



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103881050 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201410047368. 3

(22) 申请日 2014. 02. 11

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264002 山东省烟台市芝罘区幸福南路  
7号

申请人 万华化学(宁波)有限公司

(72) 发明人 刘伟 王玉启 尚永华 阎洁

麦志远 石滨 黎源

(51) Int. Cl.

*C08G 18/76* (2006. 01)

*C08G 18/32* (2006. 01)

*C09D 175/04* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种浅色聚异氰酸酯固化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种浅色聚异氰酸酯固化剂的制备方法,其包括:a)对原料三羟甲基丙烷进行纯化,得到羰基化合物含量低于0.1wt%的三羟甲基丙烷;b)羰基化合物含量低于0.1wt%的三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物与过量的二异氰酸酯组分在带有锥形液体分布盘的反应器中进行反应,得到液态的含过量二异氰酸酯单体的预聚体反应液;c)由b)步骤得到的预聚体反应液采用两级薄膜蒸发器脱除单体,经溶剂兑稀,得到二异氰酸酯单体含量低于0.5wt%的固化剂。基于本方法制备的聚异氰酸酯固化剂色号可以低于20Hazen。

1. 一种制备浅色聚异氰酸酯固化剂的方法,所述方法包括:
  - a) 对原料三羟甲基丙烷进行纯化,得到羰基化合物含量低于 0.1wt% 的三羟甲基丙烷;
  - b) 步骤 a) 中得到的羰基化合物含量低于 0.1wt% 的三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物作为醇组分进入装有过量二异氰酸酯组分的带有锥形液体分布盘的反应器中进行反应,得到含过量二异氰酸酯单体的预聚体反应液;
  - c) 将步骤 b) 得到的预聚体反应液采用两级薄膜蒸发器脱除二异氰酸酯单体,经溶剂兑稀,得到二异氰酸酯单体含量低于 0.5wt% 的固化剂。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 中所述的羰基化合物为含有 C=O 双键的酸类、醛类、酯类和酮类化合物中的一种或两种或多种,优选甲醛、甲酸、正丁醛、正丁酮、正丁酸、2,2-二羟甲基丁醛、2,2-二羟甲基丁酮、2-羟甲基丁醛、2-羟甲基丁酮、2,2-二羟甲基丁酸、2-羟甲基丁酸、丁酸(2,2-二羟甲基)丁酯、丁酸(2-羟甲基)丁酯、甲酸(2,2-二羟甲基)丁酯、甲酸(2-羟甲基)丁酯、2,2-二羟甲基丁酸(2,2-二羟甲基)丁酯、2,2-二羟甲基丁酸(2-羟甲基)丁酯、2-羟甲基丁酸(2,2-二羟甲基)丁酯和 2-羟甲基丁酸(2-羟甲基)丁酯中的一种或两种或多种。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 所述纯化方法为现有的任意已知方法,可以是但不限于蒸馏、精馏、化学反应、加热后处理、过滤,优选①蒸馏和精馏、②化学反应和蒸馏或③加热后处理和过滤。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 中纯化后得到的三羟基丙烷中羰基化合物含量低于 0.05wt%,优选低于 0.02wt%。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 b) 中,所述锥形液体分布盘安装于反应器的搅拌轴上,反应器高度为 H,直径为 D,高径比 H/D 为 1:3 ~ 10:1,反应器中异氰酸酯组分液面高度为  $\Delta H$ , $\Delta H$  为 H 的 1/5 ~ 7/10,分布盘距离反应器顶部的距离  $\Delta h$  为反应器高度 H 的 1/10 ~ 1/20,分布盘高度 h 为反应器高度 H 的 1/5 ~ 1/15,分布盘顶角角度  $\alpha$  满足  $0 < \text{tg}(\alpha/2) < D/[2(H - \Delta h - \Delta H)]$ ,分布盘表面开孔,孔径为 5 ~ 10mm,开孔率为 0.4 ~ 0.6。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 b) 中,二异氰酸酯组分与醇组分满足 NCO/OH 的摩尔比为 4:1 ~ 8:1,优选 5:1 ~ 6:1,三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物滴加到锥形液体分布盘上,分散到二异氰酸酯组分中,滴加时间为 50 ~ 100min,优选 60 ~ 80min,反应时间 2 ~ 6h,反应温度为 40 ~ 90℃,反应过程中通惰性气体保护。
7. 根据权利要求 1 或 6 所述的方法,其特征在于,步骤 b) 中所述的小分子二元醇为甲基丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、一缩二乙二醇、乙二醇、一缩二丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇和 1,6-己二醇中的一种或两种或多种。
8. 根据权利要求 1 或 6 所述的方法,其特征在于,当步骤 b) 中进入反应器的醇组分为三羟甲基丙烷与小分子二元醇混合物时,三羟甲基丙烷与小分子二元醇的质量比为 1:1 ~ 5:1,优选 3:1 ~ 4:1。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,当步骤 b) 中进入反应器的醇组分为三羟甲基丙烷与小分子二元醇混合物时,小分子二元醇采用蒸馏和 / 或精馏的方法进行纯化,使羰基化合物含量低于 0.1wt%,优选低于 0.05wt%,更优选低于 0.02wt%。
10. 根据权利要求 1 所述方法,其特征在于,所述二异氰酸酯组分为甲苯二异氰酸酯、

二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯和亚二甲苯基二异氰酸酯中的一种或两种或多种。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 c) 中一级薄膜蒸发器分离温度 120 ~ 170°C、绝压 500 ~ 2000Pa,二级薄膜蒸发器分离温度 160 ~ 190°C、绝压 10 ~ 750Pa。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 c) 中所述的溶剂选自醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯、二甲苯、环己酮、甲乙酮、丙二醇甲醚醋酸酯和磷酸三乙酯中的一种或两种或多种。

## 一种浅色聚异氰酸酯固化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种浅色聚异氰酸酯固化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚异氰酸酯固化剂为双组份聚氨酯涂料中的“双组份”之一,其质量会直接影响到涂料的应用性能,其制备原理是基于二异氰酸酯组分与小分子多元醇的预聚反应,得到端 NCO 基团的预聚体,然后脱除二异氰酸酯单体、兑稀,得到产品。

[0003] 目前基于三羟甲基丙烷制备的聚异氰酸酯固化剂市场需求量大,约占聚氨酯固化剂市场的 30%,主要的工艺流程为:先采用过量二异氰酸酯组分与三羟甲基丙烷或三羟甲基丙烷与小分子二元醇混合物进行预聚反应,再脱除过量的二异氰酸酯单体,后经溶剂兑稀,最终制得聚异氰酸酯固化剂产品。由于种种原因,比如:原料组成不同,制备工艺及后处理过程中脱除溶剂、分离过量单体需要高温等,通常会制得色号超过 35Hazen 的聚异氰酸酯固化剂产品,对于产品的下游应用十分不利。

[0004] 目前关于制备聚异氰酸酯固化剂产品的专利众多,涉及到一些改善聚异氰酸酯固化剂产品色号的技术方案。

[0005] US3183112 介绍了一种制备聚异氰酸酯固化剂的方法,采用薄膜蒸发器脱除过量异氰酸酯单体,通过控制反应产物在高温区域的停留时间来防止产品恶化,改善产品色号。

[0006] US2969386 也提出了一种制备聚异氰酸酯固化剂的方法,通过萃取方式脱除过量异氰酸酯单体,避免了精馏过程所需要的高温条件,实现改善产品色号的目的。

[0007] US4814103 也描述了一种改善产品色号的方法,即在产品中添加助剂受阻酚类物质和环氧化合物。

[0008] US518534 和 US4996351 提到了异氰酸酯组分中的水解氯会影响固化剂产品的颜色,而且都提出了控制原料异氰酸酯水解氯的方法,一定程度上也可改善产品色号。

[0009] US3218348 提供了通过控制反应温度来实现改善聚异氰酸酯固化剂产品色号的方法,建议反应温度不超过 100℃。

[0010] 上述专利主要是通过控制聚异氰酸酯固化剂制备过程及后处理过程来实现改善产品色号,其技术方案的思路基本都是抑制影响产品色号副反应的发生,而未从根本上消除可能的致色物质。

[0011] 此外,US3218348 和 CN101717571A 中采用了滴加的方式进料,实现固化剂产品的低色号。然而,滴加的方式也存在弊端:醇组分与二异氰酸酯组分的接触区域长时间集中于一点,整个体系中醇组分分布不均匀,容易引发局部反应温度过高,形成体系内部的温度梯度,反应温度难以监控,进而影响固化剂产品的色号。

[0012] 鉴于现有方法中存在的不足,需要寻找一种改进的方法,能够从消除致色物质出发来有效降低聚异氰酸酯固化剂的色号。

### 发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种制备浅色聚异氰酸酯固化剂的方法,通过控制醇原料中羰基化合物杂质的含量来实现,可以有效降低产品中的色号。

[0014] 本发明基于理论研究,在紫外光谱中,羰基(C=O)属于生色基,含有此结构的物质往往在紫外光区产生吸收。如果含有此结构的物质继续与其它物质比如甲苯二异氰酸酯(TDI)反应,由于反应体系中含有苯环结构和NCO基团,极易形成较大分子的共轭结构,会导致紫外吸收发生“红移”,一旦吸收波长红移到可见光区,物质会产生颜色。

[0015] 三羟甲基丙烷(TMP)主要制备工艺为康尼扎罗缩合法:首先正丁醛与甲醛进行缩合反应制得2,2-二羟甲基丁醛;然后在碱液作用下,2,2-二羟甲基丁醛与过量的甲醛发生交叉康尼扎罗缩合反应,生成粗TMP。虽然后续存在TMP的精制工序,但成品TMP中必然存在羰基化合物杂质,而且在TMP的存储过程中,醇类也会存在被缓慢氧化为醛甚至酮的可能性。微量的羰基化合物可能继续与TMP中的羟基发生缓慢的羟醛缩合反应,生成了分子链更长并带有不饱和键的羰基化合物。

[0016] 除了受到制备工艺的影响外,原料还容易受到运输及存储条件的影响而发生变化,实验过程中发现,购买的三羟甲基丙烷及某些小分子二元醇中普遍含有羰基化合物,而且受运输和存储条件的影响,含量普遍超过0.1wt%,如此微量的羰基化合物的存在,就会影响到固化剂产品的色号。

[0017] 基于以上的理论和发现,本发明提出了一种思路不同的控制聚异氰酸酯固化剂产品色号的方法,本发明采用如下的技术方案:

[0018] 一种制备浅色聚异氰酸酯固化剂的方法,包括以下步骤:

[0019] a)对原料三羟甲基丙烷进行纯化,得到羰基化合物含量低于0.1wt%的三羟甲基丙烷;

[0020] b)步骤a)中得到的羰基化合物含量低于0.1wt%的三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物作为醇组分进入装有过量二异氰酸酯组分的带有锥形液体分布盘的反应器中进行反应,得到含过量二异氰酸酯单体的预聚体反应液;

[0021] c)将步骤b)得到的预聚体反应液采用两级薄膜蒸发器脱除二异氰酸酯单体,后经溶剂兑稀,得到二异氰酸酯单体含量低于0.5wt%的固化剂。

[0022] 本发明的方法中,步骤a)中的羰基化合物为含有C=O双键的酸类、醛类、酯类和酮类化合物中的一种或两种或多种。例如可以是甲醛、甲酸、正丁醛、正丁酮、正丁酸、2,2-二羟甲基丁醛、2,2-二羟甲基丁酮、2-羟甲基丁醛、2-羟甲基丁酮、2,2-二羟甲基丁酸、2-羟甲基丁酸、丁酸(2,2-二羟甲基)丁酯、丁酸(2-羟甲基)丁酯、甲酸(2,2-二羟甲基)丁酯、甲酸(2-羟甲基)丁酯、2,2-二羟甲基丁酸(2,2-二羟甲基)丁酯、2,2-二羟甲基丁酸(2-羟甲基)丁酯、2-羟甲基丁酸(2,2-二羟甲基)丁酯和2-羟甲基丁酸(2-羟甲基)丁酯中的一种或两种或多种。

[0023] 本发明的方法中,步骤a)中纯化后得到的三羟甲基丙烷中羰基化合物的含量低于0.1wt%,优选低于0.05wt%,更优选低于0.02wt%。

[0024] 本发明的方法中,步骤a)中所述的纯化可以通过现有已知的任意方法来实现,例如可以是但不局限于蒸馏、精馏、化学反应、加热后处理、过滤等中的一种或几种的组合来实现,优选通过①蒸馏和精馏、②化学反应和蒸馏或③加热后处理和过滤等方法来实现,更优选通过蒸馏和精馏对原料三羟甲基丙烷进行纯化,包括以下步骤:

[0025] a1) 将含有羰基化合物的原料三羟甲基丙烷送入蒸馏塔蒸馏,得到羰基化合物含量低于 0.1wt% 的三羟甲基丙烷馏分;

[0026] a2) 将羰基化合物含量低于 0.1wt% 的三羟甲基丙烷送入精馏塔进行分离,得到羰基化合物含量低于 0.05wt% 三羟甲基丙烷。

[0027] 其中,步骤 a1) 中的蒸馏塔为本领域常规的蒸馏塔,所述蒸馏塔塔底温度为 150 ~ 210℃,优选温度为 160 ~ 190℃;塔顶温度为 100 ~ 160℃,优选温度为 120 ~ 150℃;塔内压力为绝压 10 ~ 2000Pa,优选为绝压 50 ~ 1000Pa。

[0028] 步骤 a2) 中的精馏塔为本领域常规的精馏塔,所述精馏塔塔底温度为 200 ~ 260℃,优选温度为 220 ~ 240℃;塔顶温度为 120 ~ 170℃,优选温度为 130 ~ 160℃;侧线气相采出温度为 150 ~ 200℃,优选温度为 160 ~ 180℃,塔内压力为绝压 10 ~ 1000Pa,优选为绝压 10 ~ 500Pa;精馏塔理论塔板数为 15 ~ 25 块,优选为 15 ~ 20 块。

[0029] 本发明的方法中,所述的蒸馏塔和精馏塔的塔盘均可以为筛盘、浮阀塔盘、泡罩塔盘或双流塔盘,且采用低压降的填料是有利的,填料可为片状金属填料、网筛填料,填料类型可为 Sulzer CY, Sulzer BX, Sulzer Mellapak 或 Sulzer Mellapak Plus。塔体及内件优选不锈钢材质。

[0030] 本发明的方法中,步骤 a) 中原料三羟甲基丙烷的纯化也可以通过化学反应和蒸馏的方法实现:在混合罐中加热熔化三羟甲基丙烷为液态,加入 2,4-二硝基苯肼和 0.1wt% (基于三羟甲基丙烷质量计) 的浓度为 37wt% 盐酸,2,4-二硝基苯肼的质量与原料三羟甲基丙烷所含羰基(C=O) 质量之比为 7:1,真空度为 200 ~ 400Pa,缓慢加热至液体三羟甲基丙烷微沸,不断搅拌,持续时间 2h ~ 6h,然后过滤,过滤后液态三羟甲基丙烷进入前述蒸馏和精馏法中步骤 a1) 中的蒸馏塔进行缓慢蒸馏,塔顶蒸出的三羟甲基丙烷中羰基化合物含量可降至 0.05wt% 以下,甚至低于 0.02wt%。

[0031] 本发明的方法中,步骤 a) 中的纯化还可以通过加热后处理和过滤的方法实现:将原料三羟甲基丙烷加入到有机溶剂中,二者质量之比 1:2 ~ 1:4,加热缓慢溶解后保持混合溶液处于微沸状态,不断搅拌,持续时间 4h ~ 7h,待溶液冷却至 58 ~ 60℃ 时抽滤,三羟甲基丙烷析出为滤饼,滤饼于 50℃ 条件下烘干至恒重,得到的三羟甲基丙烷中羰基化合物含量可低于 0.05wt%。其中,所述的有机溶剂包括二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、四氯化碳和石油醚中的一种或两种或多种。

[0032] 本发明的方法中,步骤 b) 中,锥形液体分布盘安装于反应器的搅拌轴上,锥形液体分布盘安装于反应器搅拌轴上,反应器高度 H,直径 D,高径比 H/D 为 1:3 ~ 10:1,反应器中异氰酸酯组分液面高度为  $\Delta H$ , $\Delta H$  一般为 H 的 1/5 ~ 7/10,分布盘距离反应器顶部的距离  $\Delta h$  为反应器高度 H 的 1/10 ~ 1/20,分布盘高度 h 为反应器高度 H 的 1/5 ~ 1/15,分布盘顶角角度  $\alpha$  满足  $0 < \tan(\alpha/2) < D/[2(H - \Delta h - \Delta H)]$ ,分布盘表面开孔,孔径为 5 ~ 10mm,开孔率为 0.4 ~ 0.6。

[0033] 二异氰酸酯组分与醇组分(三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物) 满足 NCO/OH 的摩尔比为 4:1 ~ 8:1,优选 5:1 ~ 6:1;液体三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物滴加到锥形液体分布盘上,在分布盘转动的离心力作用下,更均匀地分散到二异氰酸酯组分中进行反应,滴加时间为 50 ~ 100min,优选 60 ~ 80min,反应时间 2 ~ 6h,反应温度 40 ~ 90℃,在反应过程中通惰性气体进行保护。所述惰性气体为氮气、氩气和氦气的一

种或两种或多种。

[0034] 基于液体分布盘旋转的离心力作用,将醇组分(三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物)分散于二异氰酸酯组分中,扩大了醇组分与二异氰酸酯组分的接触区域,从一点扩大为一面,更利于体系微观尺度上的均匀,从而保证了反应温度的更精确控制,防止了局部高温的出现,利于控制产品色号。

[0035] 本发明的方法中,步骤 b) 中所述小分子二元醇为甲基丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、一缩二乙二醇、乙二醇、一缩二丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇和 1,6-己二醇中的一种或两种或多种。当步骤 b) 中的醇组分为三羟甲基丙烷与小分子二元醇的混合物时,三羟甲基丙烷与小分子二元醇质量比为 1:1 ~ 5:1,优选 3:1 ~ 4:1。

[0036] 本发明的方法中,步骤 b) 中所述的小分子二元醇也可采用前述蒸馏和 / 或精馏方法进行纯化,使得羰基化合物含量低于 0.1wt%,优选低于 0.05wt%,更优选低于 0.02wt%。

[0037] 本发明的方法中,步骤 b) 中所述二异氰酸酯组分为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯和亚二甲苯基二异氰酸酯中的一种或两种或多种。

[0038] 本发明的方法中,步骤 c) 中薄膜蒸发器脱除单体的分离条件为:一级分离温度 120 ~ 170℃、绝压 500 ~ 2000Pa,二级分离温度 160 ~ 190℃、绝压 10 ~ 750Pa。

[0039] 本发明的方法中,步骤 c) 中所述的兑稀溶剂包括醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯、二甲苯、环己酮、甲乙酮、丙二醇甲醚醋酸酯、磷酸三乙酯中的一种或两种或多种,兑稀溶剂预先加热到 30 ~ 70℃。

[0040] 本发明制得的聚异氰酸酯固化剂游离二异氰酸酯单体含量低于 0.5wt%,固含量 75% ~ 85wt%,其铂钴色号可以低于 20Hazen。

## 附图说明

[0041] 图 1 为三羟甲基丙烷中羰基化合物脱除的工艺流程图;

[0042] 图 2 为带有锥形液体分布盘的反应器的结构图;

[0043] 图 3 为聚异氰酸酯固化剂制备的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0044] 下面通过结合附图及实施例进一步说明本发明,但本发明不局限于此。

[0045] 如图 1 所示,本发明方法中三羟甲基丙烷中羰基化合物脱除以下述的方式进行:

[0046] 羰基化合物含量较高的原料三羟甲基丙烷 1 经过预热器 2 和降膜蒸发器 3 充分加热到 100 ~ 130℃,进入到蒸馏塔 4 中进行分离,塔顶气相物质 7 主要是三羟甲基丙烷及含量低于 0.1wt% 的羰基化合物,塔底物流 5 的约 5% 作为塔底出料,剩余物流通过循环管道 6 经过降膜蒸发器 3 在塔内进行循环。蒸馏塔 4 塔底温度优选 160 ~ 190℃;塔顶温度优选 120 ~ 150℃;塔内压力优选绝压 50 ~ 1000Pa,蒸馏塔 4 通过一级真空管道 8 连接一级真空系统 11。

[0047] 蒸馏塔 4 的塔顶气相物质 7 以气态形式进入到精馏塔 9 的中部,含有羰基化合物 0.05wt% 以下的侧线采出物流 22 从精馏塔 9 的中下部以气相形式经过冷凝器 23 冷却后进入精制原料储罐 25 采出;其它轻组分及三羟甲基丙烷含量为 20wt% 的物料 13 经过塔顶冷

凝器 14 冷凝为液体,分为物流 15 和物流 16,物流 15 重新进入塔内进行循环,物流 16 进入到塔顶组分储罐 17 后作为塔顶采出物流 18;含大分子羰基化合物的物料 10 的约 60% 返回到蒸馏塔 4 内,剩余部分物流经过塔底再沸器 12 进入到精馏塔 9 内循环。精馏塔 9、塔顶组分储罐 17 和精制原料储罐 25 分别通过第一真空管道 20、第二真空管道 19 和第三真空管道 24 连接二级真空系统 21,维持整个体系内部压力平衡。

[0048] 精馏塔 9 塔底温度优选 220 ~ 240℃;塔顶温度优选 130 ~ 160℃;侧线采出物流 22 温度优选 160 ~ 180℃;塔内压力优选绝压 10 ~ 500Pa。精馏塔塔理论塔板数优选 15 ~ 20 块,塔顶回流比优选 40 ~ 50。

[0049] 精馏塔 9 的侧线采出物流 22 为原料三羟甲基丙烷 1 的 85 ~ 90wt%,塔顶采出物流 18 为总进料物流 1 的 5 ~ 10wt%,蒸馏塔 4 底部采出塔底物流 5 为原料三羟甲基丙烷 1 的 1 ~ 5wt%。

[0050] 上述方法也适用于前面提及的小分子二元醇中羰基化合物含量的控制,控制小分子二元醇中羰基化合物的含量低于 0.1wt%,优选低于 0.05wt%,更优选低于 0.02wt%。

[0051] 如图 2 所示,锥形液体分布盘 28 安装于搅拌轴上,随着搅拌的启动而旋转,起到分散液体的作用,转速 150 ~ 500rpm。其中 27 为醇组分进料管道,29 为二异氰酸酯组分液面,在反应器中液面高度为  $\Delta H$ ,反应器的高度为  $H$ ,直径为  $D$ ,高径比  $H/D$  在 1:3 ~ 10:1, $\Delta H$  一般为  $H$  的 1/5 ~ 7/10,分布盘的高度  $h$  为反应器高度  $H$  的 1/5 ~ 1/15,分布盘距离反应器顶部的距离为  $\Delta h$  为反应器高度  $H$  的 1/10 ~ 1/20,分布盘的顶角度  $\alpha$  满足  $0 < \tan(\alpha/2) < D/[2(H - \Delta h - \Delta H)]$ ,分布盘表面开孔,孔径为 5 ~ 10mm,开孔率为 0.4 ~ 0.6。

[0052] 液体的三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物由泵输送,经过醇组分进料管道 27 进入惰性气体保护的反应器 26 中,滴加到锥形液体分布盘 28 表面,伴随着分布盘的旋转而分散于二异氰酸酯组分液面 29,从而进行反应。

[0053] 如图 3 所示,本发明方法中聚异氰酸酯固化剂的制备方案按照下列方式进行:

[0054] 过量二异氰酸酯物流 42 进入反应器 26,羰基化合物含量低于 0.1wt% 的三羟甲基丙烷或其与小分子二元醇的混合物经过醇组分进料管道 27 滴加到反应器 26 中,过程中采用循环水冷却;反应后的产物物流 43 经过预热器 30 进入到一级薄膜蒸发器 31 进行分离,一级轻组分 45 经过冷凝器 32 冷却后收集,脱除部分二异氰酸酯单体的产物 44 经预热器 33 进入二级薄膜蒸发器 34 进一步脱除单体;一级薄膜蒸发器 31 通过一级真空管道 46 连接一级真空系统 39,二级薄膜蒸发器 34 通过二级真空管道 48 连接二级真空系统 40。经过二级薄膜蒸发器 34 分离得到的二级轻组分 47 经过冷凝器 35 冷却后收集,单体含量低于 0.5wt% 的分离产物 49 经过泵 41 的输送进入到兑稀罐 36 中,兑稀溶剂 50 预热到 30 ~ 70℃ 预先放入兑稀罐 36 中。

[0055] 在兑稀罐 36 中兑稀后,固化剂粗品 51 可以经过过滤器 37 过滤,得到最终产品聚异氰酸酯固化剂 38。

[0056] 本发明现将以下面非限制性实施例进一步详细阐述。

[0057] 实施例中,羰基化合物含量测试采用国家标准 GB/T6325.5-2008;NCO 含量测试采用国家标准 GB/T12009.4;固含量测试采用国家标准 GB1725-1979;游离异氰酸酯单体含量测试采用国家标准 GB/T18446-2009;色号检测采用数显比色计(厂家,德国 BYK 公司)。

[0058] 实施例 1:

[0059] 羰基化合物含量 0.02wt% 的三羟甲基丙烷滴加到锥形液体分布盘上,分散到装有 5Kg 的甲苯二异氰酸酯组分(其液面高度约为反应器高度的 70%) 的反应器中进行反应,二者满足 NCO/OH 摩尔比为 4,反应器直径 D 为 20cm,高度 H 为 20cm,分布盘距离反应器顶部距离  $\Delta h$  为 1cm,分布盘高度 h 为 2cm,分布盘顶角  $\alpha$  为  $55^\circ$ ,分布盘表面开孔,孔径为 5mm,开孔率为 0.6,转速 300rpm,滴加时间 60min,反应温度为  $50^\circ\text{C}$ ,反应时间 4h,得到预聚体反应液;预聚体反应液经过两级薄膜蒸发器分离,一级温度  $120^\circ\text{C}$ 、绝压 1200Pa 和二级温度  $180^\circ\text{C}$ 、绝压 400Pa,分离后的蒸余物进入兑稀罐,加入预热到  $70^\circ\text{C}$  的溶剂乙酸乙酯,得到聚异氰酸酯固化剂产品。

[0060] 实施例 2-3 工艺条件与实施例 1 相同,不同之处仅在于三羟甲基丙烷中羰基化合物含量,具体信息见表 1。

[0061] 对比例 1

[0062] 工艺条件与实施例 1 相同,不同之处仅在于三羟甲基丙烷中羰基化合物含量,具体信息见表 1。

[0063] 表 1:实施例 1-3 与对比例 1 的具体信息

[0064]

	羰基化合物 含量/wt%	NCO 含量 /%	游离单体 含量/%	固含量 /%	色号 /Hazen
实施例1	0.02	13.63	0.23	75	10
实施例2	0.05	13.60	0.24	75	14
实施例3	0.08	13.50	0.25	75	18
对比例1	0.2	13.48	0.24	75	45

[0065] 结果表明:三羟甲基丙烷中羰基化合物含量得到控制,可明显降低聚异氰酸酯固化剂的色号。

[0066] 实施例 5:

[0067] 分别对三羟甲基丙烷与 1,4-丁二醇进行羰基化合物脱除,得到羰基化合物含量 0.02wt% 的混合醇组分,三羟甲基丙烷与 1,4-丁二醇质量比 3:1;将混合醇组分通过滴加到锥形液体分布盘上分散到装有 60Kg 的甲苯二异氰酸酯组分(其液面高度约为反应器高度的 60%) 的反应器中进行反应,满足 NCO/OH 摩尔比为 6,反应器直径 D 为 40cm,高度 H 为 70cm,分布盘距离顶部距离  $\Delta h$  为 5cm,分布盘高度 h 为 10cm,分布盘顶角  $\alpha$  为  $40^\circ$ ,分布盘表面开孔,孔径为 10mm,开孔率为 0.4,转速 250rpm,滴加时间 80min,反应温度  $80^\circ\text{C}$ ,反应时间 6h,得到预聚体反应液;预聚体反应液经过两级薄膜蒸发器分离,一级温度  $170^\circ\text{C}$ 、绝压 2000Pa 和二级温度  $190^\circ\text{C}$ 、绝压 750Pa,分离后的蒸余物进入兑稀罐,加入预热到  $70^\circ\text{C}$  的

溶剂乙酸乙酯,得到聚异氰酸酯固化剂产品。

[0068] 实施例 6-7 的工艺条件与实施例 5 相同,不同之处仅仅在于混合醇组分的羰基化合物含量,具体信息见表 2。

[0069] 对比例 2

[0070] 对比例 2 的工艺条件与实施例 5 相同,不同之处仅仅在于混合醇组分的羰基化合物含量,具体信息见表 2。

[0071] 表 2 :实施例 5-7 与对比例 2 的具体信息

[0072]

	混合醇中羰基化合物含量/wt%	NCO 含量 /%	游离单体含量/%	固含量 /%	色号 /Hazen
实施例5	0.02	13.43	0.23	85	9
实施例6	0.05	13.40	0.24	85	15
实施例7	0.09	13.30	0.25	85	18
对比例2	0.2	13.11	0.25	85	40

[0073] 结果表明,有效控制混合醇组分中羰基化合物的含量可明显降低聚异氰酸酯固化剂产品的色号。

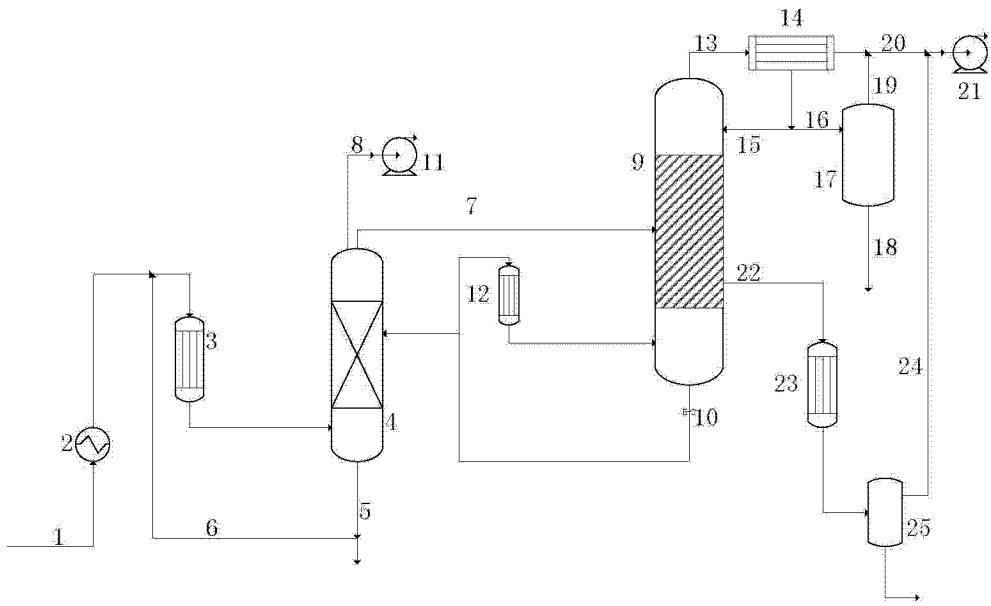


图 1

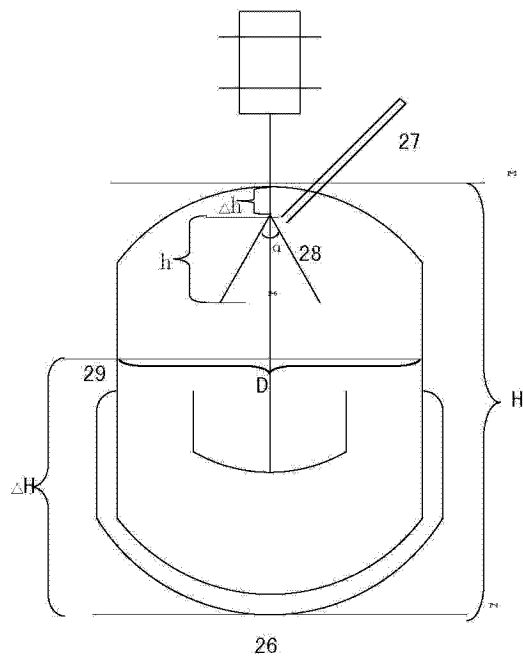


图 2

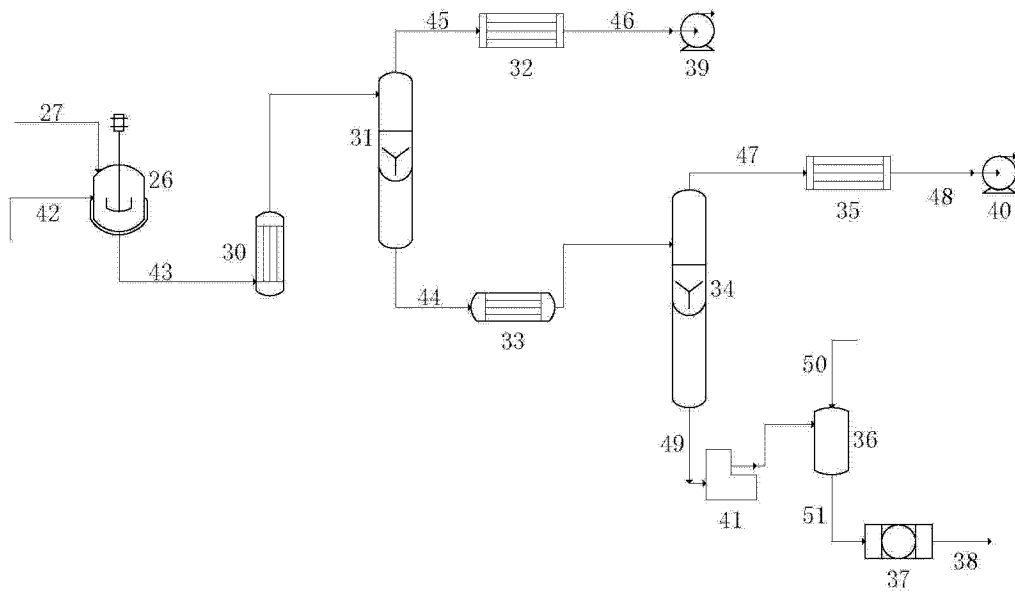


图 3