[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480032834.5

[43] 公开日 2006 年 12 月 13 日

[11] 公开号 CN 1878816A

[22] 申请日 2004.11.8
[21] 申请号 200480032834.5
[30] 优先权
[32] 2003.11.12 [33] US [31] 10/706,713
[86] 国际申请 PCT/US2004/037139 2004.11.8
[87] 国际公布 WO2005/047362 英 2005.5.26
[85] 进入国家阶段日期 2006.5.8
[71] 申请人 拜尔材料科学有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 W·E·斯莱克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 顾 敏

权利要求书 10 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

脲基甲酸酯改性的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯三聚体及其预聚物和它们的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，这些脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体 MDI 的预聚物，以及这些组合物的制备方法。 这些脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯包含二苯基甲烷二异氰酸酯与有机化合物在催化量的一种或多种三聚体催化剂、一种或多种脲基甲酸酯催化剂、一种或多种脲基甲酸酯 - 三聚体催化剂和它们的混合物存在下的反应产物。 预聚物是脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体 MDI 与合适的含异氰酸酯 - 活性基的化合物的反应产物。

1.一种脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其NCO基含量为15%至30%，包含a)(1)与b)在催化量的c)存在下的反应产物，其中：

a)(1)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10重量%至40重量%的2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0至6重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)54重量%至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中a)(1)(i)、a)(1)(ii)和a)(1)(iii)的重量百分数总和等于a)(1)的100重量%；

b)为含有至少一个羟基的有机化合物；

c)为至少一种选自以下的催化剂：(1)一种或多种三聚体催化剂；(2)一种或多种脲基甲酸酯催化剂；(3)脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系；和(4)它们的混合物。

其中，所述组分b)的含量应使每当量MDI的异氰酸酯对应有约0.01当量至约0.25当量的羟基存在，至少约50%的氨基甲酸酯基在c)所述催化剂或催化剂体系作用下被转化为脲基甲酸酯基，并且在NCO基含量达到所需值后，即加入催化剂终止剂。

2.如权利要求1所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其特征在于，所述NCO基含量为20%至28%。

3.如权利要求1所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其特征在于，a)(1)所述二苯基甲烷二异氰酸酯包含(i)20重量%至35重量%的2,4'-异构体、(ii)0至2重量%的2,2'-异构体和(iii)63重量%至80重量%的4,4'-异构体，a)(1)(i)、a)(1)(ii)和a)(1)(iii)的重量百分数总和等于a)(1)的100重量%。

4.如权利要求1所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其特征在于，所述组分b)的含量应使每当量二苯基甲

烷二异氰酸酯的异氰酸酯对应有约 0.01 当量至 0.20 当量的羟基存在。

5.如权利要求 1 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其特征在于，至少约 70%的所述氨基甲酸酯基在 c)所述催化剂作用下被转化为脲基甲酸酯基。

6.如权利要求 1 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其特征在于，所述脲基甲酸酯基和所述三聚体基是同时形成的。

7. 如权利要求 1 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其特征在于，所述脲基甲酸酯基先形成，然后再形成三聚体基。

8. 如权利要求 1 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其特征在于，b)所述有机化合物的分子量约为 32 至 6000，且含有约 1 到 4 个羟基。

9. 如权利要求 1 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其特征在于，b)包含 2-丙醇或异丁醇。

10.一种制备 NCO 基含量为 15%至 30%、脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的方法，其包括：

(1)在催化量的 c)存在下，将 a)(1)与 b)在约 70℃至约 120℃的温度加热约 1 小时至约 6 小时，其中：

a)(1)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10 重量%至 40 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 6 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)54 重量%至 90 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(1)(i)、a)(1)(ii)和 a)(1)(iii)的重量百分数总和等于 a)(1)的 100 重量%；

b)为含有至少一个羟基的有机化合物；

c)为至少一种选自以下的催化剂：(1)一种或多种三聚体催化剂；(2)一种或多种脲基甲酸酯催化剂；(3)脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系；和(4)它们

的混合物；

其中，b)的量应使每当量 MDI 的异氰酸酯对应有约 0.01 当量至 0.25 当量的羟基存在，并且至少约 50%的氨基甲酸酯基在 c)所述一种或多种催化剂作用下被转化为脲基甲酸酯基；以及

(2)一旦步骤(1)中的反应混合物的 NCO 基含量达到所需值，即加入催化剂终止剂以中和反应混合物中的催化剂。

11.如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述 NCO 基含量为 20%至 28%。

12.如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，a)(1)所述二苯基甲烷二异氰酸酯包含(i)20 重量%至 35 重量%的 2,4'-异构体、(ii)0 至 2 重量%的 2,2'-异构体和(iii)63 重量%至 80 重量%的 4,4'-异构体，a)(1)(i)、a)(1)(ii)和 a)(1)(iii)的重量百分数总和等于 a)(1)的 100 重量%。

13.如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述组分 b)的含量应使每当量二苯基甲烷二异氰酸酯的异氰酸酯对应有约 0.01 当量至 0.20 当量的羟基存在。

14.如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，至少约 70%的所述氨基甲酸酯基在 c)所述催化剂作用下被转化为脲基甲酸酯基。

15.如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，对 c)所述催化剂加以选择，使得所述脲基甲酸酯基和所述三聚体基同时形成。

16. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，对 c)所述催化剂加以选择，使得所述脲基甲酸酯基首先形成，然后加入另一种合适的催化剂 c)，形成三聚体基。

17. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，b)所述有机化合物的分子量约为 32 至 6000，且含有约 1 到 4 个羟基。

18. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，b)包含 2-丙醇或异丁醇。

19. 一种脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯，其 NCO 含量为 15%至 30%，其包含：

(A)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，20 重量%至 65 重量%的、NCO

基含量约为 16 重量%至 29 重量%的、脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，该组分包含 a)(2)与 b)在 c)(2)存在下的反应产物，其中：

a)(2)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)0 至 60 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 6 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)34 重量%至 100 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(2)(i)、a)(2)(ii)和 a)(2)(iii)的重量百分数总和等于 a)(2)的 100 重量%；

b)为含有至少一个羟基的有机化合物；

c)(2)为一种或多种脲基甲酸酯催化剂，

所述组分 b)的含量应使每当量 MDI 的异氰酸酯对应有约 0.05 当量至约 0.25 当量的羟基存在，至少约 50%的氨基甲酸酯基在 c)(2)作用下被转化为脲基甲酸酯基，在脲基甲酸酯改性的 MDI 的 NCO 基含量达到所需值后，即加入催化剂终止剂；

(B)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，35 重量%至 80 重量%的、NCO 基含量约为 20 重量%至 31 重量%的部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯，该组分包含 a)(3)在 c)存在下的三聚化产物，其中：

a)(3)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10 重量%至 60 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 6 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)34 重量%至 90 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(3)(i)、a)(3)(ii)和 a)(3)(iii)的重量百分数总和等于 a)(3)的 100 重量%；

c)为至少一种选自以下的催化剂：(1)一种或多种三聚体催化剂；(3)三聚体-脲基甲酸酯催化剂体系和(4)它们的混合物；

其中，以组分(B)的 100 重量%为基准计，所述三聚体的含量至少约为 10 重量%至 80 重量%，并且在三聚体改性的 MDI 的 NCO 基含量达到所需值后，即加入催化剂终止剂。

20.如权利要求 19 所述的混合物，其 NCO 基含量为 20%至 28%且包含：

(A)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，30 重量%至 60 重量%、脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，其 NCO 基含量约为 20%至 28%，和

(B)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，40 重量%至 70 重量%的部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯，其 NCO 基含量约为 22%至 29%。

21.如权利要求 19 所述的混合物，其特征在于，

(A)所述脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯包含 a)(2)与 b)在 c)存在下的反应产物，其中：

a)(2)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10 重量%至 50 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 4 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)50 重量%至 90 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(2)(i)、a)(2)(ii)和 a)(2)(iii)的重量百分数总和等于 a)(2)的 100 重量%；

b)为分子量约为 32 至 6000 且含有约 1 个到 4 个羟基的有机化合物；

c)为一种或多种脲基甲酸酯催化剂。

22.如权利要求 19 所述的混合物，其特征在于，在(A)脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯中，b)的量应使每当量 MDI 的异氰酸酯对应有约 0.10 当量至约 0.20 当量的羟基存在，并且至少约 70%的氨基甲酸酯基被转化为脲基甲酸酯基。

23.如权利要求 19 所述的混合物，其特征在于，(B)所述三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯包含 a)(3)在 c)存在下的三聚化产物，其中：

a)(3)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有(i)、(ii)和(iii)的反应产物：

(i)20 重量%至 40 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 2 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(iii)60 重量%至 80 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(3)(i)、a)(3)(ii)和 a)(3)(iii)的重量百分数总和等于 a)(3)的 100 重量%；

c)为至少一种选自以下的催化剂：(1)一种或多种三聚体催化剂；(3)三聚体-脲基甲酸酯催化剂体系和(4)它们的混合物；

其中，以组分(B)的 100 重量%为基准计，所述三聚体的含量至少约为 25 重量%至 60 重量%。

24.如权利要求 19 所述的混合物，其特征在于，b)所述有机化合物的分子量约为 32 至 6000，且含有约 1 个到 4 个羟基。

25.如权利要求 19 所述的混合物，其特征在于，b)包含 2-丙醇或异丁醇。

26. 一种制备 NCO 基含量为 15%至 30%、脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的方法，其包括：

(1)将(A)与(B)混合，其中：

(A)为以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，20 重量%至 65 重量%、NCO 基含量约为 16%至 29%、脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，该组分包含 a)(2)与 b)在 c)(2)存在下的反应产物，其中：

a)(2)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)0 至 60 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 6 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)34 重量%至 100 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(2)(i)、a)(2)(ii)和 a)(2)(iii)的重量百分数总和等于 a)(2)的 100 重量%；

b)为含有至少一个羟基的有机化合物；

c)(2)为一种或多种脲基甲酸酯催化剂，

所述组分 b)的含量应使每当量 MDI 的异氰酸酯对应有约 0.05 当量至约 0.25 当量的羟基存在，至少约 50%的氨基甲酸酯基在 c)(2)作用下被转化为脲基甲酸酯基，在脲基甲酸酯改性的 MDI 的 NCO 基含量达到所需值后，即加入催化剂终止剂；

(B)为以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，35 重量%至 80 重量%、NCO

基含量约为 20%至 31%、至少部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯，该组分包含 a)(3)在 c)存在下的三聚化产物，其中：

a)(3)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10 重量%至 60 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 6 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)34 重量%至 90 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(3)(i)、a)(3)(ii)和 a)(3)(iii)的重量百分数总和等于 a)(3)的 100 重量%；

c)为至少一种选自以下的催化剂：(1)一种或多种三聚体催化剂；(3)三聚体-脲基甲酸酯催化剂体系和(4)它们的混合物；

其中，以组分(B)的 100 重量%为基准计，所述三聚体的含量至少约为 10%至 80%，并且在 NCO 基含量达到所需值后，即加入催化剂终止剂，

以及

(2)使混合物冷却到环境温度。

27.如权利要求 26 所述的方法，NCO 基含量为 20%至 28%，且包含：

(A)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，30 重量%至 60 重量%的脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，其 NCO 基含量约为 20%至 28%，和

(B)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，40 重量%至 70 重量%的、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯，其 NCO 基含量约为 22%至 29%。

28.如权利要求 26 所述的方法，其特征在于，

(A)所述脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯包含 a)(2)与 b)在 c)存在下的反应产物，其中：

a)(2)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10 重量%至 50 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 4 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)50 重量%至 90 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(2)(i)、a)(2)(ii)和 a)(2)(iii)的重量百分数总和等于 a)(2)的 100 重

量%；

b)为分子量约为 32 至 6000 且含有约 1 个到 4 个羟基的有机化合物；

c)为一种或多种脲基甲酸酯催化剂。

29.如权利要求 26 所述的方法，其特征在于，在(A)脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯中，b)的量应使每当量 MDI 的异氰酸酯对应有约 0.10 当量至约 0.20 当量的羟基存在，并且至少约 70%的氨基甲酸酯基被转化为脲基甲酸酯基。

30.如权利要求 26 所述的方法，其特征在于，(B)所述三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯包含 a)(3)在 c)存在下的三聚化产物，其中：

a)(3)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有(i)、(ii)和(iii)的反应产物：

(i)20 重量%至 40 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 2 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(iii)60 重量%至 80 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(3)(i)、a)(3)(ii)和 a)(3)(iii)的重量百分数总和等于 a)(3)的 100 重量%；

c)为至少一种选自以下的催化剂：(1)一种或多种三聚体催化剂；(3)三聚体-脲基甲酸酯催化剂体系和(4)它们的混合物；

其中，以组分(B)的 100 重量%为基准计，所述三聚体的含量至少约为 25 重量%至 60 重量%。

31.如权利要求 26 所述的方法，其特征在于，b)所述有机化合物的分子量约为 32 至 6000，且含有约 1 个到 4 个羟基。

32.如权利要求 26 所述的方法，其特征在于，b)包含 2-丙醇或异丁醇。

33.一种脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯的储存稳定的液体氨酯预聚物，其 NCO 基含量为 8%至 28%，且包含(I)和(II)的反应产物，其中：

(I)为如权利要求 1 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化、储存稳定的液体二苯基甲烷二异氰酸酯，

(II)为含有约 1.5 个到 6 个羟基且分子量约为 76 至 10000 的异氰酸酯-

活性组分。

34.如权利要求 33 所述的储存稳定的液体氨酯预聚物，其特征在于，所述 NCO 基含量约为 12%至 26%。

35.如权利要求 33 所述的储存稳定的液体氨酯预聚物，其特征在于，(II)所述异氰酸酯-活性组分含有 2 到 6 个羟基，数均分子量约为 90 至 6000。

36.一种制备 NCO 基含量约为 8 至 28、脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯的储存稳定的液体氨酯预聚物的方法，其包括：

(1)使(I)与(II)在 40℃至 80℃的温度反应 1 到 6 小时，其中：

(I)为如权利要求 1 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化、储存稳定的液体二苯基甲烷二异氰酸酯，

(II)为含有约 1.5 个到 6 个羟基且分子量约为 76 至 10000 的异氰酸酯-活性组分。

37.如权利要求 36 所述的方法，其特征在于，所述 NCO 基含量约为 12%至 26%。

38.如权利要求 36 所述的方法，其特征在于，(II)所述异氰酸酯-活性组分含有 2 到 6 个羟基，分子量约为 90 至 6000。

39. 一种 NCO 基含量约为 8 至 28%、脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯的储存稳定的液体氨酯预聚物，其包含(III)和(II)的反应产物，其中：

(III)为如权利要求 19 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化、储存稳定的液体二苯基甲烷二异氰酸酯；

(II)含有约 1.5 个到 6 个羟基且分子量约为 76 至 10000 的异氰酸酯-活性组分。

40.如权利要求 39 所述的预聚物，其特征在于，所述 NCO 基含量约为 12%至 26%。

41.如权利要求 39 所述的预聚物，其特征在于，(II)所述异氰酸酯-活性组分含有 2 到 6 个羟基，分子量约为 90 至 6000。

42.一种制备 NCO 基含量约为 8 至 28%、脲基甲酸酯改性、部分三聚

化的二苯基甲烷二异氰酸酯的储存稳定的液体氨酯预聚物的方法，其包括：

(1)使(IIII)与(II)在 40℃至 80℃的温度反应 1 到 6 小时，其中：

(III)为如权利要求 19 所述的脲基甲酸酯改性、部分三聚化、储存稳定的液体二苯基甲烷二异氰酸酯，

(II)为含有约 1.5 个到 6 个羟基且分子量约为 76 至 10000 的异氰酸酯-活性组分。

43.如权利要求 42 所述的方法，其特征在于，所述 NCO 基含量约为 12％至 26％。

44. 如权利要求 42 所述的方法，其特征在于，(II)所述异氰酸酯-活性组分含有 2 到 6 个羟基，分子量约为 90 至 6000。

脲基甲酸酯改性的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯三聚体及其预聚物和它们的制备方法

发明背景

本发明涉及脲基甲酸酯改性的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯三聚体及其制备方法，以及这些脲基甲酸酯改性的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的预聚物及其制备方法。

芳族异氰酸酯三聚化形成聚异氰脲酸酯在本领域是众所周知的。美国专利4743627和4382125中都描述了平均官能度大于2.2的多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(p-MDI)部分三聚化形成25℃时粘度较高(即，2000-100000 mPa·s)的稳定液体产物。

美国专利4284730涉及已经被部分转化为碳二亚胺/脲酮亚胺(uretonimine)的单体MDI的三聚化反应，得到稳定的液体多异氰脲酸酯组合物。

美国专利5124370描述了含有异氰脲酸酯基且NCO含量为15-30重量%的液体多异氰酸酯混合物。这些混合物通过二苯基甲烷系列的多异氰酸酯混合物中的异氰酸酯基发生部分三聚化反应来得到，其中所述的多异氰酸酯混合物含有80-100重量%的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体和0-20重量%的二苯基甲烷系列的高级环状化合物，所述单体包含20重量%至60重量%的2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、0至8重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和40重量%至80重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

美国专利4379905和德国专利19523657中都描述了甲苯二异氰酸酯在溶剂中发生三聚化反应，制得储存稳定的液体。据揭示，这些产物适合作为双组分聚氨酯漆料中的异氰酸酯组分。

美国专利4456709描述了NCO基含量为36.5-45%、储存稳定的液体多异氰酸酯。这些多异氰酸酯通过将25-70份的部分三聚化的2,4-TDI与

75-30 份的未改性的 2,4-和/或 2,6-TDI 混合来制备。

美国专利 5905151 涉及用于脂族和芳族异氰酸酯的三聚体催化剂体系。早于本申请的该申请中的三聚体催化剂体系包含：(A)锂化合物，选自(i)脂族或芳族一元羧酸或二元羧酸的锂盐、(ii)每个化合物中含有 1 到 3 个羟基的含羟基化合物的锂盐，其中羟基直接与芳环连接和(iii)氢氧化锂；(B)含有至少一个羟基的有机化合物。这些三聚体催化剂体系可以得到部分三聚化的异氰酸酯，得到的异氰酸酯还可含有大量的氨基甲酸酯(urethane)基团。

根据美国专利 4379905 和 DE19523657 的揭示，为了形成液体产物，需要有溶剂存在。因为有大量溶剂存在，限制了这些产物的用途。尤其是这些产物显然被设计成只能用在涂料应用中。

美国专利 4456709 需要在第一步中使用纯 2,4-甲苯二异氰酸酯。该参考文献中所述的方法可以得到具有较窄 NCO 含量和低聚物分布有限的终产物，这是因为三聚化反应必须在该方法的第一步中完成。

美国专利 5955608 和 6127308 中描述了另一种三聚体催化剂体系。该三聚体催化剂体系也适用于脂族和芳族异氰酸酯。该体系包含：(A)选自以下的一种或多种化合物：(i)脂族或芳族羧酸的锂盐、(ii)含羟基化合物的锂盐，所述羟基与芳环连接、和(iii)氢氧化锂；(B)脲基甲酸酯催化剂；和(C)含有至少一个羟基的有机化合物。部分三聚化的异氰酸酯还可以含有脲基甲酸酯基和/或氨基甲酸酯基。

美国专利 6028158 和 6063891 揭示了 NCO 基含量约为 15 重量%至 42 重量%的、冷冻稳定(freeze-stable)的、脲基甲酸酯改性的甲苯二异氰脲酸酯。这些冷冻稳定的组合物通过使 A)甲苯二异氰酸酯与 B)含有至少一个羟基的有机化合物在催化量的 C)至少一种脲基甲酸酯-三聚体催化剂或脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系存在下反应来制得。这些组合物含有异氰脲酸酯基和脲基甲酸酯基。而且，该专利中揭示了这些脲基甲酸酯改性的甲苯二异氰脲酸酯与多亚甲基多(苯基异氰酸酯)(即 PMDI)的混合物，其中所述混合物的 NCO 含量约为 16.8-41.6%；还揭示了这些脲基甲酸酯改性的甲苯二

异氰脲酸酯的氨酯预聚物(urethane prepolymer)，以及这些预聚物与 PMDI 的混合物，所述混合物的 NCO 基含量约为 14%至 40%。

美国专利 4518761 揭示了通过在三聚化催化剂存在下使两种活性不同(相对于三聚化反应)的异氰酸酯组分的异氰酸酯基至少部分三聚化来制备混合三聚体的方法，以及由此方法制得的混合三聚体。该方法包括以下步骤：(a)将活性较低的异氰酸酯组分加入到容器中；(b)在三聚化催化剂存在下，使至少约 0.1%的活性较低的异氰酸酯组分中的异氰酸酯基发生三聚化反应；(c)将活性较高的异氰酸酯组分计量加入到反应容器中；以及任选地(d)在达到所需的三聚化程度时，通过三聚体催化剂的热分解和/或加入催化剂终止剂(stopper)/催化剂毒物来终止三聚化反应。该方法需要两种异氰酸酯组分具有不同的活性。因此，一种异氰酸酯可具有与脂族和/或脂环族基连接的异氰酸酯基，而另一种异氰酸酯可具有与芳族基连接的异氰酸酯基；或者一种异氰酸酯具有与脂族或脂环族基连接的异氰酸酯基，而另一种异氰酸酯具有与芳香杂环基连接的异氰酸酯基等。该方法允许芳族异氰酸酯被结合到可能为液体的三聚体产物中。美国专利 4518761 中没有揭示或提出如何由芳族异氰酸酯组分制备液体三聚体产物。

美国专利 4772639 涉及一种生产模制聚氨酯的方法，该专利中还揭示了含有三聚体基的多异氰酸酯混合物。这些异氰酸酯是(1)(i)异佛尔酮二异氰酸酯与(ii)基于 1,6-己二异氰酸酯且含有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯的混合物，或(2)(i)异佛尔酮二异氰酸酯与(ii)基于 1,6-己二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯且含有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯的混合物。

美国专利 5798431 描述了通过在 c)存在下对 a)和 b)的混合物进行催化三聚化来制备含有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯的方法，其中：a)为低分子量、具有与脂族基连接的异氰酸酯基的异氰酸酯组分，平均分子量为 128-800，平均 NCO 官能度为 1.7-2.2；b)为低分子量、具有与芳族基连接的异氰酸酯基的异氰酸酯组分，平均分子量为 148-800，平均 NCO 官能度为 1.7-2.2；c)为氨基甲硅烷基化合物。然后除去任何过量的可蒸馏的异氰酸酯，形成单体含量以多异氰酸酯固体的重量为基准计小于 0.7%的多异氰酸酯。这些例

子涉及甲苯二异氰酸酯和 1,6-己二异氰酸酯。

美国专利 5319058 中揭示了一种制备聚脲树脂的方法。该方法包括：(A)使(a)包含至少两种符合具体通式的芳族多胺化合物的组合的芳族多胺组分与(b)脂族多异氰酸酯混合，形成混合物，然后(B)加热该化合物，促使氨基与异氰酸基(isocyanato)发生反应。适用于组分(b)的多异氰酸酯包括(b1)脂族二异氰酸酯和(b2)脂族多异氰酸酯的环状三聚体。

美国专利 5102918 描述了一种制备具有异氰脲酸酯环的改性有机多异氰酸酯的方法。该方法包括将三聚化催化剂、有机亚磷酸酯和表面活性剂(以及任选的二茂铁化合物)加入到有机多异氰酸酯和/或部分氨基甲酸酯化的有机多异氰酸酯中，形成不超过异氰酸酯基总数的 20%的异氰脲酸酯基。如果需要的话，加入终止剂。合适的有机多异氰酸酯包括 TDI 和 MDI。实施例 18 看来使用 MDI 和 TDI。

美国专利 4255659 中揭示到，不同活性的异氰酸酯适用于该专利中所述的方法(参见第 2 栏, 16-23 行)。这些异氰酸酯包括 TDI 和 IPDI 的混合物，似乎与上述专利'761 类似。

美国专利 4284730 中描述了含有碳二亚胺和/或脲酮亚胺-异氰脲酸酯的多异氰酸酯。这些多异氰酸酯可通过以下步骤来制备：(a)用三聚体催化剂使多异氰酸酯和多异氰酸酯-脲酮亚胺的混合物部分三聚化至所需的游离异氰酸酯含量，(b)按序部分碳二亚胺化为脲酮亚胺后，再使多异氰酸酯部分三聚化，(c)按序使多异氰酸酯三聚化，再进行部分碳二亚胺化，(d)使用碳二亚胺和异氰脲酸酯催化剂的混合催化剂体系进行同时转化，(e)使液体多异氰酸酯与多异氰酸酯-脲酮亚胺混合物和多异氰酸酯-异氰脲酸酯混合物混合(参见，第 2 栏，第 37-50 行)。

美国专利 4326043、4359541 和 4359550 各自描述了可分散的多异氰脲酸酯聚合物。广泛揭示了合适的异氰酸酯，包括 TDI、MDI 和 PMDI 的混合物。该参考文献也揭示，异氰酸酯可在溶剂中被转化为固体三聚体，然后将其分散在多元醇中。'043 专利的实施例 48-84 揭示了，含有催化剂、表面活性剂等的分散的三聚体固体与 TDI/MDI(80:20)的异氰酸酯混合物反

应，形成泡沫材料。

专利 4552902 描述了三聚化的异氰酸酯预聚物在单体多异氰酸酯中的稳定溶液。首先，制备异氰酸酯封端的预聚物，然后通过用 MDI 或 PMDI 对 NCO 封端的预聚物进行三聚化形成共三聚体(cotrimer)。使共三聚体与过量的低当量的多元醇反应，形成另一种异氰酸酯封端的预聚物。TDI 适合用来形成第一 NCO 封端预聚物。实施例中都使用 TDI 和 MDI 以及不同的多元醇来形成预聚物。在第 5 栏的第 50-55 行中特别指出，要使产物为液体，必须有二醇存在。而且，在第一步制备了预聚物后，加入第二异氰酸酯，然后使混合物三聚化，这样会生成脲基甲酸酯。

英国专利 1337659 描述了一种多异氰酸酯溶液，其包含至少一种多异氰酸酯(含有至少一个异氰脲酸环)溶解在单体多异氰酸酯(不含有异氰脲酸酯基)中所形成的一种溶液。这些不是混合三聚体，而是 TDI 三聚体与 TDI 预聚物混合而形成的。只有实施例 5 描述了由 MDI 和 TDI 与 1,2-丙二醇制备混合三聚体产物。但是，该产物含有少于 3 重量%的三聚体，并且没有证据表明它是稳定的液体产物。这些工作实施例的终产物异氰酸酯中没有纯的混合三聚体。而是这些产物中都含有一些氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基，并含有少量的三聚体基团。脲基甲酸酯改性往往会形成液体产物。因此，期望这些产物是液体。

本发明所要求权利的脲基甲酸酯改性、储存稳定的二苯基甲烷二异氰酸酯三聚体的优点包括：存在含量减少的二苯基甲烷二异氰酸酯的 2,4'-异构体，这提高了由这些稳定的三聚体制备的终产物聚氨酯的活性、固化和物理性质。

发明内容

本发明涉及 NCO 基含量约为 15 重量%至 30 重量%、优选为 20 重量%至 28 重量%、部分三聚化、脲基甲酸酯改性的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯。这些产物是 a)(1)与 b)在催化量的 c)存在下的反应产物，其中：

a)(1)为二苯基甲烷二异氰酸酯组分，其含有：

(i)10 重量%至 40 重量%、优选 20 重量%至 35 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 重量%至 6 重量%、优选 0 重量%至 2 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)54 重量%至 90 重量%、优选 63 重量%至 80 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(1)(i)、a)(1)(ii)和 a)(1)(iii)的重量百分数总和等于 a)(1)的 100 重量%；

b)为含有至少一个羟基的有机化合物；

c)为至少一种选自以下的催化剂：

(1)一种或多种三聚体催化剂；

(2)一种或多种脲基甲酸酯催化剂；

(3)脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系；和

(4)它们的混合物。

每当量 MDI 的异氰酸酯，对应有约 0.01 当量至约 0.25 当量的来自组分 b)的羟基存在，并且有至少约 50%的氨基甲酸酯基在 c)催化剂作用下被转化为脲基甲酸酯基。较佳地，每当量异氰酸酯对应有约 0.01 当量至约 0.20 当量羟基存在，并且有至少约 70%、较优选至少约 80%、更优选至少约 90%、最优选至少约 95%的氨基甲酸酯基被转化为脲基甲酸酯基。一旦 NCO 基团含量达到所需值，即加入催化剂终止剂。

本发明还涉及一种制备这些脲基甲酸酯改性的、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的方法。在该方法中，通过以下步骤制得该产物：

(1)在催化量的 c)存在下，将 a)(1)与 b)在约 70℃至约 120℃、优选 85℃至 95℃的温度加热约 1 小时至约 6 小时，其中：

a)(1)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10 重量%至 40 重量%、优选 20 重量%至 35 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 重量%至 6 重量%、优选 0 重量%至 2 重量%的 2,2'-二苯基甲

烷二异氰酸酯；和

(iii)54 重量%至 90 重量%、优选 63 重量%至 80 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(1)(i)、a)(1)(ii)和 a)(1)(iii)的重量百分数总和等于 a)(1)的 100 重量%；

b)为含有至少一个羟基的有机化合物；

c)为至少一种选自以下的催化剂：

(1)一种或多种三聚体催化剂；

(2)一种或多种脲基甲酸酯催化剂；

(3)脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系；和

(4)它们的混合物。

b)的量应使每当量 a)中的异氰酸酯对应有约 0.01 当量至 0.25 当量的羟基，并且有至少约 50%的氨基甲酸酯基在一种或多种催化剂作用下被转化为脲基甲酸酯基。较佳地，每当量异氰酸酯对应有约 0.01 当量至约 0.20 当量羟基存在，并且有至少约 70%、较优选至少约 80%、更优选至少约 90%、最优选至少约 95%的氨基甲酸酯基被转化为脲基甲酸酯基。在加热之后，接着是(2)一旦 NCO 基的含量达到所需的值，即加入催化剂终止剂以中和反应混合物中的催化剂。

NCO 基含量为 15 重量%至 30 重量%、优选 20 重量%至 28 重量%的、脲基甲酸酯改性的、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯也可以是(A)和(B)的混合物，其中：

(A)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，20 重量%至 65 重量%的 NCO 基含量约为 16 重量%至 29 重量%的脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，该组分是 a)(2)与 b)在 c)存在下的反应产物，其中：

a)(2)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)0 至 60 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 6 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)34 重量%至 100 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(2)(i)、a)(2)(ii)和 a)(2)(iii)的重量百分数总和等于 a)(2)的 100 重量%；

b)为含有至少一个羟基的有机化合物；

c)为至少一种脲基甲酸酯催化剂，

所述组分 b)的含量应使每当量 MDI 中的异氰酸酯对应有约 0.05 当量至约 0.25 当量的羟基存在，有至少约 50%的氨基甲酸酯基在 c)作用下被转化为脲基甲酸酯基，一旦脲基甲酸酯改性的 MDI 中 NCO 基含量达到所需值，即加入催化剂终止剂；

(B)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，35 重量%至 80 重量%的 NCO 基含量约为 20 至 31 的至少部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯，该组分是 a)(3)在 b)存在下的三聚化产物，其中：

a)(3)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10 重量%至 60 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 重量%至 6 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)34 重量%至 90 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(3)(i)、a)(3)(ii)和 a)(3)(iii)的重量百分数总和等于 a)(3)的 100 重量%；

b)为至少一种选自以下的催化剂：

(1)至少一种三聚体催化剂；

(3)脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系；和

(4)它们的混合物，

以组分(B)的 100 重量%为基准计，三聚体的含量至少约为 10 重量%至 80 重量%。

制备这些 NCO 基含量为 15%至 30%的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的方法包括以下步骤：(1)将(A)与(B)混合，其中：(A)是 NCO 基含量约为 16%至 29%的、脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，该组分是 a)(2)MDI 与 b)一种含有至少一个羟基的有机化合物在 c)(2)一种或多种脲基甲酸酯催化剂存在下的反应产物，一旦脲基甲酸

酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯的NCO基含量达到所需值，即加入催化剂终止剂；(B)是NCO基含量约为20%至31%、至少部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯，该组分是在c)(1)三聚体催化剂、c)(3)脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系或它们的混合物存在下形成的a)(3)MDI的三聚化产物，一旦三聚体产物的NCO基含量达到所需值，即加入催化剂终止剂；(2)使混合物冷却到室温。用于制备脲基甲酸酯改性的MDI的MDI a)(2)的异构体分布与上述MDI a)(1)的异构体分布略有不同。用于制备三聚化的MDI的MDI a)(3)的异构体分布与上述MDI a)(1)的异构体分布和MDI a)(2)的异构体分布略有不同。

本发明的另一个方面涉及脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯的预聚物。这些预聚物也是如上所定义的储存稳定的液体。这些预聚物的NCO基含量约为8至28%，包含NCO基含量为15重量%至30重量%、脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯与含有约1.5至6个羟基且分子量约为76至10000的异氰酸酯-活性组分的反应产物。脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯可同时制备，先制备脲基甲酸酯再制备三聚体，或者分别制备脲基甲酸酯和三聚体然后再将它们混合在一起。

制备脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯的氨酯预聚物的方法包括使脲基甲酸酯改性、部分三聚化的、储存稳定的液体二苯基甲烷与合适的上述异氰酸酯-活性组分反应。如上所述，这里所用的部分三聚化、脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯可以任何合适的方法来制备。

发明的详细说明

依据本发明，术语“液体”指部分三聚化的脲基甲酸酯改性的产物在25℃储存三个月不会沉淀出固体；术语“储存稳定的”指部分三聚化、脲基甲酸酯改性的产物在25℃储存3个月，NCO基含量%的绝对变化最多为1%，而粘度的变化最多为10%。

在本发明的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯及其制备方法中，以下组分一般来说是合适的。

在本发明的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的二异氰酸酯中用作组分 a)的合适的二苯基甲烷二异氰酸酯包括 NCO 基含量约为 33.0%至 33.6%、优选约为 33.4%至 33.6%、最优选约为 33.6%的那些二苯基甲烷二异氰酸酯。

合适的二苯基甲烷二异氰酸酯 a)(1)包含(i)10 重量%至 40 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、(ii)0 至 6 重量%的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和(iii)54 重量%至 90 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，a)(1)(i)、a)(1)(ii)和 a)(1)(iii)的重量百分数总和等于 a)(1)的 100 重量%。a)(1)(i)二苯基甲烷二异氰酸酯的 2,4'-异构体的重量百分数通常至少约为 10%，优选至少约为 20%。(i)2,4'-异构体的重量百分数一般约等于或小于 40%，优选约等于或小于 35%。二苯基甲烷二异氰酸酯组分 a)(1)中(i)a 2,4'-异构体的含量在可这些上限值和下限值之间变化，包括例如 10%至 40%，优选 20%至 35%。(ii)二苯基甲烷二异氰酸酯的 2,2'-异构体的重量百分数通常约等于或大于 0%。(ii)2,2'-异构体的重量百分数通常约等于或小于 6%，优选约等于或小于 2%。二苯基甲烷二异氰酸酯组分 a)(1)中(ii)a 2,2'-异构体的含量可在这些上限值和下限值之间变化，包括例如约 0 至约 6%，优选约 0 至 2%。(iii)二苯基甲烷二异氰酸酯的 4,4'-异构体的重量百分数通常至少约为 54%，优选至少约为 63%。(iii)4,4'-异构体的重量百分数通常约等于或小于 90%，优选约等于或小于 80%。二苯基甲烷二异氰酸酯组分 a)(1)中(iii)a 4,4'-异构体的含量可在这些上限值和下限值之间变化，包括例如 54%至 90%，优选为 63 至 80%。(i)、(ii)和(iii)的量的总和总是等于 a)(1)二苯基甲烷二异氰酸酯的 100 重量%。

优选的异氰酸酯的一些例子包括二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体混合物 a)(1)，其中含有约 20%至 35%的 2,4'-异构体、约 0 至约 2%的 2,2'-异构体和约 63%至约 80%的 4,4'-异构体(异构体的重量百分数总和等于 100%)。

依据要求权利的本发明，含有至少一个羟基的有机化合物 b)是必需的。合适的化合物通常包括(数均)分子量至少约为 32、优选至少约为 60、最优

选至少约为 74 的那些化合物。这些含有至少一个羟基的有机化合物的(数均)分子量通常也约等于或小于 6000，优选约等于或小于 4800，更优选约等于或小于 3000，最优选约等于或小于 1000。有机化合物的(数均)分子量可在这些上限值和下限值的任意组合之间变化，包括例如约 32 至约 6000，优选约 60 至约 4800，更优选约 74 至约 3000，最优选约 74 至约 1000。

用于本发明的组分 b)的合适的化合物通常还包括含有至少一个羟基的那些化合物。这些有机化合物还通常含有约 4 个羟基或更少，优选约 3 个羟基或更少，最优选约 2 个羟基或更少。这些有机化合物可含有在这些上限值和下限值的任意组合之间变化的任意数目的羟基，包括例如约 1 个至约 4 个，优选约 1 个至约 3 个，最优选约 1 个至约 2 个。

优选这些含有至少一个羟基的有机化合物是含有 1 到 4 个、更优选 1 到 3 个、最优选 1 到 2 个羟基且分子量为 32 至约 400 的低分子量有机化合物。合适的有机化合物包括，例如，甲醇、乙醇、1, 2-乙二醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、异丁醇、2-丁醇、正戊醇、仲戊醇、叔戊醇、1-乙基-1-丙醇、正己醇及其异构体、正辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、正癸醇、正十二烷基醇、新戊二醇、正十四烷基醇、正十六烷基醇、正十八烷基醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、3-甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-l-丁醇、2-乙基-1,3-己二醇、丙三醇、 1,2,4-丁三醇、季戊四醇、二甘醇、二丙二醇、二甘醇、三甘醇等。这些有机化合物更优选含有 1 到 2 个羟基，例如一元醇或二醇，分子量为 60 至 200。例子包括 1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、正戊醇、1-甲基丁醇、1-乙基-1-丙醇、正辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、新戊二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇等。优选的化合物是具有 2-16 个碳原子的醇的异构体，例如，丁醇及其异构体和丙醇及其异构体。最优选的是 2-丙醇和异丁醇。

除了上述的含有至少一个羟基的低分子量有机化合物以外，这些低分子量化合物的高分子量加合物也适合用作本发明的组分 b)。这些高分子量聚醚多元醇包括常用在聚氨酯化学中的那些聚醚多元醇，可通过低分子量

有机化合物在合适的催化剂存在下进行环氧化反应生成高分子量加合物来制备。合适的聚醚多元醇的分子量在大于 400 至约 6000 的范围内变化，优选约为 500 至 3000，更优选约为 500 至 2000。优选这些聚醚多元醇的官能度为 1 至 3。

合适的聚醚是已知的，可通过例如环氧化物任选在如 BF_3 之类的催化剂存在下发生聚合，或者通过此类环氧化物任选作为混合物或相继与含活性氢原子的引发组分进行化学加成来制备。合适的环氧化物包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃、氧化苯乙烯或表氯醇。合适的引发组分包括水、醇、或胺，包括，例如，乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,2、1,3-或 1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、4,4'-二羟基二苯基丙烷、苯胺、丙三醇、氨和乙醇胺。主要含有伯羟基(以聚醚中所有的羟基为基准计，高达约 90 重量%)的聚醚也常是优选的。也合适的是含有羟基的聚丁二烯和聚亚烷基聚醚，诸如聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丁烯二醇和聚四亚基二醇。

当然，也可以使用一种或多种含有至少一个羟基的高分子量有机化合物与一种或多种含有至少一个羟基的低分子量有机化合物的混合物。

依据本发明，b)含有至少一个羟基的有机化合物的含量通常应使每当量二苯基甲烷二异氰酸酯 a)(1)有约 0.01 当量至约 0.25 当量羟基存在。较佳的是，每当量二苯基甲烷二异氰酸酯 a)(1)有约 0.01 当量至约 0.2 当量、较优选约 0.03 当量至 0.18 当量、更优选约 0.05 当量至约 0.15 当量、最优选约 0.07 当量至约 0.12 当量的羟基存在。而且，含羟基的有机化合物 b)中至少应该有约 50 当量%、优选至少约 70 当量%、更优选至少约 80 当量%的羟基在最终产物中由氨基甲酸酯基转化为脲基甲酸酯基。更佳地，含羟基的有机化合物 b)中至少应该有约 90 当量%(最优选 95 当量%)的羟基由氨基甲酸酯基转化为脲基甲酸酯基。

依据本发明，需要催化剂来形成脲基甲酸酯改性、至少部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯。用作本发明的组分 c)的合适的催化剂选自以下：(1)一种或多种三聚体催化剂；(2)一种或多种脲基甲酸酯催化剂；(3)脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系；和(4)它们的混合物。通常，根据具体使

用的一种或多种催化剂，本发明需要一种或多种三聚体催化剂与一种或多种脲基甲酸酯催化剂的组合；一种或多种三聚体催化剂，前提是存在至少一种能促进三聚体形成和脲基甲酸酯形成的催化剂(即，一种或多种脲基甲酸酯-三聚体催化剂；或脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系)。为了简明起见，在下文中进行详细描述，尽管该详细描述不旨在对本发明加以限制。一般来说，催化剂的用量应使有约 100ppm 至约 500ppm 的三聚体催化剂和/或三聚体-脲基甲酸酯催化剂存在，有约 24ppm 至约 200ppm 的脲基甲酸酯催化剂存在，催化剂的含量是以组分 a)(1)和(b)的总重量为基准计的。

用作本发明催化剂的组分(1)的合适的三聚体催化剂包括，例如，任何已知的能够使至少约 50%、优选至少约 70%、较优选至少约 80%、更优选至少约 90%、最优选至少约 95%当量的氨基甲酸酯基转化为脲基甲酸酯基的三聚化催化剂。三聚体催化剂的一些例子包括：美国专利 4604418 中所描述的碱金属羧酸盐，该专利的内容通过参考结合于此；如美国专利 4379905 中所描述的与无环有机化合物络合的碱金属碱式盐，该专利的内容通过参考结合于此；如美国专利 4487928 中所描述的与冠醚络合的碱金属碱式盐，该专利的内容通过参考结合于此；如美国专利 3954684 中所描述的叔胺与特定的季铵盐的组合，该专利的内容通过参考结合与此；如美国专利 4632785 和 4540781 中所描述的符合几种不同结构中的一种的羧酸的碱金属盐或季铵盐，该专利的内容通过参考结合于此；不同的一元羧酸的锂盐、含羟基化合物的锂盐和氢氧化锂与含有至少一个羟基的有机化合物组合，如美国专利 5905151 中所述的；以及类似的三聚体催化剂。其它已知的三聚体催化剂包括，例如，本身形成三聚体基和脲基甲酸酯基的催化剂。在这些三聚体催化剂中，包括 Mannich 碱，诸如 2,4,6-双(二甲基氨基甲基)苯酚；和羧酸的金属盐，诸如辛酸铅和乙酸钾。

一般来说，大多数已知的三聚体催化剂也会导致脲基甲酸酯形成。这样，根据本发明的实施方式，选择三聚体催化剂足以促使三聚体和脲基甲酸酯基的形成。对于本发明的所有情况来说，只使用三聚体催化剂就已经足够了，除非是脲基甲酸酯和三聚体是分别制备然后再混合在一起的情况。

在本发明的此特定情况中，需要脲基甲酸酯催化剂来促进脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯的形成。

适合用作本发明催化剂中组分(2)的脲基甲酸酯催化剂的一些例子包括，例如，金属羧酸盐和金属乙酰丙酮盐。用于本发明的合适的脲基甲酸酯催化剂的一些例子包括辛酸锌、2-乙基己酸锡、乙酰丙酮锌、2-乙基己酸锌、亚油树脂酸(linoresinate)钴、环烷酸铅、2-乙基己酸铅、亚油树脂酸铅、2-乙基己酸钴、环烷酸钴等。优选的脲基甲酸酯催化剂是辛酸锌、辛酸锡、2-乙基己酸锌、2-乙基己酸锡和乙酰丙酮锌。

可用作本发明中 c)(3)的脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系的合适的例子包括包含以下组分的体系：(a)至少一种能形成三聚体基的催化剂和(b)至少一种能形成脲基甲酸酯基的催化剂。此类三聚体催化剂和脲基甲酸酯催化剂是本领域技术人员已知的。依据本发明，合适的催化剂体系是那些能将至少 50%、优选至少约 70%、较优选至少约 80%、更优选至少约 90%、最优选至少约 95%当量的氨基甲酸酯基转化为脲基甲酸酯基的催化剂体系。

用于本发明的优选的脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系 c)(3)包含：

(i)至少一种选自以下的三聚体催化剂：

(a)脂族或芳族一元羧酸或二元羧酸的锂盐；

(b)每个化合物中含有 1 个至 3 个羟基的含羟基化合物的锂盐，其中羟基直接与芳环连接；

(c)氢氧化锂；和

(d)它们的混合物；

以及

(ii)至少一种脲基甲酸酯催化剂。

用于本发明的组分 c)(3)的合适的脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系包括，例如，美国专利 5955609 和 6127308 中所述的那些催化剂体系，其内容通过参考结合于此。

当在本发明中使用优选的脲基甲酸酯-三聚体催化剂体系时，脲基甲酸酯催化剂 c)(3)(ii)对锂化合物 c)(3)(i)的摩尔比为 20:1 至 1:20。基于此，对

于每当量要被三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯的异氰酸酯 a)，优选使用摩尔数在 1×10^{-6} 至 4×10^{-5} 之间的脲基甲酸酯催化剂 c)(3)(ii)，以及 0.015 至 0.2 当量来自含有至少一个羟基的有机化合物即组分 b)的羟基。对于每当量要被三聚化的 MDI 的异氰酸酯，最优选使用摩尔数约在 5×10^{-6} 至 3.2×10^{-5} 之间的脲基甲酸酯催化剂 c)(3)(ii)，以及如上所述适量的锂化合物 c)(3)(i)和约 0.01 至 0.20 当量、优选约 0.03 至 0.18 当量的、含有至少一个羟基的有机化合物 b)的羟基。

依据本发明，适用的催化剂终止剂包括，例如，酸性催化剂终止剂，诸如无水盐酸、硫酸、双(2-乙基己基)磷酸氢盐、苯甲酰氯、路易斯(Lewis)酸等。优选的催化剂终止剂是苯甲酰氯和双(2-乙基己基)磷酸氢盐。终止剂的用量应该是使催化剂失去活性所需的量。这将取决于所使用的催化剂和终止剂。但是，一般来说，通常需要终止剂的量相对于催化剂的量在 50 重量%至 100 重量%之间。

本发明的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的制备可通过几种不同的方法或过程来完成。一种方法是同时形成脲基甲酸酯改性、部分三聚化的、稳定液体 MDI 产物，另一种途径是先形成脲基甲酸酯改性的 MDI，再使部分剩余的 NCO 基发生部分三聚化反应。在另一种方法中，脲基甲酸酯改性的 MDI 和三聚化的 MDI 作为单独的产物分别形成，然后将这两种产物混合在一起，形成脲基甲酸酯改性的 MDI 三聚体。关于这些方法的详细说明将陈述在下文中。

在脲基甲酸酯和三聚体是同时制备的情况中，在 40℃至 80℃的温度将羟基化合物加入到 MDI 中。脲基甲酸酯/三聚体催化剂的加入或脲基甲酸酯催化剂和三聚体催化剂的加入可在羟基化合物加入前、加入时或加入后进行。当在 70℃至 120℃NCO 基含量达到所需值时，加入酸性终止剂，将产物冷却到约 25℃，以便于储存。

在首先制备脲基甲酸酯的情况中，脲基甲酸酯催化剂可在羟基化合物加入到 MDI 中前、羟基化合物加入时、羟基化合物加入后加入。然后在加入三聚体催化剂前，在 70℃至 120℃之间的温度下将氨基甲酸酯转化为脲

基甲酸酯改性的 MDI。然后加入三聚体催化剂，使反应混合物保持为 70℃至 120℃之间的温度，直到 NCO 基含量达到所需值为止，此时，加入酸性终止剂。然后，将产物冷却到约 25℃，以便于储存。

在本发明的实施方式中，NCO 基含量为 15%至 30%、优选 20%至 28%、最优选 22%至 26%的脲基甲酸酯改性、至少部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯是以下组分的混合物：(A)NCO 基含量为 16%至 29%的脲基甲酸酯改性的 MDI；(B)NCO 基含量为 20%至 31%的部分三聚化的 MDI。

这些混合物包含：

(A)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，20 重量%至 65 重量%(优选 30 重量%至 60 重量%，最优选 35 重量%至 55 重量%)的脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，其 NCO 基含量约为 16%至 29%，优选约为 20%至 28%，最优选约为 21%至 26%。

(B)以(A)和(B)的 100 重量%为基准计，35 重量%至 80 重量%(优选 40 重量%至 70 重量%，最优选 45 重量%至 65 重量%)的至少部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯，其 NCO 基含量约为 20%至 31%，优选约为 22%至 29%，最优选约为 24%至 27%。

在这些混合物中，组分(A)，脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯包含 a)(2)与 b)在 c)(2)存在下的反应产物，其中：

a)(2)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)0 重量%至 60 重量%(优选 10 重量%至 50 重量%，最优选 20 重量%至 40 重量%)的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 重量%至 6 重量%(优选 0 至 4 重量%，最优选 0 至 2 重量%)的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)34 重量%至 100 重量%(优选 50 重量%至 90 重量%、最优选 60 重量%至 80 重量%)的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(2)(i)、a)(2)(ii)和 a)(2)(iii)的重量百分数总和等于 a)(2)的 100 重量%；

b)为含有至少一个羟基的有机化合物；

c)(2)为至少一种脲基甲酸酯催化剂。

在上述混合物中，如上所述，脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯被用作组分(A)，含有至少一个羟基的合适的有机化合物被用作组分 b)，合适的脲基甲酸酯催化剂被用作组分 c)(2)。组分 b)的含量应使每当量 MDI 的异氰酸酯对应有约 0.05 当量至 0.25 当量的羟基存在，较佳的是每当量 MDI 的异氰酸酯对应有约 0.1 当量至 0.2 当量的羟基存在。此外，有至少约 50%的氨基甲酸酯基在催化剂作用下被转化为脲基甲酸酯基。优选有约 70%、较优选约 80%、更优选约 90%、最优选约 95%的氨基甲酸酯基被转化为脲基甲酸酯基。

用于形成上述的脲基甲酸酯改性的 MDI 的合适的二苯基甲烷二异氰酸酯的 NCO 基含量约为 33.0%至 33.6%、优选约为 33.4%至约 33.6%、最优选约为 33.6%，并且具有如上述组分 a)(2)的异构体分布。

在上述混合物中，部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯被用作组分(B)，该组分是 MDI 在三聚体催化剂存在下的三聚化产物。更具体地，它们是 a)(3)在 c)(1)存在下的三聚化产物，其中：

a)(3)为二苯基甲烷二异氰酸酯，其含有：

(i)10 重量%至 60 重量%(优选 15 重量%至 50 重量%，最优选 20 重量%至 40 重量%)的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

(ii)0 至 6 重量%(优选 0 至 4 重量%，最优选 0 至 2 重量%)的 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯；和

(iii)34 重量%至 90 重量%(优选 50 重量%至 85 重量%、最优选 60 重量%至 80 重量%)的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，

其中 a)(3)(i)、a)(3)(ii)和 a)(3)(iii)的重量百分数总和等于 a)(3)的 100 重量%；

c)(1)为至少一种三聚体催化剂，

其中以组分(B)的 100 重量%为基准计，三聚体的含量至少约为 10%至 80%，优选约为 25%至 60%，最优选约为 30%至 40%。

适用于制备三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯的二苯基甲烷二异氰酸酯包括 NCO 基含量约为 33.0%至 33.6%、优选约为 33.4%至 33.6%、最优选约为 33.6%且具有如上述组分 a)(3)的异构体分布的二苯基甲烷二异氰酸酯。适用于本发明此方面的三聚体催化剂包括上述的那些用于通过同时形成脲基甲酸酯基和三聚体基或者先形成脲基甲酸酯基再形成三聚体基所制备的产物的那些三聚体催化剂 c)(1)。

在由本发明的脲基甲酸酯改性、至少部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯所得到的氨酯预聚物及其相应的制备方法中，有合适的异氰酸酯-活性化合物被用于本发明，其中脲基甲酸酯改性的、部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的氨酯预聚物是通过使脲基甲酸酯改性、部分三聚化的 MDI 与例如(II)异氰酸酯-活性组分反应制得的，所述异氰酸酯-活性组分含有约 1.5 至 6 个能与 NCO 基反应的羟基，且分子量约为 76 至 10000。此类化合物包括，例如，聚醚多元醇、聚酯多元醇和二醇。

这些异氰酸酯-活性组分包括通常具有至少 1.5 个能与 NCO 基反应的羟基、优选具有至少 1.8 个这样的羟基、更优选具有至少 2 个这样的羟基的化合物。这些异氰酸酯-活性组分所具有的羟基数还通常小于或等于 6 个、优选小于或等于 5 个、更优选小于或等于 4 个、最优选小于或等于 3 个。异氰酸酯-活性组分所具有的羟基数也可以在这些上限值和下限值的任意组合之间变化，包括，例如，1.5 至 6 个羟基，优选 1.8 至 6 个羟基，更优选 2 至 4 个羟基，最优选 2 至 3 个羟基。

此外，这些异氰酸酯-活性组分的分子量通常至少约为 76，优选至少约为 90，更优选至少约为 192，最优选至少约为 400。通常，异氰酸酯-活性组分的分子量也可以小于或等于约 10000，优选小于或等于 6000，更优选小于或等于约 4800，最优选小于或等于约 4000。异氰酸酯-活性组分的分子量也可以在这些上限值和下限值的任意组合之间变化，包括，例如，76 至 10000，优选 96 至 6000，更优选 192 至 4800，最优选 400 至 4000。

适合作为用于本发明此方面的异氰酸酯-活性化合物(II)的聚醚多元醇包括羟基官能度约为 1.5 至 6、优选约为 2 至 3，分子量约为 192 至 10000、

优选约为400至6000，且能生成NCO含量约为8%至28%、优选约为12%至26%的氨酯预聚物的聚醚多元醇。适合作为用于本发明此方面的异氰酸酯-活性化合物(II)的聚醚多元醇包括羟基官能度约为1.8至2、优选约为2，分子量约为200至3000、优选约为500至2000，且能生成NCO含量约为8%至28%、优选约为20%至26%的氨酯预聚物的聚醚多元醇。适合作为用于形成脲基甲酸酯改性的、部分三聚化的MDI的氨酯预聚物的异氰酸酯-活性组分(II)的二醇包括，例如，1,3-丁二醇、丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、二甘醇和三甘醇。优选的二醇是1,3-丁二醇、丙二醇、二丙二醇和三丙二醇。

在制备脲基甲酸酯改性、部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的方法中，脲基甲酸酯改性、部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯可如上所述直接由同时形成的脲基甲酸酯和三聚体来制备；或者通过先形成脲基甲酸酯再形成三聚体的方式来制备；或者通过单独制备的脲基甲酸酯改性的二苯基甲烷二异氰酸酯与单独制备的部分三聚化的二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物来制备。

制备本发明的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的、稳定液体二苯基甲烷二异氰酸酯的氨酯预聚物的方法通常是通过在搅拌和通入干燥氮气的条件下，将合适的异氰酸酯活性化合物加入到脲基甲酸酯改性的、部分三聚化的MDI中来进行的。将反应混合物在40℃至80℃之间的温度，优选在55℃至65℃的温度保持约1到4个小时。当NCO基含量达到理论值时，将反应混合物冷却到约25℃，以便于储存。

以下实施例进一步详细说明了本发明的组合物的制备和应用。前文所述的本发明在发明精神或范围方面不受这些实施例所限。本领域技术人员容易理解，可以对以下制备步骤的条件和过程进行已知的修改，用来制备这些组合物。除非另有说明，否则所有的温度为℃，所有的份数和百分数分别为重量份数和重量百分数。

实施例

以下方法适用于制备本发明的脲基甲酸酯改性的MDI三聚体。本发明

的产物至少可通过三种(3)不同的方法来制备。以下对这三种方法进行描述。但是，只有在下文中标记为方法 2 和方法 3 的方法被用在本申请的工作实施例中。

方法 1：(同时制备三聚体和脲基甲酸酯)

向反应器中加入 MDI 和含有至少一个羟基的有机化合物。当初始氨酯反应结束后，加入三聚体催化剂和任选的脲基甲酸酯催化剂。将反应混合物在约 70℃至 120℃加热，直到 NCO 含量达到所需值为止。然后，加入酸性终止剂以中和催化剂，然后将反应混合物冷却到 25℃，以便于储存。或者，在加入含有至少一个羟基的有机化合物之前，先将催化剂加入到位于反应器中的 MDI 中。

方法 2：(先制备脲基甲酸酯，再制备三聚体)

向反应器中加入 MDI 和含有至少一个羟基的有机化合物。当初始氨酯反应结束后，加入脲基甲酸酯催化剂。将反应混合物加热到约 70℃至 120℃，直到脲基甲酸酯反应结束，或者加热约 60 分钟。然后加入三聚体催化剂，将反应混合物保持在约 70℃至 120℃，直到 NCO 含量达到所需值为止。然后，加入酸性终止剂以中和催化剂，然后将反应混合物冷却到 25℃，以便于储存。或者，在加入含有至少一个羟基的有机化合物之前，先将脲基甲酸酯催化剂加入到 MDI 中。

方法 3：(分别制备脲基甲酸酯和三聚体，然后再将它们混合在一起)

A) 向反应器中加入 MDI 和含有至少一个羟基的有机化合物。当初始氨酯反应结束后，加入脲基甲酸酯催化剂。将反应混合物在约 70℃至 120℃加热，直到脲基甲酸酯反应结束，或者加热约 60 分钟。然后，加入酸性终止剂以中和催化剂，然后将反应混合物在 25℃至 60℃储存。或者，在加入含有至少一个羟基的有机化合物之前，先将催化剂加入到 MDI 中。

B)在约 40℃向反应器中加入 MDI。向 MDI 中加入三聚体催化剂，然后在约 70℃至 120℃加热，直到 NCO 含量达到所需值为止。然后，加入酸性终止剂以中和催化剂。在温度保持在 60℃至 100℃的条件下，将停止反应的该混合物与上述 A)中的产物以所需的比例混合，然后冷却到 25℃，以

便于储存。

以下物质被用在工作实施例中，以验证部分三聚化和脲基甲酸酯化的稳定液体 MDI。

MDI-1：NCO 含量约为 33.6%的二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体混合物，其包含约 98.4 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和约 1.6 重量%的 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

MDI-2：NCO 含量约为 33.6%的二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体混合物，其包含约 45.8 重量%的 4,4'-MDI、约 52.8 重量%的 2,4'-MDI 和约 1.4 重量%的 2,2'-MDI。

醇 A：异丁醇

催化剂 A：亚甲基双(3,3',5,5',-四-二甲基氨基甲基- 2,2'-苯酚)

催化剂 B：乙酰丙酮锌

酸性终止剂：苯甲酰氯

实施例 1:

将 120 份 MDI-1 和 80 份 MDI-2 加入到搅拌着的反应器中，并保持在 50℃。向其中加入 8 份醇 A 和 0.02 份催化剂 B。将该混合物在 90℃保持约 30 分钟，然后再加入 0.042 份催化剂 A。在 90℃再保持约 1.5 小时后，加入 0.015 份苯甲酰氯，使反应混合物冷却到 25℃。透明的液体产物的 NCO 含量为 26.1%，25℃时的粘度为 190mPa·s。

根据实施例 1 制备表 1 中所列的实施例。实施例 2-17 得到透明的液体产物。

表 1 (依据实施例 1 制备的实施例)

实施例#	反应混合物，pbw	催化剂，ppm	酸性终止剂，ppm	%NCO	25℃时的粘度，mPa·s
2	120 MDI-1 80 MDI-2 10.9 醇 A	95 催化剂 B 227 催化剂 A	70	24.1	850
3	226 MDI-1 56.5 MDI-2 11.3 醇 A	72 催化剂 B 146 催化剂 A	70	26.2	206
4	140 MDI-1 60 MDI-2 10.9 醇 A	75 催化剂 B 194 催化剂 A	70	24.2	640
5	30 MDI-1 70 MDI-2 4.6 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	21.4	15300
6	80 MDI-1 120 MDI-2 9.2 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	22.5	4600
7	100 MDI-1 100 MDI-2 9.2 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	22.4	4000
8	100 MDI-1 100 MDI-2 9.2 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	23.3	1910
9	100 MDI-1 100 MDI-2 8.0 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	23.7	1800

实施例#	反应混合物，pbw	催化剂，ppm	酸性终止剂，ppm	%NCO	25℃时的粘度，mPa·s
10	60 MDI-1 140 MDI-2 8.0 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	22.9	2610
11	60 MDI-1 140 MDI-2 8.0 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	22.1	14300
12	60 MDI-1 140 MDI-2 6.4 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	25.2	520
13	60 MDI-1 140 MDI-2 6.4 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	23.6	14300
14	60 MDI-1 140 MDI-2 5.0 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	26.3	260
15	60 MDI-1 140 MDI-2 5.0 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	25.2	760
16	60 MDI-1 140 MDI-2 5.0 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	24.0	4300
17	60 MDI-1 140 MDI-2 3.6 醇 A	100 催化剂 B 300 催化剂 A	150	25.8	380

以下对比例表明，为了得到储存稳定的液体三聚体改性的 MDI，需要超过 38 重量%的 2,4'-MDI。

实施例 18:

向搅拌着的反应器中加入 100 份 MDI-1 和 100 份 MDI-2。将该混合物加热到 90℃，加入 250ppm 催化剂 A。将反应混合物在 90℃保持约 3 小时，然后再加入 100ppm 苯甲酰氯。使该反应混合物冷却到 25℃。部分三聚化的 MDI 的 NCO 含量为 30.6%。在 25℃储存，产物变浑浊，固体含量约为

15%。重复该实验，直到 NCO 含量为 29.6%，得到同样的结果。

实施例 19:

用 60 份 MDI-1 和 140 份 MDI-2 重复实施例 18，直到 NCO 含量为 30.6%。产物呈混浊，固体含量为 10%。重复该实验，直到 NCO 含量为 29.7%，得到同样的结果。

根据方法 3 制备以下实施例，生成部分三聚化的、脲基甲酸酯改性的稳定液体 MDI。

实施例 20:

A)向搅拌着的反应器中加入 100 份 MDI-1 和 9.4 份醇 A。在约 15 分钟后，初始氨酯反应完成。然后将反应混合物在氮气保护下加热到 90℃，加入 100ppm 催化剂 B。将反应混合物在 90℃保持 90 分钟，然后加入 150ppm 苯甲酰氯。然后将反应混合物冷却到 25℃。脲基甲酸酯改性的透明液体 MDI 产物的 NCO 含量为 21.0%。

B)向搅拌着的反应器中加入 30 份 MDI-1 和 70 份 MDI-2。在 90℃和氮气保护下向该混合物中加入 300ppm 催化剂 A。在 90℃保持约 3 小时后，加入 100ppm 苯甲酰氯，使反应混合物冷却到约 60℃。部分三聚化的透明液体 MDI 产物的 NCO 含量为 25.9%。

根据方法 3 将 38 重量%的产物 A)与 62 重量%的产物 B)混合，生成 NCO 含量约为 24.0%、25℃时的粘度约为 2526mPa·s 的终混合产物，这样来制得混合物。

上述 B)中制备的产物即部分三聚化的 MDI，在冷却到 25℃时变混浊，并带有固体。

以下物质被用在制备脲基甲酸酯改性、部分三聚化的 MDI 的预聚物中。

ISO A：实施例 15 的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的 MDI，它的特征在于 NCO 含量约为 25.2%，25℃时的粘度约为 760mPa·s。

ISO B：实施例 17 的脲基甲酸酯改性、部分三聚化的 MDI，它的特征在于 NCO 含量约为 25.9%，25℃时的粘度约为 380mPa·s。

XB：1,3-丁二醇

聚醚多元醇 A：分子量约为 1000、官能度约为 2 的丙二醇/环氧丙烷加合物。

聚醚多元醇 B：分子量约为 2000、官能度约为 2 的丙二醇/环氧丙烷加合物。

实施例 21:

将 100 份 ISO A 加入到带搅拌器和氮气保护的反应器中。将反应器的内容物在搅拌下加热到 60℃。然后加入 2.8 份 XB，将反应混合物在 60℃保持 2 小时，然后冷却到 25℃。透明的液体预聚物的 NCO 含量约为 22.0%，25℃时的粘度约为 86000mPa·s。

实施例 22:

按上述实施例 21 的步骤进行，使 100 份 ISO A 和 17.2 份聚醚多元醇 A 反应，生成 NCO 含量约为 20.3%、25℃时粘度约为 11200mPa·s 的透明液体预聚物。

实施例 23:

按上述实施例 21 的步骤进行，使 100 份 ISO A 和 20.1 份聚醚多元醇 B 反应，生成 NCO 含量约为 20.2%、25℃时粘度约为 8200mPa·s 的透明液体预聚物。

实施例 24:

按上述实施例 21 的步骤进行，使 100 份 ISO B 和 16.7 份聚醚多元醇 A 反应，生成 NCO 含量约为 21.0%、25℃时粘度约为 2080mPa·s 的透明液体预聚物。

实施例 25:

按上述实施例 21 的步骤进行，使 100 份 ISO B 和 2.85 份 XB 反应，生成 NCO 含量约为 22.6%、25℃时粘度约为 22500mPa·s 的透明液体预聚物。

虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述，但应理解，这些详细描述仅仅是为了说明，在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改，本发明仅由权利要求书限定。