



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102442959 B

(45)授权公告日 2016.07.27

(21)申请号 201110265770.5

(22)申请日 2011.08.03

(30)优先权数据

102010038845.9 2010.08.03 DE

(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 F·里希特 M·布拉姆

(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 林森

(51)Int.Cl.

C07D 251/34(2006.01)

C07D 273/04(2006.01)

C07D 229/00(2006.01)

(56)对比文件

CA 2244486 A1,1998.08.03,说明书第5页

第1-26行,第6页第15-25行,第7页第5行式(IV)
化合物,第14页第4-9行,第15页第20-30行,实施
例4.

US 4837321 A1,1989.06.06,说明书第2栏
第8-15行,第25-30行,权利要求1-6.

EP 0315692 A1,1988.12.01,说明书第5页
第1-7行,权利要求1-5.

CN 101463119 A,2009.06.24,权利要求1-
33.

CN 100509898 C,2009.01.08,权利要求1-
6.

GB 837120 A,1960.06.09,全文.

US 5914383 A,1999.06.22,说明书第6-7、
11-14栏,权利要求1-6.

阎宏永 等.异氰酸酯改性与应用.《涂料工
业》.2007,第37卷(第8期),第63-66页.

审查员 林子婷

权利要求书1页 说明书9页

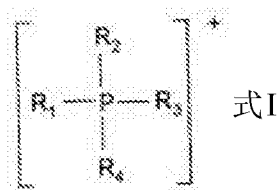
(54)发明名称

多异氰酸酯的制备方法及其用途

(57)摘要

本发明涉及特定的磷盐作为异氰酸酯改性
(低聚或聚合)的催化剂的用途,并涉及相应改性
的异氰酸酯的制备方法。

1. 盐在异氰酸酯的聚合中的用途, 其中所述 **磷** 盐含有至少一个直接键接到所述 **磷** 盐阳离子的P原子上的环烷基取代基, 特征在于所使用的 **磷** 盐的阳离子对应于通式I:



其中, R₁到R₄彼此独立地表示相同或者不同的, 来自基团C₁-到C₂₀-烷基、C₃-到C₂₀-环烷基、C₇-到C₂₀-芳烷基和C₆-C₂₀芳基的有机基团, 其中C₁-到C₂₀-烷基和C₇-到C₂₀-芳烷基是任选地支化和/或取代的, 并且C₃-到C₂₀-环烷基和C₆-C₂₀芳基是任选地取代的, 前提条件是基团R₁到R₄的至少一个表示C₃-到C₂₀-环烷基基团, 并且所述环烷基环的碳原子直接键接到所述P原子上。

2. 根据权利要求1的用途, 其中所述聚合是低聚。

3. 根据权利要求1或2的用途, 特征在于式I的所述阳离子是其中R₁到R₄彼此独立地表示相同或者不同的来自基团C₁-到C₂₀-烷基、环戊基和环己基的有机基团的那些, 其中所述烷基基团可以是支化的且所述环烷基可以是取代的, 前提条件是所述基团R₁到R₄的至少两个表示环戊基和/或环己基基团, 并且那些基团通过环碳原子各自直接键接到所述P原子上。

4. 根据权利要求1或2的用途, 特征在于所述通式(I)的 **磷** 盐阳离子的抗衡离子X⁻是氟离子(F⁻)或二-或聚(氢)氟离子[F⁻_x(HF)_m], 其中m表示从0.001到20的整数或分数。

5. 根据权利要求1或2的用途, 特征在于使用了具有官能度 ≥ 2的脂肪族、脂环族或芳脂族的二或多异氰酸酯。

6. 异氰酸酯改性的方法, 其中使

a) 至少一种具有NCO官能度 ≥ 1的有机异氰酸酯,

b) 含有根据权利要求1-4中任一项所限定的至少一种 **磷** 盐的催化剂,

c) 任选地溶剂和

d) 任选地添加剂

反应。

7. 根据权利要求6的方法, 特征在于使用了具有官能度 ≥ 2的脂肪族、脂环族或芳脂族的二或多异氰酸酯。

8. 根据权利要求6或7的方法, 特征在于所述方法在0℃到+250℃的温度范围进行。

9. 根据权利要求6或7的方法, 特征在于当使用的单体二异氰酸酯转化5-80%后停止该方法。

10. 根据权利要求6或7的方法, 特征在于将未转化的单体从所述反应混合物中分离。

多异氰酸酯的制备方法及其用途

[0001] 本发明涉及特定的磷盐作为异氰酸酯改性(低聚或聚合)的催化剂的用途,并涉及相应改性的异氰酸酯的制备方法。

[0002] 异氰酸酯的低聚或聚合,这里概括为异氰酸酯改性,长久以来已经广为所知。如果所述改性的多异氰酸酯含有自由NCO基团,其也可以任选地采用阻滞剂暂时灭活(deactivated),则它们是用于生产很多聚氨酯塑料和涂料组合物的特别高质量的起始原料。

[0003] 已经建立了许多用于异氰酸酯改性的工业方法,其中通常通过加入催化剂转化所述要被改性的异氰酸酯,大多数情况下为二异氰酸酯,然后,当要被改性的异氰酸酯已达到期望的转化率时,通过合适的方法使所述催化剂成为非活性(灭活),并且通常将所得到的多异氰酸酯与未转化的单体分离。在H.J.Laas等,J. Prakt.Chem.1994,336,185页及以下中可以找到现有技术中这些方法的汇编。

[0004] 已经证明具有离子结构的化合物作为改性催化剂是成功的,因为它们可以以非常少的量使用并极其迅速地得到想要的结果。

[0005] 此外,使用四有机磷作为对于异氰酸酯具有催化活性的阴离子的阳离子的可能性通常是已知的,所述阴离子例如氢氧根、链烷酸根、烷氧根等,尽管通常没有将其作为特别优选给予关注,参见:H.J.Laas等,J. Prakt.Chem.1994,336,185页及以下。

[0006] 此外,使用(氢聚)氟化物,任选地也以其磷盐的形式用于异氰酸酯改性,也是已知的,特别是参见EP-A962455,EP-A962454,EP-A896009,EP-A798299,EP-A447074,EP-A379914,EP-A339396,EP-A315692,EP-A295926和EP-A235388。

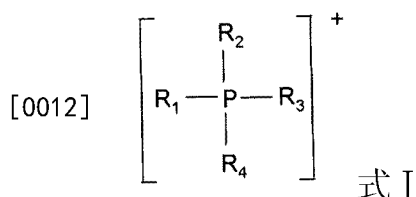
[0007] 然而,当进行所述改性反应时,现有技术中的四有机磷(氢聚)氟化物显示出如下缺点:有时地,当使用时,所述反应仅仅能够通过催化剂的连续计量加入来维持,也就是说,在技术层面,与改性反应相比,异氰酸酯介质中的所述催化剂的极快的分解速度是不可接受的。

[0008] 本发明的目的是开发一种使用磷盐作为催化剂的改性方法,其将不受上述缺点阻碍。

[0009] 通过本发明提供的方法这已经成为可能。

[0010] 本发明提供了含有至少一个直接键接到磷阳离子的P原子上的环烷基取代基的磷盐在异氰酸酯改性中的用途。

[0011] 优选的用于异氰酸酯改性的磷盐是其阳离子对应于通式I的那些:



[0013] 其中,R₁到R₄彼此独立地表示相同或者不同的,任选地支化和/或取代的来自基团

C₁-到C₂₀-烷基、C₃-到C₂₀-环烷基、C₇-到C₂₀-芳烷基和C₆-C₂₀芳基的有机基团，

[0014] 其前提条件是，所述基团R₁到R₄的至少一个表示任选地支化和/或取代的C₃-到C₂₀-环烷基基团，并且所述环烷基环的碳原子直接键接到所述P原子上。

[0015] 式I优选的阳离子是其中R₁到R₄彼此独立地表示相同或者不同的来自基团C₁-到C₂₀-烷基、环戊基和环己基的有机基团的那些，其中所述烷基基团可以是支化的且所述环烷基基团可以是取代的，

[0016] 其前提条件是，所述基团R₁到R₄的至少两个表示任选取代的环戊基和/或环己基基团，并且这些基团通过环碳原子各自直接键接到所述P原子上。

[0017] 特别优选的用于异氰酸酯改性的磷盐是上述提及的类型的那些，其中使用下列物质作为通式(I)的磷盐阳离子的阴离子X⁻：氟离子(F⁻)，二-或聚(氢)氟离子([F_x(HF)_m)⁻，其中m表示从0.001到20的整数或分数，优选从0.1到20，特别优选从0.5到20，最优选从0.5到5。

[0018] 催化剂可以单独使用或者与彼此的任意混合物共同使用。

[0019] 本发明进一步提供了异氰酸酯改性的方法，其中使

[0020] a)至少一种具有NCO官能度≥1的有机异氰酸酯，

[0021] b)含有至少一种根据本发明使用的磷盐的催化剂，

[0022] c)任选地溶剂和

[0023] d)任选地添加剂

[0024] 反应。

[0025] 根据本发明的改性方法以一种简单的方式非常普遍地生产出宽范围的具有高质量并因此对于聚氨酯领域非常有价值的多异氰酸酯。根据所使用的起始(二)异氰酸酯，通过本发明的方法生产出称为异氰酸酯三聚体型的多异氰酸酯(即含有异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮结构)，伴随少部分的脲二酮基(异氰酸酯二聚体)。随着反应温度升高，所述方法产物中后者的比例增加。

[0026] 为了实施根据本发明的方法，原则上可以使用任何现有技术已知的单、二或多异氰酸酯，单独使用或者与彼此的任意混合物共同使用。

[0027] 可以提及的例子包括：六亚甲基二异氰酸酯(HDI)，2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯，2,4,4-三甲基-1,6-己烷二异氰酸酯，2,2,4-三甲基-1,6-己烷二异氰酸酯，4-异氰酸根甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯，3(4)-异氰酸根甲基-1-甲基环己基异氰酸酯(IMCI)，异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)，1,3-和1,4-双(异氰酸根甲基)苯(XDI)，1,3-和1,4-双(异氰酸根甲基)环己烷(H6XDI)，2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)，双(4-异氰酸根苯基)甲烷(4,4' MDI)，4-异氰酸根苯基-2-异氰酸根苯基甲烷(2,4' MDI)，以及可通过甲醛-苯胺缩聚反应以及随后的所得到的(多)胺类转化为相应的(多)异氰酸酯(聚合物MDI)得到的多核产品。

[0028] 优选使用具有官能度≥2的脂肪族、脂环族或芳脂族的二或多异氰酸酯。

[0029] 特别优选使用脂肪族、脂环族或芳脂族的二异氰酸酯。

[0030] 最优选的是六亚甲基二异氰酸酯(HDI)，2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯，2,4,4-三甲基-1,6-己烷二异氰酸酯，2,2,4-三甲基-1,6-己烷二异氰酸酯，4-异氰酸根甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯，3(4)-异氰酸根甲基-1-甲基环己基异氰酸酯(IMCI)，异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)，1,3-和1,4-双(异氰酸根甲基)苯(XDI)，1,3-和1,4-双(异氰酸根甲基)环己烷

(H6XDI)。

[0031] 上述异氰酸酯是通过何种方法生产的是不相关的,即无论是否使用光气。

[0032] 根据本发明的方法所使用的催化剂的含量,主要通过使用的异氰酸酯和期望的反应速率控制,且在0.001-5mol%的范围内,基于所使用的异氰酸酯和催化剂的总量。优选使用0.002-2mol%催化剂。

[0033] 根据本发明的方法所使用的催化剂可以是未稀释的或者溶于溶剂中。合适的溶剂是不与所述催化剂反应且能够将其溶解到足够的程度的任意的化合物,例如脂肪族或芳族烃类、醇类、酮类、酯类以及醚类。优选使用醇类。

[0034] 根据本发明的方法可以在从0℃到+250℃的温度范围进行,优选从20到180℃,特别优选40到150℃,且可以在任何期望的转化率终止,优选在使用的单体二异氰酸酯已经转化5到80%之后,特别优选10到60%。

[0035] 为了终止反应而灭活所述催化剂,现有技术中先前描述的所有方法原则上都是可能的,例如,(亚或超)化学计量的酸或酸的衍生物的加入(例如,苯甲酰氯,含磷或含硫的酸的酸酯,那些酸本身等等,但不含HF),吸附性结合催化剂以及随后的通过过滤的分离,等等。

[0036] 催化剂灭活之后,可以使用任意已知的分离技术将所述未转化的单体和伴随使用的溶剂分离,例如,蒸馏,任选地以薄层蒸馏的特定形式,提取或结晶/过滤。当然,也可以使用这些技术的两种或多种的结合。

[0037] 如果根据本发明制备的多异氰酸酯仍将含有自由的未转化的单体,例如对于进一步加工成NCO-封端产品是需要的,则所述催化剂灭活后的单体分离可以省去。

[0038] 优选将未转化的单体分离掉。分离后,根据本发明的产品优选具有<0.5%,优选<0.1wt%的残余单体。

[0039] 优选将未转化的单体通过蒸馏分离掉。

[0040] 与通过含有在P原子上的芳基和/或支链烷基的季磷盐,例如三苯基-丁基-、四-正丁基-或四-正辛基磷盐(参见对比实施例)的催化相比,在本发明的方法中在其他条件相同的情况下观察到了显著提高的催化剂寿命-其没有像现有技术的上述化合物那样急剧地下降,并且这已经在实施例和对比实施例中通过转换频率(TOF)证实。后者定义为,基于在低聚反应中转化的NCO基团的量A,为此需要的催化剂的量B和反应时间t,根据下列方程式:

[0041] $TOF = A * (B * t)^{-1} [mol * (mol * sec)^{-1}]$ 。

[0042] 根据本发明的方法的一个特定的连续的实施方案,所述低聚反应可以在管式反应器或多级容器中进行。这种情况下,与现有技术中已知的催化剂相比,其显著的优点是,本发明的催化剂显著低的自发在所述产品中形成胶粒的趋势,即使在以高浓度溶液或以纯的活性成分的形式应用的时候。

[0043] 因此,根据本发明的方法可得到的产品和产品的混合物是可以多种方式用于发泡体和非发泡体塑料以及表面涂层、涂料组合物、粘合剂和添加剂的生产的起始材料。

[0044] 根据本发明的所述方法产品可以纯的形式或与现有技术中其它异氰酸酯衍生物结合使用,所述其它异氰酸酯衍生物是例如含有脲二酮、缩二脲、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯和/或尿烷基团的多异氰酸酯,其自由NCO基团任选地用阻滞剂灭活。

[0045] 随后的对比实施例和实施例是用于更加详细地解释本发明,而非限制本发明。

实施例

[0046] 所有的百分数都理解为重量百分比,除非另有指明。

[0047] 采用NMR谱测定mol%,且总是基于NCO二级产品的数量,除非另有指明。测量使用来自Brucker的DPX400和DRX700设备,大约5%(^1H -NMR)和大约50%(^{13}C -NMR)样品在干燥的 C_6D_6 中,以400和700MHz(^1H -NMR)或者100和176MHz(^{13}C -NMR)的频率进行测量。作为所述ppm标度的参照,使用溶剂中少量的四甲基硅烷为0ppm ^1H -NMR化学位移。另外地,溶剂中含有的 $\text{C}_6\text{D}_6\text{H}$ 的信号作为参照:7.15ppm ^1H -NMR化学位移,128.02ppm ^{13}C -NMR化学位移。讨论的化合物的化学位移的数据取自文献(参见D.Wendisch,H.Reiff和D.Dieterich,Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141,1986,173-183和其中引用的文献,以及EP-A96009)。

[0048] 使用来自Haake的VT550粘度计在23°C测定动态粘度。通过在不同的剪切速率下测定,保证了根据本发明描述的多异氰酸酯混合物以及对比产品的流动特性对应于理想的牛顿流体。因此,忽略提及剪切速率。

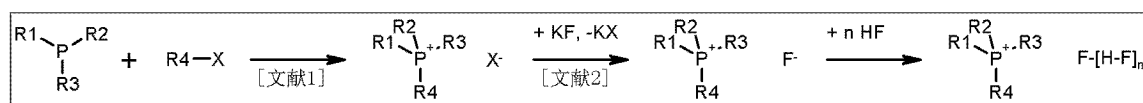
[0049] 通过气相色谱法测定残余单体含量。

[0050] 除非另有指明,所有的反应在氮气气氛中进行。

[0051] 使用的二异氰酸酯是来自拜耳材料股份有限公司,勒沃库森D-51368,所有其它的商购化学品从Aldrich,D-82018Taufkirchen得到。

[0052] 通过文献中已知的方法根据方案1获得所述催化剂。

[0053]



方案1

[0054] 文献1:K.Jödden in Methoden der Organischen Chemie(Houben Weyl)卷E1,495页及以下和其中引用的文献;文献2:S.Dermeik和Y.Sasson,.J. Org.Chem.541989,4827-4829和其中引用的文献。

[0055] 实施例1a-1d-对比实施例

[0056] 1a)催化剂:三苯基-正丁基磷(氢)二氟化物($\text{R1-R3}=\text{Ph}$, $\text{R4}=\text{正丁基}$; $n=1$)

[0057] 1b)催化剂:四-正丁基磷(氢)二氟化物($\text{R1-R4}=\text{正丁基}$; $n=1$)

[0058] 1c)催化剂:四-正丁基磷(二氢)三氟化物($\text{R1-R4}=\text{正丁基}$; $n=2$)

[0059] 1d)催化剂:四-正辛基磷(氢)二氟化物($\text{R1-R4}=\text{正辛基}$; $n=1$)

[0060] 将1000g的HDI置于通过外电路调节到所期望的起始温度的双壁平底容器中,该容器装备有搅拌器、连接到惰性气体装置(氮气/真空)的回流冷凝器和温度计,并且通过在真空下(0.1mbar)搅拌1个小时以清除溶解的气体。通氮气后,计量加入表1中表示的催化剂的量(作为70%的异丙醇溶液),以不超过表1中表示的最大温度的方式加入。1mol的NCO基团转化后,通过加入与催化剂等量的对甲苯磺酸(作为40%的异丙醇溶液)灭活所述催化剂;然后在反应温度下进一步搅拌30分钟,接着处理。第一次加入催化剂和加入灭活剂溶液之间的时间用于计算所述在表1中表示的TOF(转换频率,[mol转化的NCO基团]/(mol催化剂*以

秒表示的反应时间)]]。

[0061] 通过在薄层蒸发器中的真空蒸馏进行处理,该薄层蒸发器是短程蒸发器(SPE)类型,具有上游预蒸发器(PE)(蒸馏数据:压力:0.08+/-0.04mbar,PE温度:120℃,HV温度:140℃),未转化的单体作为馏出物被分离,和低单体的多异氰酸酯树脂作为底部产物(起始流:实施例1-0)。分析所述多异氰酸酯树脂,结果参见表2,并在第二个结构与第个相同的平底搅拌装置中收集馏出物,并用新鲜脱气的HDI补充到起始量(1000g)。然后再次进行催化,接着进行开始描述的步骤。重复几次这个步骤,改变反应温度。结果在表1中。

[0062] 在所述催化剂部分被苯基取代的情况下,反应在不高于60℃的反应温度下进行,因为即使在60℃,催化剂的分解也很快,以致于需要不可接受的大量的催化剂以维持反应进行到期望的转化(这里:1mol的NCO基团)。然而,即使在所述磷盐仅仅被烷基取代的情况下,通过较低的TOP值可识别的催化活性明显降低,在较高反应温度下应该注意。

[0063]

实施例号		催化剂		反应温度[°C]		TOF
		阳离子	阴离子	起始	最大	
1a-	A	$n\text{-Bu(Ph)}_3\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	64	0.007
1a-	B	$n\text{-Bu(Ph)}_3\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	65	0.005
1b-	A	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	62	0.61
1b-	B	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	63	0.96
1b-	C	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	80	84	0.42
1b-	D	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	100	105	0.11
1b-	E	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	120	127	0.05
1b-	F	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	140	152	0.04
1c-	A	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	60	62	0.74
1c-	B	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	60	65	1.04
1c-	C	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	80	81	0.43
1c-	D	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	100	107	0.09
1c-	E	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	120	121	0.06
1c-	F	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	140	140	0.05
1d-	A	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	62	0.48
1d-	B	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	36	0.73
1d-	C	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	80	34	0.32
1d-	D	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	100	34	0.27
1d-	E	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	120	34	0.08
1d-	F	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	140	34	0.03

[0064] 表1

[0065] 根据本发明的实施例2

[0066] 催化剂:正丁基-三环戊基磷(氢)二氟化物

[0067] 按照开始时描述的步骤,除了使用40%的正丁基-三环戊基磷(氢)二氟化物的异

丙醇溶液作为催化剂以外。结果列于表2中。

[0068]	实施例号		反应温度[℃]		TOF
			起始	最大	
	2-	A	60	64	2.14
	2-	B	60	68	3.12
	2-	C	80	99	6.45
	2-	D	100	109	3.67
	2-	E	120	134	1.47
	2-	F	140	155	1.09
	2-	G	30	35	1.78

[0069] 表2

[0070] 根据本发明的实施例3

[0071] 催化剂:正丁基-三环戊基磷(二氢)三氟化物

[0072] 按照对比实施例1描述的步骤,除了使用45%的正丁基-三环戊基磷(二氢)三氟化物的异丙醇溶液作为催化剂以外。结果列于表3中。

[0073]	实施例号		反应温度[°C]		TOF
			起始	最大	
	3-	0	60	64	2.41
	3-	A	60	68	3.22
	3-	B	80	84	7.36
	3-	C	100	105	4.22

[0074] 表3

[0075] 根据本发明的实施例4

[0076] 催化剂:正丁基-三环己基磷(氢)二氟化物

[0077] 按照对比实施例1描述的步骤,除了使用20%的正丁基-三环己基磷(氢)二氟化物的异丙醇/二乙二醇二甲醚(1:3.3)溶液作为催化剂以外。结果列于表3中。

[0078]

实施例号		反应温度[°C]		TOF
		起始	最大	
4-	A	60	65	1.98
4-	B	60	63	2.25
4-	C	80	90	4.42
4-	D	100	105	4.56
4-	E	120	139	4.89
4-	F	140	149	1.42

[0079] 表4

[0080] 根据本发明的实施例5

[0081] 催化剂:二-正丁基-二环戊基磷(氢)二氟化物

[0082] 按照对比实施例1描述的步骤,除了使用50%的二-正丁基-二环戊基磷(氢)二氟化物的异丙醇溶液作为催化剂以外。结果列于表5中。

[0083]

实施例号		反应温度[°C]		TOF
		起始	最大	
5-	A	60	61	1.15
5-	B	60	61	1.96
5-	C	80	83	1.08
5-	D	100	103	0.52
5-	E	120	128	0.35
5-	F	140	146	0.11

[0084] 表5

[0085] 根据本发明的实施例6

[0086] 催化剂:三-正己基-环己基磷(氢)二氟化物

[0087] 按照对比实施例1描述的步骤,除了使用90%的三-正己基-环己基磷(氢)二氟化物的异丙醇溶液作为催化剂以外。结果列于表6中。

[0088]	实施例号		反应温度[°C]		TOF
			起始	最大	
	6-	0	60	62	0.77
	6-	A	60	62	1.11
	6-	B	100	107	0.83
	6-	C	140	145	0.18

[0089] 表6

[0090] 实施例7和8(对比实施例):

[0091] 催化剂:四-正丁基磷(氢)二氟化物

[0092] 实施例9和10(根据本发明):

[0093] 催化剂:正丁基-三环戊基磷(氢)二氟化物

[0094] 按照对比实施例1描述的步骤,除了使用IPDI代替HDI且NCO基团的转化调整为约2mol。在反应温度60°C(对比实施例7),得到的TOF为从0.002到0.005。如果反应温度升高到100°C(对比实施例8),尽管连续加入催化剂也不可能实现均匀的反应步骤。1.26mol的NCO基团转化后,TOF为0.0005。

[0095] 使用来自实施例2的催化剂(单次加入)进行类似于对比实施例7和8的反应,得到如下:

[0096] 60°C(实施例9):TOF在0.02到0.06的范围

[0097] 100°C(实施例10):TOF约为0.01。