

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

7₂

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

W O 2012/003648 A I

(43) 国际公布日

2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

(51) 国际分类号：

C09J 175/06 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

(21) 国际申请号：

PCT/CN20 10/075461

(22) 国际申请日：

2010 年 7 月 26 日 (26.07.2010)

(25) 串简言：

中文

(26) 公布语言：

中文

(30) 优先权：

201010217392.9 2010 年 7 月 5 日 (05.07.2010) CN

(71) 申请人 (除美国外的所有指定国)：广东多正化工科有限公司 (GOOD CHEMICAL SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区芦苞工业开发区多正路 1 号, Guangdong 528247 (CN)。中山矢学 (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省广州市海珠区新港西路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。

(74) 代理人：广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JI-AQUAN IP LAW FIRM); 中国广东省广州市黄埔大道西 100 号富力盈泰广场 A 栋 910 张萍, Guangdong 510627 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

() 发明人及

() 发明人/申请人 (仅对美国): 李建明 (LI, Jianming) [CN/CN]; 中国广东省广州市海珠区新港西路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。许玉良 (XU, Yuliang) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区芦苞工业开发区多正路 1 号, Guangdong 528247 (CN)。王小妹 (WANG, Xiaomei) [CN/CN]; 中国广东省广州市海珠区新港西路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。李树泉 (LI, Shuquan) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区芦苞工业开发区多正路 1 号, Guangdong 528247 (CN)。

根据细则 4.17 的声明：

- 发明人资格 (细则 4.17(iv))

本国际公布：

- 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SOLVENT-FREE TWO-COMPONENT POLYURETHANE ADHESIVE HAVING LOW CONTENT OF FREE DIPHENYLMETHANE DIISOCYANATE

(54) 发明名称 低游离 MDI 单体无溶剂双组分聚氨酯胶粘剂的制备方法

(57) Abstract: A method of producing a solvent-free two-component polyurethane adhesive having low content of free diphenylmethane diisocyanate (MDI) monomer is provided. The method includes esterifying dihydric alcohol and diacid to obtain component A, reacting MDI monomer with polyol to obtain component B according to the mole ratio of NCO/OH=3-5 : 1. The production of component B includes dehydrating polyol until the water content (mass percent) is less than 0.05%, adding the MDI monomer and a molecular weight regulator, heating to the temperature of 70-80 °C until the hydroxyl groups in the reaction system are completely reacted; adding a trimerization-catalyst to proceed a trimerization reaction until the reaction is completed, then the reaction is finished and the component B is obtained. The method has simple process, low production cost. The polyurethane adhesive obtained has low content of free MDI monomer, fast curing speed, high solvent resistance and hydrolysis resistance. There is no solvent contained in the component A and component B of the solvent-free adhesive, which is environmental-friendly and energy-saving, and the adhesive has good storage stability and is favorable for transporting and applying.

(57) 摘要：本发明公开了低游离 MDI 单体无溶剂双组分聚氨酯胶粘剂的制备方法，A 组分由二元醇和二元酸通过酯化反应得到，B 组分由 MDI 单体、多元醇按 NCO/OH=3 ~5.5:1 (摩尔比) 反应制得，B 组分的制备包括将多元醇脱水至含水量 (质量百分数) 低于 0.05%，加入 MDI 单体、分子量调节剂，升温至 70~80 °C 反应至体系内羟基反应完全；加入三聚催化剂进行三聚反应直至三聚反应完全，终止反应，得到 B 组分。本发明方法制备工艺简单，生产成本低，制得的聚氨酯胶粘剂，MDI 单体游离量低，固化速度快，耐溶剂性和耐水解性能高，性能优越；无溶剂胶粘剂中 A、B 组分中均不含溶剂，符合环保、节能要求；储存稳定性好，有利于运输及使用。



WO 2012/003648 A1

说明书

低游离 MDI 单体无溶剂双组分聚氨酯胶粘剂的制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及一种聚氨酯胶粘剂，特别涉及一种低游离MDI 单体双组份无溶剂聚氨酯胶粘剂。

[3] 背景技术

[4] 随着国家对环保要求的提高，对溶剂的排放量要逐渐限制，溶剂型胶粘剂的使用量要逐步减少。

[5] 无溶剂复合技术完全符合高效、环保、节能的要求，它有工艺流程简单，设备占地面积小，原料省，耗能少，维修费用低，生产速度高等技术优势，而且复合制品中无溶剂残留，不会对产品的使用安全性造成损害。其生产过程发生火灾等的风险大大降低，更为安全。双组分无溶剂型胶粘剂是在无溶剂的情况下涂布，不受溶剂排放量的限制，适应国家对环保的要求，越来越受到业内人士的重视和应用。

[6] 二苯基甲烷二异氰酸酯简称为MDI，用MDI代替TDI制备聚氨酯固化剂是近年来聚氨酯行业研究的热点课题。这首先是因为MDI和TDI相比，具有分子量大，挥发性小，气味小，毒性小等优点，既满足了当今社会环保的要求，也有利于工人的健康。其次，MDI和TDI相比，价格要低很多，有利于节约成本，提高产品的竞争力，另外用MDI生产的固化剂具有更好的力学性能。

[7] 目前，用MDI为原料制备固化剂的方法是将MDI和多元醇混合物反应，生成聚氨酯预聚体。但是在MDI分子中，由于芳环的共轭结构影响，使得NCO上的碳原子电子云密度下降，显示出更好的亲电性，更容易受到亲核试剂的攻击，所以NCO基团具有更大的反应活性，极易导致预聚反应产物分子量大且分布不均，粘度大，与主剂互溶性差等问题。为解决这一问题，普遍采用的方法是让MDI大大过量，如控制NCO:OH为10:1，甚至更高，并采用低活性的大分子量聚酯多元醇或聚醚多元醇和MDI预聚反应，这样得到的反应产物含有较高含量的MDI游离单体，其游离的MDI单体含量高达5~10%，过多游离的MDI单体会发生二聚

反应，生成不溶物析出，使产品浑浊，小分子单体向界面迁移导致粘合性下降等。因此，制备过程中应该尽量降低MDI单体的残留量。

- [8] 游离的MDI单体需通过复杂的后处理工艺予以去除，如刮板式薄膜蒸发器，溶剂辅助蒸馏/共蒸馏、分子筛、溶剂萃取等。现有的MDI去除方法，如美国气体化学品公司的专利（CN02105524.6）反应残留的单体采用蒸馏的方法除去，虽然也能制备出游离MDI单体质量百分数小于2.5%的低游离MDI单体含量的聚氨酯预聚体。但该专利中NCO质量百分数只有0.5~8%，较低的NCO含量会导致胶黏剂在使用过程出现固化速度慢、粘度过大、流平性差等缺点。

- [9] 发明内容

- [10] 本发明的目的在于提供一种低游离MDI单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法。

- [11] 本发明所采取的技术方案是：

- [12] 低游离MDI单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，包括A组分端OH聚多元醇的制备和B组分端NCO聚氨酯预聚体的制备，A组分由二元醇和长碳链脂肪族二元酸和/或芳香族二元酸通过酯化反应得到，B组分由MDI单体、植物油改性多元醇和/或聚酯多元醇按NCO/OH=3~5.5:1（摩尔比）反应制得，B组分的制备包括以下步骤：

- [13] 1) 将植物油改性多元醇、聚酯多元醇脱水至多元醇体系含水量（质量百分数）低于0.05%，加入MDI单体、分子量调节剂，升温至70~80℃反应至体系内羟基反应完全；

- [14] 2) 加入三聚催化剂继续保温进行反应，三聚反应完全后终止反应，得到B组分。

- [15] A组分的制备包括以下步骤：

- [16] 1) 将二元醇与长碳链脂肪族二元酸和/或芳香族二元酸混合，在130~160℃进行酯化反应，当体系出水量达到酯化反应理论出水值的60~80%时，升温至200~220℃继续反应；

- [17] 2) 当酸值降至15mgKOH/g以下，减压酯化至酸值<1.0mgKOH/g，降温出料得到A组分。

[18] 二元醇和长碳链脂肪族二元酸、芳香族二元酸的官能团摩尔比为 $\text{OH}/\text{COOH}=1.4\sim 1.7/1.0$ 。

[19] 二元醇优选为一缩二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇。

[20] 长碳链脂肪族二元酸优选为壬二酸、癸二酸、二聚脂肪酸；芳香族二元酸包括间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯酐。

[21] 聚酯多元醇优选为聚己二酸二醇酯、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇。

[22] 分子量调节剂优选为二苯基二氯硅烷，乙基苯基二氯硅烷，二正辛基二氯硅烷。

[23] 三聚催化剂为有机胺类催化剂或有机膦类催化剂。

[24] 阻聚剂优选为磷酸、苯甲酰氯、亚磷酸三苯酯。

[25] 本发明方法制备工艺简单，大大降低了生产成本。制得的聚氨酯胶粘剂，MDI单体游离量低，固化速度快，耐溶剂性和耐水解性能高，性能优越；无溶剂胶粘剂中A、B组分均不含溶剂，符合环保、节能要求；储存稳定性好，有利于运输及使用。

[26] 具体实施方式

[27] 低游离MDI单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，包括A组分端OH聚多元醇的制备和B组分端NCO聚氨酯预聚体的制备，其特征在于：A组分由二元醇和长碳链脂肪族二元酸和/或芳香族二元酸通过酯化反应得到，B组分由MDI单体、植物油改性多元醇和/或聚酯多元醇按 $\text{NCO}/\text{OH}=3\sim 5.5:1$ （摩尔比）反应制得，B组分的制备包括以下步骤：

[28] 1) 将植物油改性多元醇、聚酯多元醇脱水至多元醇体系含水量（质量百分数）低于0.05%，加入MDI单体、分子量调节剂，升温至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 反应至体系内羟基反应完全；

[29] 2) 加入三聚催化剂继续保温进行反应，三聚反应完全后终止反应，得到B组分。

[30] A组分的制备包括以下步骤：

[31] 1) 将二元醇与长碳链脂肪族二元酸和/或芳香族二元酸混合，在 $130\sim 160^\circ\text{C}$ 进行酯化反应，当体系出水量达到酯化反应理论出水值的60~80%时，升温至200

~220 °C继续反应；

- [32] 2) 当酸值降至 15mgKOH/g 以下，减压酯化至酸值 < 1.0mgKOH/g，降温出料得到A组分。
- [33] 二元醇和长碳链脂肪族二元酸、芳香族二元酸的官能团摩尔比为OH/COOH=1.4~1.7/1.0。
- [34] 二元醇优选为一缩二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇，二元醇既可以单独使用，也可以混合使用。
- [35] 长碳链脂肪族二元酸优选为壬二酸、癸二酸、二聚脂肪酸，长碳链脂肪族二元酸既可以单独使用，也可以混合使用；二聚脂肪酸，是一种成分复杂的混合物，其主要成分含有两个羧酸基团，由不饱和脂肪酸通过环加成反应制得。
- [36] 芳香族二元酸包括间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯酐，芳香族二元酸既可以单独使用，也可以混合使用。
- [37] 植物油改性多元醇优选为环氧大豆油、棕榈油、椰子油、蓖麻油改性多元醇，植物油改性多元醇既可以单独使用，也可以混合使用。
- [38] 聚酯多元醇优选为聚己二酸二醇酯、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇，聚酯多元醇既可以单独使用，也可以混合使用。
- [39] 分子量调节剂优选为二苯基二氯硅烷，乙基苯基二氯硅烷，二正辛基二氯硅烷，既可以单独使用，也可以混合使用。分子量调节剂的优选添加量为MDI质量的0.5~1.2%。
- [40] 三聚催化剂为有机胺类催化剂或有机磷类催化剂，包括三亚乙烯二胺，N,N-二甲基苄胺，三丁基磷，其用量优选为MDI质量的0.01~0.05%。
- [41] 阻聚剂可以为磷酸、苯甲酰氯、亚磷酸三苯酯等常用阻聚剂，其用量优选为MDI质量的0.1~0.3%。
- [42] A组分还可以添加有固化调节剂，固化调节剂为含有2~8个碳原子的有机酸或有机酸盐，优选为柠檬酸、顺丁烯二酸和有机锌、有机锡的羧酸盐，根据具体的需要添加不同量的固化调节剂，是本领域技术人员的基本常识。
- [43] 下面结合实施例，进一步说明本发明。
- [44] 本发明实施例中所使用的各种原料，均为常规市售品种。

[45] 实施例 1

[46] A 组分的制备：

[47] 1) 取 106.1g 缩二乙二醇、177.05g 新戊二醇、153.2g

1,4-丁二醇 (共含 4.4 摩尔 OH) 加入反应釜中，加热至 80~100 °C，使二元醇完全溶化；

[48] 2) 加入 43.2g

二聚脂肪酸、263.0g 己二酸、232.5g 对苯二甲酸 (共含 3.1 摩尔 COOH)，微弱通氮气保护，升温至 130~160 °C 进行酯化反应，当体系出水量达到酯化反应理论出水值的 60~80% 后，升温至 200~220 °C 继续反应；

[49] 3) 当酸值降至 15mgKOH/g 以下，停止通氮气，抽真空至真空度为 0.266kPa，进行减压酯化至酸值 < 1.0mgKOH/g，降温出料得到 A 组分。

[50] 得到的 A 组分 25°C 下的粘度为 1180 mPa·s，羟值为 146 mgKOH/g。

[51] B 组分的制备：

[52] 1) 取聚己二酸 1,4-丁二醇酯 120g、蓖麻油改性多元醇 80g (共含 0.16 摩尔 OH)

在 120°C 下脱水至体系含水量少于 0.05%，按照 NCO/OH=3:1 加入 129.9g MDI 单体、0.65g 分子量调节剂二苯基二氯硅烷，升温至 70~80 °C，搅拌反应至体系内羟基反应完全；

[53] 2) 加入 0.05g 三聚催化剂 N,N-二甲基苄胺于 70~80 °C 继续进行反应，当总 NCO 含量降至 14.5%，三聚反应完全后，降温至 40°C，加入 0.0129g 终止剂苯甲酰氯终止反应，得到 B 组分。

[54] 得到的 B 组分 25°C 下的粘度为 2950mPa·s，NCO%=8.3%，游离 MDI 单体的含量为 1.8%。

[55] 按官能团摩尔比 NCO/OH=1.6:1，称取 A、B 组份混合均匀后，进行复膜，即将胶粘剂均匀涂布在聚氯乙烯 (PVC) / PVC、PVC/ 天然硫化橡胶 (RB) 两层基材之间，把复合基材在室温下放置 3 天后，测得 PVC/PVC 的 T 剥离强度为 4.5N/mm；PVC/RB 的 T 剥离强度为 5.09N/mm。

[56] 实施例 2

[57] A 组分的制备：

- [58] 1) 取69.12g 二聚脂肪酸、319.6g 壬二酸、124.59g 间苯二甲酸、(共含2.8摩尔COOH) 99.75g 二甘醇、186.95g 新戊二醇、151.40g 1,4-丁二醇 (共含4.5摩尔OH) 加入反应釜中,微弱通氮气保护,升温至130~160 °C进行酯化反应,当体系出水量达到酯化反应理论出水值的70~80% 后,升温至200~220 °C继续反应;
- [59] 2) 当酸值降至15mgKOH/g 以下,停止通氮气,抽真空至真空度为0.266kPa,进行减压酯化至酸值< 1.0mgKOH/g,降温出料得到A组分。
- [60] 得到的A组分25°C下的粘度为1050mPa·s,羟值为164mgKOH/g。
- [61] B组分的制备:
- [62] 1) 取含水量少于0.05% 的分子量为1000的聚己内酯二醇120g、环氧大豆油改性多元醇60g (共含0.14摩尔OH),按照NCO/OH=4:1 加入MDI 单体145.04g、1.16g 分子量调节剂乙基苯基二氯硅烷,升温至70~80 °C反应至体系内羟基反应完全;
- [63] 2) 加入0.072g 三聚催化剂三丁基磷于70~80 °C继续进行反应,当NCO 基含量≤13.4%,三聚反应完全后,降温至40.°C,加入0.03g 终止剂苯甲酰氯终止反应,出料得到B组分。
- [64] 得到的B组分25°C下的粘度为3580mPa·s, NCO%=10.34%, 游离MDI 单体的含量为2.0%。
- [65] 按官能团摩尔比NCO/OH=1.7,称取A、B组份混合均匀后,进行复膜,放置3天后PVC/PVC 的T剥离强度为5.88N/mm; PVC/RB 的T剥离强度为6.02N/mm。
- [66] 实施例3
- [67] A组分的制备:
- [68] 1) 取0.12g 二聚脂肪酸、343.82g 己二酸、93.02g 间苯二甲酸 (共含2.56摩尔COOH)、127.34g 二甘醇、151.02g 新戊二醇、160.48g 1,4-丁二醇 (共含4.35摩尔OH) 加入到反应釜中,微弱通氮气保护,升温至130~160 °C进行酯化反应,当体系出水量达到酯化反应理论出水值的70~80% 后,升温至200~220 °C继续反应;

- [69] 2) 当酸值降至 15mgKOH/g 以下，停止通氮气，抽真空至真空度为 0.266kPa，进行减压酯化至酸值 < 1.0mgKOH/g，降温出料得到 A 组分。
- [70] 得到的 A 组分 25℃ 下的粘度为 850 mPa·s，羟值为 182 mgKOH/g。
- [71] B 组分的制备：
- [72] 1) 取含水量少于 0.05% 的分子量为 2000 的聚碳酸酯二醇 120g、环氧大豆油改性多元醇 60g（共含 0.12 摩尔 OH），按照 NCO/OH=5.5:1 加入 MDI 单体 175.4g、2.15g 的分子量调节剂乙基苯基二氯硅烷，升温至 70~80℃ 反应至体系内羟基反应完全；
- [73] 2) 加入 0.018g 三聚催化剂三丁基磷于 70~80℃ 继续进行反应，当 NCO 基含量 ≤ 14.3%，三聚反应完全后，降温至 40℃，加入 0.052g 终止剂苯甲酰氯终止反应，得到 B 组分。
- [74] B 组分 25℃ 下的粘度为 3200mPa·s，NCO%=12.83%，游离 MDI 单体的含量为 2.3%。
- [75] 按官能团摩尔比 NCO/OH=1.6，称取 A、B 组份混合均匀后，进行复膜，放置 3 天后 PVC/PVC 的 T 剥离强度为 4.89N/mm；PVC/RB 的 T 剥离强度为 5.23N/mm。
- [76] 本发明 B 组分端 NCO 聚氨酯预聚体的制备过程中，NCO/OH 的比值最大仅为 5.5，而无溶剂胶黏剂端 NCO 聚氨酯预聚体的传统制备方法中，NCO/OH 的比值至少为 10，本发明端 NCO 聚氨酯预聚体的制备过程中，MDI 单体的添加量远小于传统方法。由以上 3 个实施例的检测结果可知，反应后的端 NCO 聚氨酯预聚体中，无需进一步处理，MDI 单体游离量最高仅为 2.3%，不到常规方法一半。
- [77] 本发明的聚氨酯胶粘剂，MDI 单体游离量低，粘结性能好，固化速度快，耐溶剂性和耐水解性能高，性能优越；胶黏剂 A、B 组分中均不含溶剂，符合环保、节能要求；储存稳定性好，有利于运输及使用。

权利要求书

- [权利要求 1] 低游离MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，包括A组分端OH聚多元醇的制备和B组分端NCO 聚氨酯预聚体的制备，其特征在于：A组分由二元醇和长碳链脂肪族二元酸和/或芳香族二元酸通过酯化反应得到，B组分由MDI 单体、植物油改性多元醇和/或聚酯多元醇按NCO/OH=3 ~5.5:1 (摩尔比) 反应制得，B组分的制备包括以下步骤：
- 1) 将植物油改性多元醇、聚酯多元醇脱水至多元醇体系中含水量(质量百分数) 低于0.05%，加入MDI 单体、分子量调节剂，升温至70~80 °C反应至体系内羟基反应完全；
 - 2) 加入三聚催化剂继续保温进行反应，三聚反应完全后终止反应，得到B组分。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的低游离MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：聚酯多元醇包括聚己二酸二醇酯、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的低游离MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：分子量调节剂的用量为MDI 质量的0.5~1.2%。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的低游离MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：分子量调节剂包括二苯基二氯硅烷、乙基苯基二氯硅烷、二正辛基二氯硅烷。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的低游离MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：三聚催化剂为有机胺或有机磷。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的低游离MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：二元醇和长碳链脂肪族二元酸、芳香族二元酸的官能团摩尔比为OH/COOH=1.4 ~1.7/1.0。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的低游离MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：二元醇包括一缩二乙二醇、1,4-丁二

醇、新戊二醇。

[权利要求 8] 根据权利要求 1 所述的低游离 MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：长碳链脂肪族二元酸包括壬二酸、癸二酸、二聚脂肪酸。

[权利要求 9] 根据权利要求 1 所述的低游离 MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：芳香族二元酸包括间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯酐。

[权利要求 10] 根据权利要求 1 所述的低游离 MDI 单体无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法，其特征在于：A 组分的制备包括以下步骤：将二元醇与长碳链脂肪族二元酸和/或芳香族二元酸混合，在 130~160 °C 进行酯化反应，当体系出水量达到酯化反应理论出水值的 60~80% 时，升温至 200~220 °C 继续反应；当酸值降至 15mgKOH/g 以下，减压酯化至酸值 < 1.0mgKOH/g，降温出料得到 A 组分。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN20 10/07546 1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

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)

IPC: C09J175, 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)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: MDI, MBI, MMDI, polyurethane, PU, isocyanato, diisocyanatodiphenyl methane, diphenylmethane diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate, solvent free, two component?, dual component?, free, catalyst?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category: *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN101503611 A (UNIV ZHONGSHAN) 12 Aug. 2009 (12.08.2009) see claims 1-10, page 1, line 18 to page 3, line 11, example 3 of its description	1-10
Y	CN101307127 A (WUHAN SHIQUANXING DECORATIVE DOPE CO LTD) 19 Nov. 2008 (19.11.2008) see claims 1-6, page 1, line 14 to page 3, line 7, page 3, line 11 to page 6, line 14 of its description	1-10

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

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 01 Apr. 2011 (01.04.2011)	Date of mailing of the international search report 14 Apr. 2011 (14.04.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer YUAN, Shuai Telephone No. (86-10) 62084554

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN20 10/07546 1

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US2002143133 A I (MITSUI TAKADA CHEMICALS INC) 03 Oct. 2002 (03.10.2002) see the claims, paragraphs [0011], [0013]-[0017], [0032]-[0037] of its description	1-10
A	CNI 0 1597470 A (BEIJING COMENS YANSHAN TECH CO) 09 Dec. 2009 (09.12.2009) see the claims	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/075461

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101 50361 1 A	12.08.2009	none	
CN101 307 127 A	19.11.2008	CN101 307127 B	01.12.2010
US2002143 133 A 1	03.10.2002	EP 1090972 A 2	11.04.2001
		JP2001 172602 A	26.06.2001
		US6538095 B 2	25.03.2003
		EP 1090972 B I	04.05.2005
		DE60019866 E	09.06.2005
		ES2238233 T 3	01.09.2005
		DE60019866 T 2	06.10.2005
CNI 0 1597470 A	09.12.2009	none	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN20 10/07546 1

continuation of : second sheet

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C09J 175/06 (2006.01) i

C08G 18/10 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2010/075461

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: C09J175, 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))

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 聚氨酯, 异氰酸酯, 二苯基甲烷二异氰酸酯, 二苯甲烷二异氰酸酯, 双组分, 双组份, 二组分, 二组份, 无溶剂, 氨基甲酸酯, 游离, 催化剂, MDI, MBI, MMDI, polyurethane, PU, isocyanato, diisocyanatodiphenyl methane, diphenylmethane diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate, solvent free, two component?, dual component?, free, catalyst?

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	CN10150361 1 A (中山大学) 12.8 月 2009 (12.08.2009) 参见权利要求 1-10, 说明书第 1 页第 18 行-第 3 页第 11 行, 实施例 3	1-10
Y	CN101307127 A (武汉仕全兴装饰涂料有限公司) 19.11 月 2008 (19.11.2008) 参见权利要求 1-6, 说明书第 1 页第 14 行-第 3 页第 7 行, 第 3 页第 11 行-第 6 页第 14 行	1-10
Y	US2002143 133 A I (MITSUI TAKADA CHEMICALS INC) 03.10 月 2002 (03.10.2002) 参见权利要求书, 说明书第 [0011]-[0013]-[0017]、[0032]-[0037] 段	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 3 个月之前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
01.4 月 2011 (01.04.2011)

国际检索报告邮寄日期
14.4 月 2011 (14.04.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
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
袁帅
电话号码: (86-10) 62084554

c (续). 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	CN101597470 A (北京高盟燕山科技有限公司) 09.12 月 2009 (09.12.2009) 参见权利要求书	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/075461

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN10150361 1 A	12.08.2009	无	
CN101307127 A	19.11.2008	CN101307127 B	01.12.2010
US2002143 133 A I	03.10.2002	EP1090972 A 2	11.04.2001
		JP2001 172602 A	26.06.2001
		US6538095 B 2	25.03.2003
		EP1090972 B 1	04.05.2005
		DE60019866 E	09.06.2005
		ES2238233 T 3	01.09.2005
		DE600 19866 T 2	06.10.2005
CN101597470 A	09.12.2009	无	

续：第 2 页 ⊥ 主题的分类

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

C09J 175/06 (2006.01) i

C08G 18/10 (2006.01) i