3-己二醇和 3g 三正辛基膦，并通过凝胶色谱定量监控反应体系中 HDI 的消耗质量 M1 占加入的 HDI 总质量 M 的比例；

当体系中 HDI 的消耗质量 M1 占加入的 HDI 总质量 M 的 50%时，加入 1.02g 的硫酸二甲酯并加热 1 小时达到 80℃将反应终止，在 150℃的温度和 1mbar 的压力下进行两级薄层蒸馏脱除反应体系中未反应的 HDI，并测得脱除的部分中氧化膦的含量占其中未反应的 HDI 含量的 0.08wt%；然后，将上述脱除的部分回用至体系中，并补入新鲜的 500gHDI 和 3g 三正辛基膦继续反应；

重复上述步骤 20 次，跟踪测评每次回用单体中氧化膦的含量，当回用至 20 次时，回用的 HDI 中氧化膦含量为 0.87wt%，制备得到含有脲二酮基团的多异氰酸酯产品。

经检测，实施例 2 得到的多异氰酸酯产品的性能和基团含量如下：

粘度：168mPas/25℃；

NCO 基团的含量：21.75%；

脲二酮：41mol%。

实施例 3

总质量 M 为 1000g 的六亚甲基二异氰酸酯（简称 HDI），在 50℃下搅拌依次加入 20g 2-乙基-1，3-己二醇和 3g 三环己基膦，并通过凝胶色谱定量监控反应体系中 HDI 的消耗质量 M1 占加入的 HDI 总质量 M 的比例；

当体系中 HDI 的消耗质量 M1 占加入的 HDI 总质量 M 的 50%时，加入 1.93g 的叔丁基过氧化氢并加热 1 小时达到 80℃将反应终止，在 150℃的温度和 1mbar 的压力下进行两级薄层蒸馏脱除反应体系中未反应的 HDI，并测得脱除的部分中氧化膦的含量占其中未反应的 HDI 含量的 0.18wt%；然后，将上述脱除的部分回用至体系中，并补入新鲜的 500gHDI 和 3g 三环己基膦继续反应；

重复上述步骤第 19 次时，检测到的脱除的部分中氧化膦的含量

占其中未反应的HDI含量的0.98wt%；当回用至20次时，脱除部分中氧化膦含量为1.5wt%；

将第20次脱除部分的未反应单体在130℃的温度和0.5kPa下进行减压蒸馏处理1h除去其中含有的氧化膦，并测得其中氧化膦含量为0.38wt%时，将上述经处理后的部分回用至体系中，并补入新鲜的542g（蒸馏损失42g）HDI和3g三环己基膦继续反应；

当HDI的消耗质量占体系中HDI总质量M为50%时，加入1.46g的叔丁基过氧化氢并加热1小时达到80℃将反应终止，在150℃的温度和1mbar的压力下进行两级薄层蒸馏脱除反应体系中未反应的HDI，得到含有脲二酮基团的多异氰酸酯产品。

经检测,实施例3得到的多异氰酸酯产品的性能和基团含量如下：

粘度：165mPas/25℃；

NCO基团的含量：21.78%；

脲二酮：40mol%。

对比例1

总质量M为1000g的六亚甲基二异氰酸酯（简称HDI），在50℃温度条件下搅拌，依次加入20g 2-乙基-1，3-己二醇和3g三正辛基膦进行反应，并通过凝胶色谱定量监控反应体系中HDI的消耗质量M1占加入的HDI总质量M的比例；

当体系中HDI的消耗质量M1占加入的HDI总质量M的50%时，加入1.46g的叔丁基过氧化氢并加热1小时达到80℃将反应终止，在150℃的温度和1mbar的压力下进行两级薄层蒸馏脱除反应体系中未反应的HDI，并测得脱除的部分中氧化膦的含量占其中未反应的HDI含量的0.15wt%；然后将上述脱除的部分回用至体系中，并补入新鲜的500gHDI和3g三正辛基膦继续反应；并且重复上述步骤20次，跟踪测评每次回用单体中氧化膦的含量，回用的未反应的HDI中氧化膦含量最后稳定在1.2wt%，第21次得到含有脲二酮基团的多异氰酸酯产品。

经检测,对比例1得到的多异氰酸酯产品的性能和基团含量如下：

粘度：178mPas/25℃；

NCO 基团的含量：21.8%；

脲二酮：38mol%。

将上述实施例 1、2 和对比例 1 得到的含有脲二酮基团的多异氰酸酯产品储存在-10℃的环境中，每隔一周进行跟踪观察（跟踪观察 12 周），结果如下表 1：

表 1

序号	单体中氧化膦含量（wt%）	浑浊时间（周）
实施例 1	0.3	未浑浊
实施例 2	0.87	未浑浊
实施例 3	0.38	未浑浊
对比例 1	1.2	5

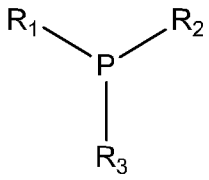
以上实施例中，通过控制脱除的未反应单体中氧化膦的含量至 1wt%以下，使得到的含有脲二酮基团的多异氰酸酯产品储存在-10℃的环境中不会出现浑浊的现象，提升了采用叔膦催化制备的脲二酮多异氰酸酯产品的低温稳定性。

权 利 要 求

1、一种含有脲二酮基团的多异氰酸酯的制备方法，反应体系中总质量为 M 的二异氰酸酯单体在叔膦催化下进行聚合反应制备含有脲二酮基团的多异氰酸酯，当体系中所述二异氰酸酯单体的消耗质量 M1 占所述二异氰酸酯单体的总质量 M 的比值达到所需比例后终止反应，脱除体系中未反应的二异氰酸酯单体并将其回用到所述体系，其特征在于，从所述体系中脱除的所述未反应的二异氰酸酯单体在回用到所述体系之前，控制所述未反应的二异氰酸酯单体中氧化膦的含量不超过 1wt%，优选不超过 0.5wt%。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，当体系中所述二异氰酸酯单体的消耗质量 M1 占所述体系中二异氰酸酯单体的总质量 M 的比值达到 10%-80%，优选 30%-70%，终止反应。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述的叔膦具有如下结构：



式 1，

其中，R_1、R_2、R_3 相互独立地选自脂肪族取代基或芳香族取代基。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述脂肪族取代基选自直链烷基、支链烷基或环烷基，所述芳香族取代基选自 C_7-C_{10} 的芳香族取代基；

优选地，所述脂肪族取代基选自 C_1-C_{10} 的直链烷基、C_3-C_{10} 的支链烷基、C_3-C_{10} 的环烷基；进一步优选为正丁基、叔丁基、正辛基或环己基；

优选地，所述芳香族取代基选自苄基。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述的叔膦用量为所述二异氰酸酯单体用量的 0.01-5wt%，优选为 0.1-3wt%。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的制备方法，其特征在于，在将未反应的二异氰酸酯单体回用到体系前，将其进行减压蒸馏、萃取和/或精馏处理以脱除其中含有的氧化膦，并使氧化膦的含量控制为不超过 1wt%。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述减压蒸馏或所述精馏处理的温度为 130-150℃，绝对压力为 0.5-3kPa。

8、根据权利要求 1-7 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述聚合反应的温度为 0-150℃，优选为 25-80℃。

9、根据权利要求 1-8 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述的二异氰酸酯单体选自六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷、降冰片烷二亚甲基异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯、2,4,4-三甲基己二异氰酸酯或 4,4′-二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或多种。

10、根据权利要求 1-9 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述体系中还含有助催化剂，所述的助催化剂选自醇类化合物，优选相对分子量为 32-200 的醇类化合物，所述助催化剂的用量为反应体系中所述二异氰酸酯单体总质量 M 的 0-5wt%，优选为 0.01-3wt%；

优选地，所述的醇类化合物包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、正己醇、2-乙基-1-己醇、1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇、丙二醇、异构的丁二醇、己二醇类、辛二醇类，二甘醇、双丙甘醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、甘油或三羟甲基丙烷中的一种或多种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/124363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/00(2006.01)i; C07D 229/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 18/-; C07D 229/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNKI, CNTXT, 申请人, 发明人, 异氰酸酯, 二聚物, 二聚体, 二聚异氰酸酯, 低聚物, 低聚体, 脲二酮, 膦, 氧化膦, 稳定性, 低温, dimer, oliomer, isocyanates, uretdione, uretedione, phosphine, oxide, stability, temperature

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1334264 A (BAYER AG) 06 February 2002 (2002-02-06) see description, page 1, line 27 to page 9, line 12	1-10
Y	CN 101209983 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 02 July 2008 (2008-07-02) see description, page 1, line 8 to page 2, line 5	1-10
Y	CN 1511858 A (BAYER AG) 14 July 2004 (2004-07-14) see description, page 3, line 13 to page 5, line 27	1-10
A	CN 1517336 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 04 August 2004 (2004-08-04) see entire document	1-10
A	CN 105061709 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 18 November 2015 (2015-11-18) see entire document	1-10
A	CN 108047428 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) 18 May 2018 (2018-05-18) see entire document	1-10
A	US 2006128926 A1 (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC.) 15 June 2006 (2006-06-15) see entire document	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 September 2019	**09 October 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/124363

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4994541 A (BAYER AG) 19 February 1991 (1991-02-19) see entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/124363

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1334264	A	06 February 2002	ES	2210070	T3	01 July 2004
				MX	PA01007240	A	06 August 2002
				JP	2002047333	A	12 February 2002
				HK	1043982	A1	06 October 2006
				EP	1174428	A2	23 January 2002
				US	6444778	B1	03 September 2002
				EP	1174428	A3	07 August 2002
				US	2002028930	A1	07 March 2002
				JP	5238113	B2	17 July 2013
				AT	253053	T	15 November 2003
				CN	1239474	C	01 February 2006
				DE	10035013	A1	31 January 2002
				EP	1174428	B1	29 October 2003
				BR	0102945	A	05 March 2002
CN	101209983	A	02 July 2008	CN	101209983	B	20 November 2013
				JP	2008163027	A	17 July 2008
				DE	102006061536	A1	03 July 2008
				US	2008161534	A1	03 July 2008
				EP	1939171	A1	02 July 2008
				US	7595422	B2	29 September 2009
				ES	2354837	T3	18 March 2011
				DE	502007005543	D1	16 December 2010
				JP	5207730	B2	12 June 2013
				AT	486845	T	15 November 2010
				EP	1939171	B1	03 November 2010
CN	1511858	A	14 July 2004	EP	1426393	A2	09 June 2004
				JP	2004182991	A	02 July 2004
				US	2004110915	A1	10 June 2004
				CA	2451794	A1	05 June 2004
				BR	0305411	A	31 August 2004
				EP	1426393	A3	04 November 2009
CN	1517336	A	04 August 2004	EP	1443064	B1	20 July 2011
				US	7060758	B2	13 June 2006
				JP	2004231699	A	19 August 2004
				EP	1443064	A1	04 August 2004
				US	2006128926	A1	15 June 2006
				CN	100584824	C	27 January 2010
				JP	4143825	B2	03 September 2008
				US	2004185264	A1	23 September 2004
CN	105061709	A	18 November 2015	CN	105061709	B	27 February 2018
CN	108047428	A	18 May 2018		None		
US	2006128926	A1	15 June 2006	EP	1443064	B1	20 July 2011
				US	7060758	B2	13 June 2006
				CN	1517336	A	04 August 2004
				JP	2004231699	A	19 August 2004
				EP	1443064	A1	04 August 2004
				CN	100584824	C	27 January 2010
				JP	4143825	B2	03 September 2008
				US	2004185264	A1	23 September 2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/124363

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 4994541 A	19 February 1991	KR 0141916 B1	01 July 1998
		CA 2006797 C	20 April 1999
		EP 0377177 B1	02 June 1993
		BR 9000003 A	09 October 1990
		JP H02228317 A	11 September 1990
		CA 2006797 A1	03 July 1990
		KR 900011815 A	02 August 1990
		EP 0377177 A1	11 July 1990
		JP 2849932 B2	27 January 1999
		ES 2040974 T3	01 November 1993
		DE 3900053 A1	12 July 1990

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/124363

A. 主题的分类

C08G 18/00(2006.01)i; C07D 229/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G 18/-; C07D 229/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNKI, CNTXT, 申请人, 发明人, 异氰酸酯, 二聚物, 二聚体, 二聚异氰酸酯, 低聚物, 低聚体, 脲二酮, 膦, 氧化膦, 稳定性, 低温, dimer, oliomer, isocyanates, uretdione, uretedione, phosphine, oxide, stability, temperature

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 1334264 A (拜尔公司) 2002年 2月 6日 (2002-02-06) 参见说明书第1页第27行至第9页第12行	1-10
Y	CN 101209983 A (拜尔材料科学股份公司) 2008年 7月 2日 (2008-07-02) 参见说明书第1页第8行至第2页第5行	1-10
Y	CN 1511858 A (拜尔公司) 2004年 7月 14日 (2004-07-14) 参见说明书第3页第13行至第5页第27行	1-10
A	CN 1517336 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2004年 8月 4日 (2004-08-04) 参见全文	1-10
A	CN 105061709 A (华南理工大学) 2015年 11月 18日 (2015-11-18) 参见全文	1-10
A	CN 108047428 A (万华化学集团股份有限公司) 2018年 5月 18日 (2018-05-18) 参见全文	1-10
A	US 2006128926 A1 (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 2006年 6月 15日 (2006-06-15) 参见全文	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 9月 23日	2019年 10月 9日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张雨竹 电话号码 62084423

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/124363

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 4994541 A (BAYER AG) 1991年 2月 19日 (1991 - 02 - 19) 参见全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/124363

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	1334264	A	2002年 2月 6日	ES	2210070	T3	2004年 7月 1日
				MX	PA01007240	A	2002年 8月 6日
				JP	2002047333	A	2002年 2月 12日
				HK	1043982	A1	2006年 10月 6日
				EP	1174428	A2	2002年 1月 23日
				US	6444778	B1	2002年 9月 3日
				EP	1174428	A3	2002年 8月 7日
				US	2002028930	A1	2002年 3月 7日
				JP	5238113	B2	2013年 7月 17日
				AT	253053	T	2003年 11月 15日
				CN	1239474	C	2006年 2月 1日
				DE	10035013	A1	2002年 1月 31日
				EP	1174428	B1	2003年 10月 29日
				BR	0102945	A	2002年 3月 5日
CN	101209983	A	2008年 7月 2日	CN	101209983	B	2013年 11月 20日
				JP	2008163027	A	2008年 7月 17日
				DE	102006061536	A1	2008年 7月 3日
				US	2008161534	A1	2008年 7月 3日
				EP	1939171	A1	2008年 7月 2日
				US	7595422	B2	2009年 9月 29日
				ES	2354837	T3	2011年 3月 18日
				DE	502007005543	D1	2010年 12月 16日
				JP	5207730	B2	2013年 6月 12日
				AT	486845	T	2010年 11月 15日
				EP	1939171	B1	2010年 11月 3日
CN	1511858	A	2004年 7月 14日	EP	1426393	A2	2004年 6月 9日
				JP	2004182991	A	2004年 7月 2日
				US	2004110915	A1	2004年 6月 10日
				CA	2451794	A1	2004年 6月 5日
				BR	0305411	A	2004年 8月 31日
				EP	1426393	A3	2009年 11月 4日
CN	1517336	A	2004年 8月 4日	EP	1443064	B1	2011年 7月 20日
				US	7060758	B2	2006年 6月 13日
				JP	2004231699	A	2004年 8月 19日
				EP	1443064	A1	2004年 8月 4日
				US	2006128926	A1	2006年 6月 15日
				CN	100584824	C	2010年 1月 27日
				JP	4143825	B2	2008年 9月 3日
				US	2004185264	A1	2004年 9月 23日
CN	105061709	A	2015年 11月 18日	CN	105061709	B	2018年 2月 27日
CN	108047428	A	2018年 5月 18日		无		
US	2006128926	A1	2006年 6月 15日	EP	1443064	B1	2011年 7月 20日
				US	7060758	B2	2006年 6月 13日
				CN	1517336	A	2004年 8月 4日
				JP	2004231699	A	2004年 8月 19日
				EP	1443064	A1	2004年 8月 4日
				CN	100584824	C	2010年 1月 27日
				JP	4143825	B2	2008年 9月 3日
				US	2004185264	A1	2004年 9月 23日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/124363

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	4994541	A	1991年 2月 19日	KR	0141916	B1	1998年 7月 1日
				CA	2006797	C	1999年 4月 20日
				EP	0377177	B1	1993年 6月 2日
				BR	9000003	A	1990年 10月 9日
				JP	H02228317	A	1990年 9月 11日
				CA	2006797	A1	1990年 7月 3日
				KR	900011815	A	1990年 8月 2日
				EP	0377177	A1	1990年 7月 11日
				JP	2849932	B2	1999年 1月 27日
				ES	2040974	T3	1993年 11月 1日
				DE	3900053	A1	1990年 7月 12日