(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
2022 年 9 月 9 日 (09.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/183604 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 18/12 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/44* (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) *C08G 18/34* (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/095919

(22) 国际申请日: 2021 年 5 月 26 日 (26.05.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110233082.4 2021年3月3日 (03.03.2021) CN

(71) 申请人: 四川大学 (SICHUAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国四川省成都市成都市武侯区南一环路24号, Sichuan 610044 (CN)。

(72) 发明人: 陈意 (CHEN, Yi); 中国四川省成都市都市武侯区南一环路24号, Sichuan 610044 (CN)。 周帅 (ZHOU, Shuai); 中国四川省成都市武侯区南一环路24号, Sichuan 610044 (CN)。 范浩军 (FAN, Haojun); 中国四川省成都市武侯区南一环路24号, Sichuan 610044 (CN)。 颜俊 (YAN, Jun); 中国四川省成都市武侯区南一环路24号, Sichuan 610044 (CN)。 李成祥 (LI, Chengxiang); 中国四川省成都市武侯区南一环路24号, Sichuan 6100447 (CN)。

(74) 代理人: 北京众合诚成知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHCC INTELLECTUAL PROPERTY CO., LTD); 中国北京市海淀区高梁桥斜街59号院1号楼801, Beijing 100044 (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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR COMPLETELY CONTINUOUSLY PREPARING WATERBORNE POLYURETHANE BY MEANS OF PREPOLYMERIZATION-EMULSIFICATION

(54) 发明名称: 一种预聚-乳化全连续制备水性聚氨酯的方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a process method for completely continuously preparing a waterborne polyurethane by means of prepolymerization-emulsification. In the method, a sonochemically enhanced double-screw extruder is used as a waterborne polyurethane prepolymerization and neutralization reactor, and a static mixer and a tubular emulgator are used as a prepolymer emulsification device for prepolymerization and emulsification in a completely continuous manner. The production efficiency is high, the cost is low, and the product quality is stable. The method is particularly suitable for producing a high-solid-content waterborne polyurethane. More importantly, additionally installing a specialized ultrasonic generator in a specific area of the double-screw extruder for a sonochemical treatment on a prepolymerization intermediate can significantly improve the reactivity of materials, such that a prepolymerization reaction can be rapidly completed at a low temperature of 70-80°C in a later stage. The production process is energy-saving and environmentally friendly, side reactions such as branching, crosslinking and degradation caused by high temperatures in the later stage are also avoided, and the obtained waterborne polyurethane is controllable in structure and stable in quality. The process method does not involve the use of any organic solvents, has no selectivity for raw materials, and is suitable for the synthesis of any type of waterborne polyurethane.

(57) 摘要: 本发明公开了一种预聚-乳化全连续制备水性聚氨酯的工艺方法。该方法以声化学强化的双螺杆挤出机作为水性聚氨酯预聚、中和反应器，以静态混合器、管式乳化器作为预聚体乳化装置，预聚、乳化全连续进行，生产效率高、成本低、产品质量稳定，尤其适用于高固含水性聚氨酯生产。更为重要的是，在双螺杆挤出机的特定区域，加装特殊超声发生器，对预聚中间体进行声化学处理，可显著提升物料反应活性，使预聚反应后期可在70-80℃低温条件下快速完成，生产工艺节能环保，也避免了后期高温导致的支化、交联、降解等副反应发生，获得的水性聚氨酯结构可控、品质稳定。上述工艺方法不使用任何有机溶剂，对原料无选择性，适用于任何类型水性聚氨酯的合成。

WO 2022/183604 A1

[见续页]

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, 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))。

一种预聚-乳化全连续制备水性聚氨酯的方法

技术领域

本发明涉及一种预聚-乳化全连续制备水性聚氨酯的方法，属于高分子材料领域。

背景技术

水性聚氨酯于上世纪60年代问世，是以水代替有机溶剂作为分散介质的新型聚氨酯体系。与传统溶剂型聚氨酯相比，水性聚氨酯在使用过程中仅有水挥发进入大气，环境友好，满足现代绿色化工过程要求；同时，由于分散介质为水，水性聚氨酯还具有无毒、不易燃、不易爆等特性，可取代传统溶剂型聚氨酯，广泛应用于皮革、合成革、生物医疗、家具、汽车及航空航天等领域，属国家重点发展的新材料。

目前，水性聚氨酯最常用的生产工艺为间歇式生产，即先在预聚反应釜中合成主链含亲水基团的聚氨酯预聚体，再将物料转移到分散釜中和并加水乳化。这种生产工艺主要存在如下缺点：（1）反应时间长（6-8小时），生产效率低，生产成本高；（2）生产过度依赖人工，自动化程度低；（3）产品质量不稳定，各批次间差距较大；（4）为便于乳化，预聚体中须添加低沸点有机溶剂降低粘度，乳化后再减压蒸馏去除溶剂，造成能耗增加与资源浪费；（5）产品固含量低，导致干燥和运输费用成本高。

连续化生产可解决传统间歇式生产存在的瓶颈问题。专利

CN202011253943.7 、 CN201310255840.8 、 CN201711045576.X 、 CN201711049518.4、CN201210116805.3 均采用双螺杆挤出机作为水性聚氨酯合成的反应器，可实现水性聚氨酯连续化生产。由于双螺杆挤出机的特点是生产效率高、作用时间短，上述专利只能通过提高反应温度（反应温度甚至超过了 200℃）缩短反应时间。然而，聚氨酯反应的温度一般在 70-90℃范围内，尤其是在反应后期，如温度超过 90℃，会引发支化、交联等副反应，破坏原料配比，导致产品结构失控，既难于乳化，也影响产品品质。

发明内容

本发明是为了克服现有技术存在的缺点和不足，提供一种预聚-乳化全连续制备水性聚氨酯的方法，其特征在于该方法的工艺步骤和条件如下，所用物料的份数均为重量份数：

（1）将二异氰酸酯 50-180 份、二元醇 80-300 份、小分子扩链剂 1-10 份、亲水扩链剂 5-20 份、催化剂 0.055-0.24 份混合均匀，再预热至 100-150℃，连续注入第一段双螺杆反应器，反应温度控制在 100-150℃，反应时间 2-4min；

（2）第一段反应完毕后，物料进入第二段超声处理区，超声强度为 200-300W/cm^2，频率为 25-30kHz，反应温度控制在 70-80℃，反应时间 3-6min；

（3）第二段反应完毕后，物料进入第三段双螺杆反应器，反应温度控制在 70-80℃，反应时间 5-8min；

（4）第三段反应完毕后，物料与中和剂 0-15 份进入第四段双螺杆反

应器，反应温度控制在 30-40℃，反应时间 1-2min，获得中和产物；

（5）将中和产物、去离子水 300-1100 份、后扩链剂 0-3 份同时注入第五段静态混合器进行预乳化；

（6）预乳化完毕后，物料进入第六段管式乳化器，循环流速为 200-400r/min，循环次数为 30-50 次，乳化时间为 20-40min，乳化后得到水性聚氨酯；

步骤（1）、（3）、（4）中所述双螺杆反应器螺杆的长度 L 与直径 D 比为 15≤L/D≤30，转速 200-300rmp；

步骤（1）中所述二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯中的一种或多种；

步骤（1）中所述二元醇为数均分子量在 500-8000 的聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚碳酸亚乙酯二醇、聚碳酸亚丙酯二醇中的一种或多种；

步骤（1）中所述小分子扩链剂为 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、乙二胺、1,4-丁二胺中的一种或多种；

步骤（1）中所述亲水扩链剂为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、甲基二乙醇胺、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠中一种或多种；

步骤（1）中所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、异辛酸铋、月桂酸铋、新癸酸铋中的一种或多种；

步骤（4）中所述中和剂是指将亲水扩链剂中的亲水基团中和成

离子基团的化合物；对于二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸亲水扩链剂，中和剂为三乙胺、二甲基乙醇胺中的一种或多种，对于甲基二乙醇胺亲水扩链剂，中和剂为甲酸、乙酸中的一种或多种，对于乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠亲水扩链剂，则无需中和剂；

步骤（5）中所述后扩链剂为乙二胺、己二胺、水合肼、对苯二胺中的一种或多种。

本发明所涉及的方法的原理是：

本发明经过大量实验后发现，在权力要求书步骤（1）条件（100-150℃）下预反应 2-4min 后，水性聚氨酯的反应程度约为 15-20%，这一阶段虽温度较高，但副反应很少。在这一阶段后，如物料经过步骤（2）所述超声处理，在超声的空化作用下，物料中异氰酸酯基团与羟基、氨基的反应活性将大幅提升；后期只需在 70-80℃的双螺杆反应器中反应 5-8min，就可以完成全部反应。由于后期反应温度与传统间歇式工艺无异，避免了后期高温导致的副产物增多、产品结构失控问题。

需要指出的是，超声处理区的添加时机和条件须严格限制。实验发现，如第二段超声处理过早，对物料反应活性提升不够，第三段 70-80℃低温无法在短时间内将反应推进至 100%；如第二段超声处理过晚，对物料反应活性提升过度，在第三段会出现大量副反应，产物粘度暴增，甚至无法正常乳化。与此同时，第二段超声处理的时间、强度、频率、温度也须严格限定为权力要求书步骤（2）中所述条件，否者对物料反应活性的提升也会出现不足或过度。

与现有技术相比，本发明所涉及的方法的有益效果为：

（1）在第一、三段双螺杆反应器之间添加一超声处理区，严格限制超声处理的时间、强度、温度、频率，可显著提升水性聚氨酯预聚中间体的反应活性，使反应后期可在 70-80℃低温条件下进行，同时反应时间不会大幅延长，保持了双螺杆挤出反应的高效性，生产方法节能环保，反应副反应少，产品结构可控；

（2）本发明的整个预聚、乳化过程全连续进行，生产效率高，自动化程度高，生产成本低，产品质量稳定，尤其适用于高固含水性聚氨酯生产；

（3）本发明涉及的工艺方法不使用任何有机溶剂，对原料无选择性，适用于任何类型水性聚氨酯的合成。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行具体的描述，只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限定，该领域的技术工程师可根据上述发明的内容对本发明作出一些非本质的改进和调整。

实施例 1：

配方：（重量份数）

80 份聚合物二元醇：聚碳酸亚乙酯二醇（Mn=3000）

50 份二异氰酸酯：异佛尔酮二异氰酸酯

2 份小分子扩链剂：1,3-丙二醇

5 份亲水扩链剂：甲基二乙醇胺

0.055 份催化剂：二月桂酸二丁基锡

300 份去离子水

1.93 份中和剂：甲酸

2 份后扩链剂：乙二胺

制备方法：

（1）将异佛尔酮二异氰酸酯 50 份、聚碳酸亚乙酯二醇（Mn=3000）80 份、小分子扩链剂（1,3-丙二醇）2 份、亲水扩链剂（甲基二乙醇胺）5 份、催化剂（二月桂酸二丁基锡）0.055 份混合均匀，再预热至 100℃，连续注入第一段双螺杆反应器，反应温度控制在 120℃，反应时间 3min；

（2）第一段反应完毕后，物料进入第二段超声处理区，超声强度为 200W/cm^2，频率为 25kHz，反应温度控制在 70℃，反应时间 6min；

（3）第二段反应完毕后，物料进入第三段双螺杆反应器，反应温度控制在 70℃，反应时间 8min；

（4）第三段反应完毕后，物料与 1.93 份中和剂（甲酸）进入第四段双螺杆反应器，反应温度控制在 30℃，反应时间 2min，获得中和产物；

（5）将中和产物、去离子水 300 份、后扩链剂（乙二胺）2 份同时注入第五段静态混合器进行预乳化；

（6）预乳化完毕后，物料进入第六段管式乳化器，循环流速为 200r/min，循环次数为 35 次，乳化时间为 40min，乳化后得到水性聚氨酯；

步骤（1）、（3）、（4）中所述双螺杆反应器螺杆的长度 L 与直径 D 比为 L/D=20，转速 200rmp。

实施例 2：

配方：（重量份数）

200 份聚合物二元醇：聚碳酸亚乙酯二醇（Mn=2000）

100 份二异氰酸酯：甲苯二异氰酸酯

6 份小分子扩链剂：1,4-丁二醇

15 份亲水扩链剂：二羟甲基丙酸

0.15 份催化剂：异辛酸铋

400 份去离子水

10 份中和剂：二甲基乙醇胺

2.5 份后扩链剂：水合肼

制备方法：

（1）将甲苯二异氰酸酯 100 份、聚碳酸亚乙酯二醇（Mn=2000）200 份、小分子扩链剂（1,4-丁二醇）6 份、亲水扩链剂（二羟甲基丙酸）15 份、催化剂（异辛酸铋）0.15 份混合均匀，再预热至 120℃，连续注入第一段双螺杆反应器，反应温度控制在 130℃，反应时间 3min；

（2）第一段反应完毕后，物料进入第二段超声处理区，超声强度为 300W/cm^2，频率为 30kHz，反应温度控制在 72℃，反应时间 4min；

（3）第二段反应完毕后，物料进入第三段双螺杆反应器，反应温度控制在 75℃，反应时间 6min；

（4）第三段反应完毕后，物料与 10 份中和剂（二甲基乙醇胺）进入第四段双螺杆反应器，反应温度控制在 35℃，反应时间 1.5min，获得中和产物；

（5）将中和产物、去离子水 400 份、后扩链剂（水合肼）2.5 份同时注入第五段静态混合器进行预乳化；

（6）预乳化完毕后，物料进入第六段管式乳化器，循环流速为 300r/min，循环次数为 40 次，乳化时间为 30min，乳化后得到水性聚氨酯；

步骤（1）、（3）、（4）中所述双螺杆反应器螺杆的长度 L 与直径 D 比为 L/D=25，转速 250rmp。

实施例 3：

配方：（重量份数）

300 份聚合物二元醇：聚乙二醇（Mn=2000）

180 份二异氰酸酯：六亚甲基二异氰酸酯

8 份小分子扩链剂：乙二醇

20 份亲水扩链剂：1,4-丁二醇-2-磺酸钠

0.22 份催化剂：月桂酸铋

400 份去离子水

2 份后扩链剂：对苯二胺

（1）将六亚甲基二异氰酸酯 180 份、聚乙二醇（Mn=2000）300 份、小分子扩链剂（乙二醇）8 份、亲水扩链剂（1,4-丁二醇-2-磺酸钠）20 份、催化剂（月桂酸铋）0.22 份混合均匀，再预热至 120℃，连续注入第一段双螺杆反应器，反应温度控制在 140℃，反应时间 2min；

（2）第一段反应完毕后，物料进入第二段超声处理区，超声强度为 250W/cm^2，频率为 25kHz，反应温度控制在 78℃，反应时间 3min；

（3）第二段反应完毕后，物料进入第三段双螺杆反应器，反应温度控制在 80℃，反应时间 5min；

（4）第三段反应完毕后，物料直接进入第四段双螺杆反应器，反应温度控制在 40℃，反应时间 1min，获得反应产物；

（5）将反应产物、去离子水 400 份、后扩链剂（对苯二胺）2 份同时注入第五段静态混合器进行预乳化；

（6）预乳化完毕后，物料进入第六段管式乳化器，循环流速为 400r/min，循环次数为 40 次，乳化时间为 35min，乳化后得到水性聚氨酯；

步骤（1）、（3）、（4）中所述双螺杆反应器螺杆的长度 L 与直径 D 比为 L/D=20，转速 300rmp。

实施例 1-3 所制得的水性聚氨酯的物性如下：

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3
固含量	31%	45%	56%
乳液粘度（20℃）	245cP	420cP	580cP
拉伸 100%时模量	1.3	1.9	4.2
拉伸强度（MPa）	9	26	38
断裂伸长率	840	930	1150

权 利 要 求 书

1、一种预聚-乳化全连续制备水性聚氨酯的方法，其特征在于该方法的工艺步骤和条件如下，所用物料的份数均为重量份数：

（1）将二异氰酸酯 50-180 份、二元醇 80-300 份、小分子扩链剂 1-10 份、亲水扩链剂 5-20 份、催化剂 0.055-0.24 份混合均匀，再预热至 100-150℃，连续注入第一段双螺杆反应器，反应温度控制在 100-150℃，反应时间 2-4min；

（2）第一段反应完毕后，物料进入第二段超声处理区，超声强度为 200-300W/cm^2，频率为 25-30kHz，反应温度控制在 70-80℃，反应时间 3-6min；

（3）第二段反应完毕后，物料进入第三段双螺杆反应器，反应温度控制在 70-80℃，反应时间 5-8min；

（4）第三段反应完毕后，物料与中和剂 0-15 份进入第四段双螺杆反应器，反应温度控制在 30-40℃，反应时间 1-2min，获得中和产物；

（5）将中和产物、去离子水 300-1100 份、后扩链剂 0-3 份同时注入第五段静态混合器进行预乳化；

（6）预乳化完毕后，物料进入第六段管式乳化器，循环流速为 200-400r/min，循环次数为 30-50 次，乳化时间为 20-40min，乳化后得到水性聚氨酯；

步骤（1）、（3）、（4）中所述双螺杆反应器螺杆的长度 L 与直径 D 比为 15≤L/D≤30，转速 200-300rmp；

步骤（1）中所述二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异

氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯中的一种或多种；

步骤（1）中所述二元醇为数均分子量在500-8000的聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚碳酸亚乙酯二醇、聚碳酸亚丙酯二醇中的一种或多种；

步骤（1）中所述小分子扩链剂为1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、乙二胺、1,4-丁二胺中的一种或多种；

步骤（1）中所述亲水扩链剂为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、甲基二乙醇胺、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠中一种或多种；

步骤（1）中所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、异辛酸铋、月桂酸铋、新癸酸铋中的一种或多种；

步骤（4）中所述中和剂是指将亲水扩链剂中的亲水基团中和成离子基团的化合物；对于二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸亲水扩链剂，中和剂为三乙胺、二甲基乙醇胺中的一种或多种，对于甲基二乙醇胺亲水扩链剂，中和剂为甲酸、乙酸中的一种或多种，对于乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠亲水扩链剂，则无需中和剂；

步骤（5）中所述后扩链剂为乙二胺、己二胺、水合肼、对苯二胺中的一种或多种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/095919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/12(2006.01)i; C08G 18/76(2006.01)i; C08G 18/75(2006.01)i; C08G 18/73(2006.01)i; C08G 18/66(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i; C08G 18/44(2006.01)i; C08G 18/34(2006.01)i; C08G 18/32(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)

C08G18/-

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)

CNABS, CNTXT, CNKI, 读秀, DUXIU: 四川大学, 陈意, 周帅, 范浩军, 颜俊, 李成祥, 连续, 超声, 螺杆挤出, 水性, 分散, 乳化, 聚氨酯, 异氰酸酯, 多元醇, 聚醚, 聚酯, 聚碳酸酯, 扩链剂; VEN, WOTXT, USTXT, CNKI, Web of science: yi chen, shuai zhou, haojun fan, jun yan, chenxiang li, ultrasound, supersound, ultrasonic, screw extruder, continu+ process, polyurethane?, waterborne+, dispersion?, +isocyanate+, polyol, polyether, polyester, polycarbonate, chain extender

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112341590 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 09 February 2021 (2021-02-09) description, paragraphs 0014-0022, 0038-0046 and 0050, and embodiment 1	1
A	CN 108097194 A (WANHUA CHEMICAL (NINGBO) CO., LTD. et al.) 01 June 2018 (2018-06-01) entire document	1
A	CN 107903376 A (SHANGHAI HUAFON NEW MATERIAL RESEARCH & DEVELOPMENT TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 April 2018 (2018-04-13) entire document	1
A	CN 107903377 A (SHANGHAI HUAFON NEW MATERIAL RESEARCH & DEVELOPMENT TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 April 2018 (2018-04-13) entire document	1
A	CN 106590394 A (QINGYUAN MEIJIALE ENVIRONMENTAL PROTECTION NEW MATERIAL CO., LTD.) 26 April 2017 (2017-04-26) entire document	1

☑ 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
01 July 2021	**25 August 2021**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0384165 B1 (BASF AG) 05 January 1994 (1994-01-05) entire document	1
A	CN 109734866 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 May 2019 (2019-05-10) entire document	1
A	JP 2005232277 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC. et al.) 02 September 2005 (2005-09-02) entire document	1
A	US 4879322 A (MOBAY CORPORATION) 07 November 1989 (1989-11-07) entire document	1
A	US 4742095 A (MOBAY CORPORATION) 03 May 1988 (1988-05-03) entire document	1
A	DE 4219964 A1 (BASF SCHWARZHEIDE GMBH) 23 December 1993 (1993-12-23) entire document	1
A	CN 102633971 A (WANG WUSHENG) 15 August 2012 (2012-08-15) entire document	1
A	KEYVANI, M. ""improved polyurethane dispersion stability via continuous process"" *Advances in Polymer Technology,* Vol. 3, No. 22, 30 June 2003 (2003-06-30), ISSN: 0730-6679, pages 218-224	1
A	陆颖 等 (LU, Ying et al.). ""水性聚氨酯专利技术热点问题浅述", (Non-official translation: A Brief Introduction to Hot Issues of Waterborne Polyurethane Patent Technology)" *聚氨酯工业 (Polyurethane Industry),* Vol. 34, No. 1, 28 February 2019 (2019-02-28), ISSN: 1005-1902, pages 1-4	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/095919

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112341590 A	09 February 2021	None	
CN 108097194 A	01 June 2018	CN 108097194 B	28 August 2020
CN 107903376 A	13 April 2018	None	
CN 107903377 A	13 April 2018	None	
CN 106590394 A	26 April 2017	CN 106590394 B	02 November 2018
EP 0384165 B1	05 January 1994	DE 59004064 D1	17 February 1994
		EP 0384165 A2	29 August 1990
		DE 3905007 A1	23 August 1990
		JP H02261824 A	24 October 1990
		US 5124073 A	23 June 1992
		ES 2047167 T3	16 February 1994
		EP 0384165 A3	26 June 1991
CN 109734866 A	10 May 2019	None	
JP 2005232277 A	02 September 2005	JP 4783553 B2	28 September 2011
US 4879322 A	07 November 1989	CA 1304869 C	07 July 1992
US 4742095 A	03 May 1988	None	
DE 4219964 A1	23 December 1993	None	
CN 102633971 A	15 August 2012	CN 102633971 B	12 March 2014

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/095919

A. 主题的分类

C08G 18/12(2006.01)i; C08G 18/76(2006.01)i; C08G 18/75(2006.01)i; C08G 18/73(2006.01)i; C08G 18/66(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i; C08G 18/44(2006.01)i; C08G 18/34(2006.01)i; C08G 18/32(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)

C08G18/-

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））

CNABS,CNTXT,CNKI，读秀：四川大学，陈意，周帅，范浩军，颜俊，李成祥，连续，超声，螺杆挤出，水性，分散，乳化，聚氨酯，异氰酸酯，多元醇，聚醚，聚酯，聚碳酸酯，扩链剂; VEN,WOTXT,USTXT,CNKI,Web of science: yi chen, shuai zhou, haojun fan, jun yan, chenxiang li, ultrasound, supersound, ultrasonic, screw extruder, continu+ process, polyurethane?, waterborne+, dispersion?, +isocyanate+, polyol, polyether, polyester, polycarbonate, chain extender

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
X	CN 112341590 A (中山大学) 2021年 2月 9日 (2021-02-09) 说明书第0014-0022，0038-0046，0050段，实施例1	1
A	CN 108097194 A (万华化学宁波有限公司 等) 2018年 6月 1日 (2018-06-01) 全文	1
A	CN 107903376 A (上海华峰新材料研发科技有限公司) 2018年 4月 13日 (2018-04-13) 全文	1
A	CN 107903377 A (上海华峰新材料研发科技有限公司) 2018年 4月 13日 (2018-04-13) 全文	1
A	CN 106590394 A (清远市美佳乐环保新材股份有限公司) 2017年 4月 26日 (2017-04-26) 全文	1

☑ 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
2021年 7月 1日	2021年 8月 25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 徐欢欢 电话号码 （86-28）62968572

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	EP 0384165 B1 (BASF AG) 1994年 1月 5日 (1994-01-05) 全文	1
A	CN 109734866 A (华南理工大学) 2019年 5月 10日 (2019-05-10) 全文	1
A	JP 2005232277 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC et al.) 2005年 9月 2日 (2005-09-02) 全文	1
A	US 4879322 A (MOBAY CORP) 1989年 11月 7日 (1989-11-07) 全文	1
A	US 4742095 A (MOBAY CORP) 1988年 5月 3日 (1988-05-03) 全文	1
A	DE 4219964 A1 (BASF SCHWARZHEIDE GMBH) 1993年 12月 23日 (1993-12-23) 全文	1
A	CN 102633971 A (王武生) 2012年 8月 15日 (2012-08-15) 全文	1
A	MAJID, Keyvani. ″“improved polyurethane dispersion stability via continuous process”″ 《Advances in Polymer Technology》, 第3卷, 第22期, 2003年 6月 30日 (2003-06-30), ISSN: 0730-6679, 第218-224页	1
A	陆颖 等. ″“水性聚氨酯专利技术热点问题浅述”″ 《聚氨酯工业》, 第34卷, 第1期, 2019年 2月 28日 (2019-02-28), ISSN: 1005-1902, 第1-4页	1

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/095919

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	112341590	A	2021年 2月 9日	无			
CN	108097194	A	2018年 6月 1日	CN	108097194	B	2020年 8月 28日
CN	107903376	A	2018年 4月 13日	无			
CN	107903377	A	2018年 4月 13日	无			
CN	106590394	A	2017年 4月 26日	CN	106590394	B	2018年 11月 2日
EP	0384165	B1	1994年 1月 5日	DE	59004064	D1	1994年 2月 17日
				EP	0384165	A2	1990年 8月 29日
				DE	3905007	A1	1990年 8月 23日
				JP	H02261824	A	1990年 10月 24日
				US	5124073	A	1992年 6月 23日
				ES	2047167	T3	1994年 2月 16日
				EP	0384165	A3	1991年 6月 26日
CN	109734866	A	2019年 5月 10日	无			
JP	2005232277	A	2005年 9月 2日	JP	4783553	B2	2011年 9月 28日
US	4879322	A	1989年 11月 7日	CA	1304869	C	1992年 7月 7日
US	4742095	A	1988年 5月 3日	无			
DE	4219964	A1	1993年 12月 23日	无			
CN	102633971	A	2012年 8月 15日	CN	102633971	B	2014年 3月 12日