

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/10

C08G 18/12

C09J175/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02825206.3

[43] 公开日 2005 年 4 月 6 日

[11] 公开号 CN 1604926A

[22] 申请日 2002.12.17 [21] 申请号 02825206.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.18 [33] DE [31] 10162144.2

[86] 国际申请 PCT/EP2002/014399 2002.12.17

[87] 国际公布 WO2003/051951 德 2003.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.17

[71] 申请人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 圭多·科尔巴赫 格德·博尔特
尼娜·哈塞尔

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 含有较少单体的聚氨酯预聚物的制
造方法

[57] 摘要

揭示了一种用多异氰酸酯与多元醇反应制备带异氰酸酯末端基的聚氨酯预聚物的方法, 在其中 I) 在第一步合成阶段, a 作为多异氰酸酯至少是采用一非对称的二异氰酸酯, b 作为多元醇至少是采用一平均分子量 (Mn) 为 60 - 3000g/mol 的一多元醇, c 异氰酸酯基与羟基之比调节到 1.2 : 1 到 4 : 1 之间的范围, d 添加一催化剂, 反应实施后. II) 在第二步合成阶段 e 添加至少一另外的多元醇, 使异氰酸酯基与羟基的总比例调节到 1.1 : 1 到 2 : 1 的范围。经这样制备的聚氨酯预聚物适于制造反应性的单组份和双组份的粘合剂和密封料, 特别是做涂胶粘合剂和作为制备热熔粘合剂的成分。按本发明制备的聚氨酯预聚物是低粘度、含有较少单体和不含有按通常方法为除去聚氨酯预聚物中的单体进行热处理时生成的副产物。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 用多异氰酸酯与多元醇反应制备带有异氰酸酯末端基的聚氨酯预聚物的方法。

5 其特征在于，

I) 在第一步合成阶段

a. 作为多异氰酸酯至少是采用一非对称的二异氰酸酯，

b. 作为多元醇至少是采用一平均分子量(Mn)为 60—3000g/mol 的一多元醇，

10 c. 异氰酸酯基与羟基之比调节到 1.2: 1 到 4: 1 之间的范围，

d. 添加一催化剂，反应实施后

II) 在第二步合成阶段

a. 添加至少一另外的多元醇，使异氰酸酯基与羟基的总比例调节到 1.1: 1 到 2: 1 的范围。

15

2. 按权利要求 1 的方法，其特征在于，在第一步合成阶段采用至少一非对称的甲苯二异氰酸酯(TDI)类，或者是异构体的单一形态或者是多种异构体的混合物，1-异氰酸酯基甲基-3-异氰酸酯基-1.5.5-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯 IPDI)，2.4-二苯基

20

甲烷二异氰酸酯。

3. 按权利要求 1 的方法，其特征在于，在第一步合成阶段采用至少是应用平均分子量(Mn)为 200—1200g/mol 的一种多元醇。

25

4. 按权利要求 1 的方法，其特征在于，在第一步合成阶段采用至少是平均分子量(Mn)为 100—3000g/mol 的一种聚醚多元醇和 / 或至少是平均分子量(Mn)为 100—3000g/mol 的聚酯多元醇。

30

5. 按权利要求 1 的方法，其特征在于，作为催化剂添加一金属有机化合物。

6. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 作为催化剂加入 ϵ -己内酰胺。

5 7. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在第二步合成阶段采用的是分子量为 100—10000g/mol 的聚醚多元醇和 / 或分子量为 200—10000g/mol 的聚酯多元醇。

10 8. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于: 在制备的聚氨酯预聚物中的单体浓度在 0.3wt% 以下。

9. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 聚氨酯预聚物的粘度在 100mPas—15000mPas 的范围内 (按 Brookfield 方法测定, ISO 2555)。

15 10. 按权利要求 1—9 之一制备的带有异氰酸酯末端基的聚氨酯预聚物的用途是制造反应性单组份或双组份粘合剂 / 密封剂。

11. 按权利要求 10 的应用是制造反应性的热熔粘合剂和无溶剂的或含有溶剂的涂胶粘合剂。

20

12. 按权利要求 1—9 之一制备的带有异氰酸酯末端基的应用是制取装配用泡沫、浇铸材料、软—、硬—和整皮—泡沫。

含有较少单体的聚氨酯预聚物的制造方法

5 本发明涉及多异氰酸酯与多元醇经过分步反应制造带有异氰酸酯末端基的聚氨酯预聚物的方法及其应用。

10 为了制造复合材料，特别是复合薄膜，在实践中常常采用含有活性末端基的聚氨酯（PU）—预聚物为基础的涂胶和层合粘合剂（反应性粘接剂）。这些末端基特别是能与水或具有酸性氢原子的其他化合物进行反应。这种反应方式能使反应性的 PU 预聚物在所希望的场所以所希望的方式能够成为可加工的状态（通常为液体到高粘性体）；通过添加水或具有酸性氢原子的其他化合物（在该情况下是作为固化剂）使其固化。

15

 对这种所谓的双组分体系，通常是在直接应用之前加入固化剂操作的。对使用者而言，在添加固化剂之后只有有限的施工时间。

20 当然也可以对带有反应性末端基的聚氨酯不必加入固化剂，而是它本身与空气中的湿气进行反应达到固化的目的（单组分体系）。这种单组分体系与双组分相比其优点是使用者省去了在应用前对那些往往是粘性组分进行令人讨厌的混合操作过程。

25 属于常用的带有反应性末端基的单组分或双组分体系的聚氨酯是带有优选末端为异氰酸酯(NCO-)基的聚氨酯。为了获得末端为 NCO 基聚氨酯预聚物，常常是将多官能醇类与过量的单体多异氰酸酯，一般情况下至少是主要与二异氰酸酯进行反应。

30 已知在反应终止时，与反应时间无关，还剩余一定量的所加入过量的多异氰酸酯。

如果二异氰酸酯是易挥发性的话，在高温下操作的以 PU 为基础的粘合剂 / 密封料和尤其是热熔粘合剂时，那么含有的单体多异氰酸酯就会起到干扰作用。热熔粘合剂的加工温度在 100℃到 200℃之间，涂胶粘合剂的加工温度在室温到 150℃之间，而易挥发性的二异氰酸酯 IPDI 或 TDI 在室温时就已经有不可忽略的蒸汽压。这种可觉察到的蒸汽压尤其是在喷涂时更为加重，因为此时在应用设备周围存在有更大量的二异氰酸酯蒸汽或汽雾，它们因有刺激和致敏性作用是有毒性的。对这种高含量的易挥发性二异氰酸酯产品的应用从使用者角度需要采用昂贵的措施以保护使用该产品的加工人员特别是空气净化措施耗费巨大。在工作场所空气中的气体、蒸汽或浮游物的工作物质的最高允许浓度有法规规定（联邦政府劳动和社会部技术规则 TRGS900，每年有更新的 MAK 数值表）。

因为保护和净化措施一般都与高的资金投入或成本相联系，故从使用者方面考虑，希望产品中，与所用异氰酸酯有关，含有尽量低的易挥发的二异氰酸酯。

在本文范围中所述的“易挥发性”是指在约 30℃时有大于约 0.0007mmHg 的蒸汽压或沸点低于约 190℃（70mpa）的那些物质。

如果难挥发的二异氰酸酯，尤其是广泛采用的双环二异氰酸酯，例如二苯基甲烷二异氰酸酯，代替易挥发性的二异氰酸酯的话，那么通常所得到的 PU 预聚物或在此基础上的粘合剂的粘度大都是在可简单加工方法使用的范围以外，即便是通过降低 NCO / OH 比使单体含量减少时或附加采用这一方法仍然是如此。在这种情况下，可以通过加入适宜的溶剂以降低聚氨酯预聚物的粘度。

降低粘度的另一种途径是添加过量的单官能或多官能的单体，例如单体的多异氰酸酯，作为所谓的反应性稀释剂，在以后的固化过程

中（在添加固化剂或通过湿度影响实施固化）它们一起进入了层合或粘合构成中。

5 用这种方式确实能降低聚氨酯预聚物的粘度的同时，在一般情况下，反应性稀释剂的不完全反应和原理上通常单体的存在，未反应的原料—多异氰酸酯常常导致在粘合中有一定含量游离的单体异氰酸酯，它们或在层合或粘合层内，或一部分也可“游移”进入被层合或粘合的材料内部。这种游移的成分在专业中常常被称作“迁移物”。该迁移物的异氰酸酯基通过与湿气接触可连续地反应生成氨基。所形成胺的含量，特别是芳香族伯胺，必须是在对苯胺氯化氢检验限度的0.2mg，苯胺氯化氢 / 100ml 样品以下（消费者健康和兽医学联邦研究所，BGVV，根据在水溶性的检验食品中芳香族伯胺的食品 / 测定试验—LMBG § 35 的测试方法，经官方采集）。

10

15 在包装行业里，特别是在食品包装方面，不希望有迁移物存在，其原因一方面是迁移物的游移可能通过包装材料进入到包装物中，造成污染；另一方面直至包装材料达到“无迁移物”须等待很长时间，这取决于可迁移的游离单体多异氰酸酯的含量，才允许使用。

20 另外一种不希望存在的效果是在粘合塑料薄膜制造包袋或手提包时，单体多异氰酸酯能引起所谓的反热封性作用：粘合塑料薄膜大都含有脂肪酰胺为基础的爽滑剂。由于迁移的单体多异氰酸酯与脂肪酰胺和 / 或湿气反应在薄膜表面形成尿素化合物，它的熔点是在塑料薄膜热封温度以上，这样在热封薄膜成分之间存在一种外来的非同质的反热封层，它对形成的均质热封缝有阻抗作用。

25

 不仅仅是应用含有单体异氰酸酯的反应性粘合剂存在问题，而且材料本身就有待处理，如果该物质或其配制物，例如所含游离的 MDI 或 TDI 大于 0.1% 时，按照危险物质规定就要对其作出标注。这种标示的义务在包装和运输时要采取特殊的措施。

30

适用制造复合材料的含有 NCO 基团的聚氨酯，应有一适宜的加工粘度，但又要尽可能不释放出挥发性的或能迁移到周围的物质。此外，对这种聚氨酯还要求它在直接加到至少一种待粘接的材料上，使两者互相拼合之后应有一足够好的初始接合度，它能防止复合材料分离成原来的成分或尽可能防止粘合的材料互相有移动。在此基础上，这种粘合还要有足够的柔韧性，以便能消除复合材料在加工阶段因多种原因形成张力和拉伸应力，对粘接力和粘合材料不造成损伤。

WO 98 / 29466 对含有 NCO 基单体较少的聚氨酯作了描述，它的制备是：

——在反应的第一阶段带有不同反应活性 NCO 基的二异氰酸酯（非对称的二异氰酸酯）与多官能醇的比 OH:NCO 在 4 和 0.55 之间进行反应。在实际上所有快速反应的 NCO 基和一部分存在的 OH 基进行了反应之后

——进入第二反应阶段，此时与反应第一阶段的异氰酸酯反应活性较低的 NCO 基相比，加入的反应性的 NCO 基（对称性的二异氰酸酯），以游离 OH 基计算是短缺的，为此往往加入常用的催化剂和 / 或提高温度是有利的。

WO 01 / 40342 描述由多元醇和高分子的二异氰酸酯反应产物为基础的 reaction 性聚氨酯粘接剂 / 密封料组成物，在第一步是一二元醇组分与一化学计算过量的单体二异氰酸酯反应生成一高分子的二异氰酸酯，而该高分子的二异氰酸酯，例如可通过加入一种对高分子二异氰酸酯为非溶剂，将其从反应混合物的单体二异氰酸酯中沉淀出来。在第二步将高分子的二异氰酸酯与一多元醇反应生成一含有异氰酸酯末端基的反应性预聚物。

DE 130908 涉及粘接性的 PU 组成物，它是通过一种带有 NCO 基的聚氨酯预聚物（A）与一带有相应 OH 基的固化剂（B）制备的。组

分(A)是经过两步反应制取的,在其中的第一步一个至少二官能的异氰酸酯与至少一个第一种多元醇成分反应, NCO: OH 比小于 2, 还有游离的 OH 基存在。在第二步再添加一另外的至少二官能的二异氰酸酯,它与在第一步生成的预聚物反应,此时该另外的至少二官能的二异氰酸酯比占主导部分的第一步生成的预聚物的 NCO 基有更高的反应活性。

DE 4136490 涉及无溶剂的,在刚制备出后具有低迁移值的层合体系和粘接剂体系,它们是含有多元醇和异氰酸酯基的预聚物。该含有 NCO 基的预聚物是由至少 90mol%为仲羟基的,平均官能度为 2.05 到 2.5 的多元醇混合物。与带有不同反应活性的异氰酸酯基组成的,NCO 基与 OH 基的比为 1.6: 1 到 1.8: 1。在此预聚物中残余单体的含量例如为 0.03%的(例 C)和 0.4%的 2.4MDI(例 B)。

在 US 5,925,781 中描述的 NCO 基含量为 2-16%的预聚物室温时的粘度约为 10000mPas,而 TDI 单体含量优选小于 0.3%。它是由 2,4TDI 和至少一种聚醚多元醇制备的。平均摩尔质量为 3000 到 8000, NCO:OH 为 1.3-2.3: 1,并与一液相二苯基甲烷系的二异氰酸酯继续反应,继而再与一醇或多元醇进行反应。

DE 2438948 描述的聚氨酯的预聚物是通过亚芳基二异氰酸酯与一聚氧丙烯三醇反应,在第一步反应 NCO/OH 当量重量比为 1.6: 0.1 至 2.25: 0.6,和在第二步与聚氧丙烯酸二醇和剩余的亚芳基二异氰酸酯反应,这样调节 NCO / OH 比为 2.0: 1.0,继而加入脂肪族的二异氰酸酯。

为加速异氰酸酯和多元醇之间的反应添加路易斯酸或路易斯碱作为催化剂也是熟知的。WO 98 / 02303 说明了一种层压材料加速固化的方法,在其中一种颜色和一种催化剂几乎全部涂敷于第一种薄膜上,而后借助于一种粘合剂将该第一种薄膜与第二种薄膜进行胶合,

此时粘合剂的固化通过催化剂而得到加速。

5 尽管存在前述的技术水平的状况，对无溶剂的或有溶剂的含有 NCO 基较少单体的聚氨酯仍然有需求，由于其粘度对某些用途还太高，或者为了获取单体含量低的多异氰酸酯，部分需要昂贵和高成本的净化过程，具体的例子是在除去多余的单体多异氰酸酯需经过选择性萃取，例如用超临界的二氧化碳，经过薄层蒸馏、薄膜蒸发或者是将含有 NCO 基的聚氨酯从反应混合物中沉淀出来，往往为了制取含有较少单体的带末端 NCO 基的聚氨酯预聚物必须用较长的反应时间。

10

因而本发明的任务是提供无溶剂的或有溶剂的带有末端 NCO 基低粘度的聚氨酯预聚物，它能够在缩短的反应时间内制成，具有低含量单体多异氰酸酯而无需昂贵的加工处理步骤。

15

按本发明解决此项任务可由专利权利要求中获悉。

它主要是在于制取带有异氰酸酯末端基的聚氨酯预聚物的一种方法中，该预聚物是多异氰酸酯与多元醇反应制成的，其中

(1) 在第一步合成阶段

20

(a) 作为多异氰酸酯至少是用一不对称的二异氰酸酯

(b) 作为多元醇至少是一具有平均分子量 (M_n) 为 60 到 3000g / mol 的多元醇

(c) 异氰酸酯基和羟基比调节到 1.2: 1 到 4: 1 之间的范围

(d) 添加一种催化剂，和在实现反应之后

25

(2) 进入第二步合成阶段

(a) 添加至少一另外的多元醇，使异氰酸酯基和羟基的总比例位于 1.1: 1 到 2: 1 之间

在下文的关于聚合化合物的分子量数据中，如果没有另外表述都是指数均分子量 (M_n)，所有的分子量数据，如果没有另外说明，都是通过凝胶渗透色谱 (GPC) 得到的。

30

多异氰酸酯是指具有通式结构 $O=C=N-X-N=C=O$ 的化合物，其中 X 为脂肪族，脂环族或芳香族基团。优选是含有 4—18 个碳的脂环族或芳香族基团。

5

作为适宜的异氰酸酯举例有 1.5 亚奈基二异氰酸酯、2.4—或 4.4'—二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、氢化 MDI (H_{12} MDI)、二甲苯基二异氰酸酯 (XDI)、四甲基二甲苯基二异氰酸酯 (TMXDI)、4.4'—二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、二—和四—亚烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、4.4'—二苄基二异氰酸酯、1.3—亚苯基二异氰酸酯、1.4—亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的异构体、1—甲基—2.4—二异氰酸酯基环己烷、1.6—二异氰酸酯基—2.2.4—三甲基己烷、1.6—二异氰酸酯基—2.4.4—三甲基己烷、1—异氰酸酯基甲基 3—异氰酸酯基—1.5.5—三甲基环己烷 (IPDI)、氯化或溴化二异氰酸酯、含磷的二异氰酸酯、4.4'—异氰酸酯基苯基全氟乙烷、四甲氧基丁烷—1.4—二异氰酸酯、丁烷—1.4—二异氰酸酯、己烷—1.6—二异氰酸酯 (HDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯、环己烷—1.4—二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、邻苯二甲酸—双—二异氰酸酯基—乙基酯，其他带有反应性卤原子的二异氰酸酯，如 1—氯甲基苯基—2.4—二异氰酸酯、1—溴甲基苯基—2.6—二异氰酸酯、3.3—双—氯甲基醚—4.4'—二苯基二异氰酸酯。

10

15

20

25

在芳香族的多异氰酸酯类中例如应用亚甲基三苯基三异氰酸酯 (MIT)。芳香族二异氰酸酯的定义是，异氰酸酯基直接与苯环相连。特别应用的芳香族二异氰酸酯如 2.4—二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的异构体、萘基—1.5—二异氰酸酯 (NDI)。

30

含硫的多异氰酸酯可通过 2mol 的六亚甲基二异氰酸酯与 1mol 的硫二甘醇或二羟基二己基硫化物反应而获得。其他可用的二异氰酸酯例如是三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1.4—二异氰酸酯基丁烷、1.12—

二异氰酸酯基十二烷和二聚脂肪酸二异氰酸酯、特别适用的是：四亚甲基-、六亚甲基-、十一烷-、十二烷亚甲基-、2.2.4-三甲基己烷-、2.3.3-三甲基-六亚甲基-、1.3-环己烷-、1.4-环己烷-、1.3 或 1.4-四甲基（混合）二甲苯基-、异佛尔酮-、4.4-二环己基甲烷-、四甲基二甲苯基-（THXDI）和赖氨酸酯-二异氰酸酯。

作为至少三官能的异氰酸酯适宜的是二异氰酸酯通过三聚或齐聚或二异氰酸酯与多官能的含羟基或含氨基的化合物进行反应生成的多异氰酸酯。

为了制取三聚物适用的异氰酸酯是上面已述及的二异氰酸酯，其中异氰酸酯 HDI、MDI、和 IPDI 的三聚产物特别优选。

此外，适用的是嵌段、可逆屏蔽的 polykis-异氰酸酯，如 1.3.5 三[6-(1-甲基-亚丙基-胺氧羰基-氨基)-己基]-2.4.6-triox-六氢-1.3.5-三嗪。

同样适于应用的是那些例如在二异氰酸酯蒸馏时在釜液残渣中产生的聚合物异氰酸酯，特别适用的是在 MDI 中蒸馏时在蒸馏残渣中得到的 MDI 聚合物。

在本发明的一种优选实施模式范围内使用的例如是拜耳公司生产的 DesmodurN3300、DesmodurN100 或 IPDI-三聚体的异氰脲酸酯 T1890。

在选择多异氰酸酯时需注意，多异氰酸酯的 NCO-基团与带有反应官能基化合物的异氰酸酯相比，可有不同的反应活性。这种情况特别是在不同的化学环境，在非对称的二异氰酸酯出现时更是如此。已知双环的二异氰酸酯或一般情况下的对称二异氰酸酯的反应速度要高于非对称的或单环的二异氰酸酯的第二个异氰酸酯基。

“多元醇”的概念在本文的范围内包括为制造聚氨酯而采用的单一的多元醇或两个或多个多元醇的混合物。多元醇是指具有多官能的醇。也就是说，在分子中含有多于一个 OH 的化合物。

5

可使用的多元醇例如是每个分子中含有 2—4 个羟基的脂肪族醇。羟基即可以是伯醇又可以是仲醇。

10

属于适用的脂肪醇可列举例如乙二醇、丙二醇、1,4—丁二醇、1,5—戊二醇、1,6—己二醇、1,7 庚二醇、1,8—辛二醇和它们更多的同系物或异构体。对专业技术人员而言，它们可从碳氢链逐步每延长一个 CH_2 基或将分支引入碳链中而得出。高官能的醇，例如甘油、三羟基丙烷、季戊四醇，以及上述化合物本身的齐聚物醚或由两种或多种上述醚互相作用的齐聚物。

15

20

此外，还可以采用低分子的多官能的醇与亚烷基氧化物的反应产物，即所谓的聚醚作为多元醇成分。亚烷基氧化物优选具有 2—4 个碳原子，例如适用的有乙二醇、丙二醇、丁二醇的异构体、己二醇或 4,4'—二羟基—二苯基丙烷与环氧乙烷、环氧丙烷或 1,4—环氧丁烷或两种或多种上述物质混合物的反应产物。另外，多官能的醇如甘油、三羟甲基乙烷或三羟甲基丙烷、季戊四醇或糖醇，或由上述两种或多种的混合物与前述的亚烷基氧化物生成的聚醚多元醇也是适用的。

25

这样就可以依据所需要的分子量采用每 mol 只有少量几个 mol 的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷，但也可采用多达数百个摩尔的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与低分子的多官能醇的加成产物。其他的聚醚多元醇可通过例如甘油或季戊四醇经脱水缩合制取。

30

在聚氨酯化学中所需用的多元醇还可以通过四氢呋喃聚合生成。

所谓的聚醚多元醇是多官能的低分子醇与环氧丙烷在下述条件下的反应产物，至少要有部分仲（醇）羟基形成，尤其第一步合成阶段特别适用。

5 聚醚对专业技术人员来讲，是用已知的方法，由带有一活性氢原子的起始化合物与亚烃基氧化物，例如环氧乙烷、环氧丙烷、1,4-环氧丁烷、氧化苯乙烯、四氢呋喃或环氧氯丙烷或两种或多种上述物质的混合物的反应而获得。

10 适宜的起始化合物例如水、乙二醇、1,2-或1,3-丙二醇、1,3-或1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-羟甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、甘露糖醇、山梨糖醇、甲基糖苷、糖、苯酚、异壬基酚、间苯二酚、对苯二酚、1,2,2-或1,1,2-三（羟苯基）-乙烷、氨、甲胺、乙二胺、四或六亚甲基胺、三乙醇胺、苯胺、亚苯基二胺、2,4-或2,6-二氨基甲苯和多苯基多亚甲基多胺，如可通过苯胺-甲醛缩合可获得，或两种或多种上述物质的混合物。

15

20 适宜作为多元醇组分的是乙烯基聚合物改性的聚醚。这类产品例如可由苯乙烯或丙烯腈或它们的混合物在聚醚存在情况下进行聚合而得到。

25 为制取带有异氰酸酯末端基的聚氨酯预聚物聚酯多元醇也是适用的。这可以应用那些低分子醇类，特别是乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、己二醇、丁二醇、丙二醇、甘油或三羟甲基丙烷与 ϵ -己内酯反应生成的聚酯多元醇。同样适用制备聚酯多元醇的多官能醇类还有1,4-羟甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2,4-丁三醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇。

30

其他适合的聚酯多元醇可通过缩聚反应方法制备。如可用二官能的和 / 或三官能的醇与不足量的二羧酸和 / 或三羧酸或它们的反应活性衍生物缩合生成聚酯多元醇。适用的二羧酸例如是己二酸或琥珀酸和它们较多的直至 16 个碳原子同系物。其他的不饱和二羧酸如马来酸或富马酸以及芳香族二羧酸，尤其是的异构体，如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。作为三羧酸适用的例如有柠檬酸或偏苯三酸。上述酸可单独或作为由两种或多种上述物质的混合物应用。

在本发明的范围内特别适用的是由至少一种上述的二元羧酸和甘油构成的聚酯多元醇，它还含有多余的 OH 基团。特别适用的醇是己二醇、乙二醇、二乙二醇或新戊二醇或两种或多种上述物质的混合物。特别适用的酸是间苯二甲酸或己二酸或它们的混合物。在第二步合成阶段可应用高分子量的聚酯多元醇，包括例如多官能的优选是二官能的醇类（有时是与少量三官能的醇一起使用）和多官能的，优选是二官能羧酸的反应产物。如可能采用相应的多元羧酸酐或相应优选含 1—3 个碳原子醇的多元羧酸酯代替游离多元羧酸。多元羧酸可以是脂肪族、环脂族、芳香族或杂环族的或者是两种酸。它们也可以是例如用烷基、（链）烯基、醚基或卤素取代的。作为多元羧酸例如是琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、马来酸、马来酸酐、富马酸、二聚脂肪酸或三聚脂肪酸或上述两种或多种物质的混合物是适用的。往往可在反应混合物中有少量单官能的脂肪酸存在。聚酯有时可以有微量的末端羧基存在。也可采用由内酯，例如以 ϵ -己内酯为基础的，也称作“聚己内酯”，或羟基羧酸，例如 ω -羟基己酸得到的聚酯。

也可以使用油脂化学来源的聚酯多元醇。这种聚酯多元醇例如可以由一种含有至少部分烯烃不饱和脂肪酸的，并含有一个或多个带有 1—12 个碳原子醇的脂肪混合物，使环氧甘油三酯完全开环，并继而

进行三甘油酯衍生物的部分反应，而制成含有 1—12 个碳原子的烷基的烷基酯多元醇。其他适用的多元醇是聚碳酸酯—多元醇和二聚二元醇（Henkel 公司）以及蓖麻油和其衍生物。有羟基官能的聚丁二烯，例如以商品名称“poly-bd”可得到，也可作为按本发明的组合物多元醇被采用。

聚缩醛亦可作为适用的多元醇组分。对聚缩醛的名称可理解为由二元醇，例如二乙二醇或己二醇或它们的混合物与甲醛作用获得的，在本发明的范围内可使用的聚缩醛也可以是由环状缩醛聚合得到的。

此外，聚碳酸酯也适用作多元醇、聚碳酸酯例如可通过二元醇，例如 1,4—丁二醇或 1,6—己二醇、二乙二醇、三乙二醇或四乙二醇或两种或多种上述物质的混合物与碳酸二芳酯，例如碳酸二苯酯或者光气进行反应获得。

带有 OH 基的聚丙烯酸酯也适于用作多元醇组分。这类聚丙烯酸酯例如可通过带有 OH 基团的乙烯基不饱和单体的聚合获得。这类单体例如是由乙烯基不饱和羧酸和二官能的醇进行酯化得到的，通常此时醇要稍许过量。适宜用作这一用途的乙烯基不饱和羧酸例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸或马来酸，相应的带有 OH 基的酯例如是丙烯酸 2—羟基乙酯、甲基丙烯酸 2—羟基乙酯、丙烯酸 2—羟基丙酯、甲基丙烯酸 2—羟基丙酯、丙烯酸 3—羟基丙酯或甲基丙烯酸 3—羟基丙酯或两种或多种上述物质的混合物。

在第一步合成阶段作为多异氰酸酯至少是用一种不对称二异氰酸酯。不对称二异氰酸酯是选自芳香族、脂肪族或脂环族的二异氰酸酯。

适用的芳香族含不同反应活性的 NCO 基的二异氰酸酯的举例是甲苯二异氰酸酯（TDI）的异构体，可以是异构体单一的形式，也可

以是多个异构体的混合物，萘-1,5-二异氰酸酯（NDI）和 1,3-亚苯基二异氰酸酯。

5 适用的脂肪族含不同反应活性的 NCO 基的二异氰酸酯的举例是 1,6-二异氰酸酯基-2,2,4-三甲基己烷、1,6-二异氰酸酯基-2,4,4-三甲基己烷和赖氨酸二异氰酸酯。

10 适用的脂环族含不同反应活性的 NCO 基的二异氰酸酯的举例是 1-异氰酸酯基甲基-3-异氰酸酯基-1,5,5-三甲基-环己烷（异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI）和 1-甲基-2,4-二异氰酸酯基环己烷。

15 优选在第一步合成阶段至少采用由甲苯二异氰酸酯（TDI）类的一不对称的二异氰酸酯，或者用单一的异构体或者用多个异构体的混合物，1-异氰酸酯基甲基-3-异氰酸酯基-1,5,5-三甲基-环己烷（异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI）、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯。

20 在第一步合成阶段作为多元醇至少是采用平均分子量（Mn）为 60-3000g/mol, 优选 100-2000g/mol, 特别优选是 200-1200g/mol 的一种多元醇。

25 优选在第一步合成阶段至少是用平均分子量（Mn）为 100-3000g/mol, 优选 150-2000g/mol 的一种聚醚多元醇和 / 或分子量 100-3000g/mol, 优选 250-2500g/mol 的聚酯多元醇。

30 在优选的实施模式中, 在第一步合成阶段至少采用一具有不同反应活性羟基的多元醇。反应性的差异例如在伯醇和仲醇羟基之间有所体现。

35 本发明所应用的多元醇的具体例子是 1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、多丙二醇的较多同系物，其平均分

子量(Mn)直至3000,尤其是至2500g/mol,以及多丙二醇的共聚物,例如环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段或统计共聚物。

5 在第一步合成阶段将异氰酸酯基与羟基比调节到1.2:1到4:1之间,优选是1.5:1到3:1和特别优选是1.8:1至2.5:1的范围。

10 至少一不对称的二异氰酸酯和至少一平均分子量(Mn)为60—3000g/mol的多元醇之间的反应是在20℃到80℃温度下,优选在40℃到75℃之间实施的。在一特殊的实施模式中第一步的合成反应是在室温下进行的。

15 在本发明的一特殊实施模式中第一步合成反应是在非质子溶剂中实施的。在与非质子溶剂的混合物中反应混合物的重量部分占20—80wt%,优选为30—60wt%,特别优选为35—50wt%。

在非质子溶剂中的反应是在20℃—100℃,优选在25℃—80℃,特别优选在40℃—75℃范围的温度下完成的。非质子溶剂例如理解为含卤素的有机溶剂,优选是丙酮、甲基异丁基酮或醋酸乙酯。

20 第一步合成阶段的反应混合物含有一种催化剂,适于用作按本发明的催化剂是金属有机化合物和/或叔胺,其浓度在0.1—5wt%之间,优选在0.3—2wt%,特别优选在0.5—1wt%之间,优选是锡、铁、钛、铋或锆的金属有机化合物。主要优选是如羧酸锡(II)盐或钛(IV)盐类白金属有机化合物,强碱为碱金属的氢氧化合物,一醇盐和一酚盐,例如二正辛基硫醇化物、马来酸一、二醋酸一、二月桂酸一、二氯化一二丁基锡、二丁基锡的双十二烷基硫醇化物。锡(II)一醋酸盐、一乙基己糖酸盐和二乙基己糖酸盐、四异丙基钛酸酯或二硫代氨基甲酸苯基一乙基铅。另一化合物类别是羧酸二烷基锡(IV),羧酸中含有2个,优选至少10个,特别是14—32个碳原子,也可用二元羧酸,作为酸特别强调提出的是:己二酸、马来酸、富马酸、丙二

25

30

酸、琥珀酸、庚二酸、对苯二酸、苯基醋酸、苯甲酸、醋酸、丙酸以及 2-乙基己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸。具体的化合物是二醋酸-、二马来酸-、双-2-乙基己酸-、二月桂酸-二丁基锡和二辛基锡，醋酸三丁基锡、二月桂酸双（ β -甲氧基羰基乙基）锡和二月桂酸双（ β -乙酰基乙基）锡。

锡的氧化物和硫化物以及硫醇化物也是可用的。具体的化合物是：双（三丁基锡）氧化物、双（三辛基锡）氧化物、二丁基-和二辛基-锡-双（2-乙基己基硫醇化物）、二丁基-和二辛基锡-十二烷基硫醇化物、双（ β -甲氧基羰基乙基）锡-二-十二烷基硫醇化物、双（ β -乙酰基-乙基）锡-双（2-乙基己基硫醇化物）、二丁基-和二辛基锡-二-十二烷基硫醇化物、丁基-和辛基锡-三（硫代乙二酸-2-乙基己酸盐）、二丁基-和二辛基锡-双（硫代乙二酸-2-乙基己酸盐）、三丁基-和三辛基锡（硫代乙二酸-2-乙基己酸盐）以及丁基-和辛基锡-三（硫代乙二醇-2-乙基己酸盐）、二丁基-和二辛基锡-双（硫代乙二醇-2-乙基己酸盐）、三丁基-和三辛基锡（硫代乙二醇-2-乙基己酸盐）。其通式表示为： $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$ ，其中 R 为 4-8 个碳原子的烷基，双（ β -甲氧基羰基乙基）锡-双（硫代乙二醇-2-乙基己酸盐）、双（ β -甲基羰基乙基）锡-双（硫代乙二酸-2-乙基己酸盐）、双（ β -乙酰基乙基）锡-双（硫代乙二醇-2-乙基己酸盐）和双（ β -乙酰基乙基）锡-双（硫代乙二酸-2-乙基己酸盐）。

也可以应用铋有机化合物，例如三芳基铋化合物，该化合物的氧化物和 R_2BiX 和 R_3BiX_2 类型的烷基-或芳基卤素铋化合物以及铋的酚盐和羧酸盐。作为铋有机化合物，特别是采用含 2-20 个碳原子，优选 4-14 个碳原子羧酸的羧酸铋，作为酸应强调的是丁酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、十二烷酸、异丁酸以及 2-乙基己酸，也可以使用羧酸铋和其他金属羧酸盐，例如羧酸锡的混合物。

特别是下述的叔胺单独或与至少上述的一种催化剂组合作为催化剂使用：二氮烷双环辛烷（Dabco）、三乙胺、二甲基苯甲胺（DesmorapidDB,拜耳公司）双—二甲基氨基乙基醚（catalyst Al,UCC）
5 Tera 甲基胍、双—二甲基氨基甲基酚、2,2'—二吗啉基二乙基醚、2—
（2—二甲基氨基乙氧基）乙醇、2—二甲基氨基乙基—3—二甲基氨基丙基
醚、双—（2—二甲基氨基乙基）醚、N,N—二甲基哌嗪、N-（2—羟乙
基）—2—氮杂降冰片烷、Tacat DP-914(Texaco 化学公司) Jeffcat™、
N,N,N,N-四甲基丁烷—1,3—二胺、N,N,N,N-四甲基丙烷—1,3—二胺、
10 N,N,N,N-四甲基己烷—1,6—二胺以及例如三乙醇胺或三异丙醇胺。

催化剂也可作为齐聚物或聚合物的形成存在，例如作为 N—甲基化的聚乙烯亚胺。

15 可使用的还有 1—甲基咪唑、2—甲基—1—乙烯基咪唑、1—烯
丙基咪唑、1—苯基咪唑、1,2,4,5—四甲基咪唑、1—（3—氨基丙基）咪
唑、Pyrimidazol、4—二甲基氨基吡啶、4—吡咯烷基吡啶、4—吗啉基
吡啶、4—甲基吡啶和 N-十二烷基—2—甲基咪唑。

20 按本发明由金属有机化合物和胺类的组成物特别优选，此处胺与
金属有机化合物的比为 0.5：1 到 10：1，优选是 1：1 到 5：1 和特别
优选为 1.5：1 到 3：1。

25 在本发明的特别优选的实施模式中使用了 ϵ —己内酰胺作为催化
剂，对第一步合成阶段新加入的非对称的二异氰酸酯和多元醇总量而
言，添加 ϵ —己内酰胺的量为 0.05—6wt%，优选为 0.1—3wt%特别优
选为 0.2—0.8wt%。 ϵ —己内酰胺可作为粉状、粒状或以液体形式加
入。

30 从第一步合成阶段出来的反应产物具有优选 NCO 基值为 3—

22wt%和特别优选的 NCO 基值为 3.5—11.5wt%（按 Spiegelberger 方法,EN ISO 11909）。

5 在第二步合成阶段至少再加入另外的多元醇，使异氰酸酯基与羟基总比例为 1.1：1 到 2：1，优选为 1.3：1 到 1.8：1，而特别优选调至 1.45：1 到 1.75：1。

在第二合成阶段，加入至少另一多元醇的温度在 20℃—100℃之间，优选在 25℃—90℃之间。

10

优选它是一聚醚或聚醚的混合物，其分子量（Mn）为 100—10000g/mol,优选约为 200—5000 g/mol 和 / 或一聚酯多元醇或聚酯多元醇的混合物，其分子量（Mn）约为 200—10000 g/mol。

15

在一特殊的实施模式中，在第一步合成阶段至少添加一聚醚多元醇和 / 或至少一聚酯多元醇，其分子量（Mn）为 100—3000g/mol；而在第二步合成阶段加入至少一聚醚多元醇，其分子量（Mn）为 100—10000g/mol,和 / 或至少一聚酯多元醇，其分子量（Mn）约为 200—10000 g/mol。

20

在另一特别的实施模式中，第二步合成阶段是在一种上面所提到的非质子溶剂中进行的。在有非质子溶剂的混合物中，全部反应混合物的总量份额为 30—60wt%,优选为 35—50wt%。如果希望得到无溶剂的聚氨酯，在反应结束后再经过 30—90 分钟的后搅拌将溶剂蒸出。

25

除了迄今所述的多元醇之外，还可以附加另外的对异氰酸酯带有反应活性官能基的化合物用于制备聚氨酯预聚物，例如胺类、也包括水，具体的化合物还有：

30

——琥珀酸—二—2—羟乙基氨化物、琥珀酸—二—N—甲基—（2—羟乙基）氨化物、1.4—二—（2—羟甲基—巯基）—2.3.5.6—四氯

5 苯、2-亚甲基-丙二醇-1.3、2-甲基-丙二醇-1.3、3-吡咯烷基-1.2-丙二醇、2-亚甲基-戊二醇-2.4、3-烷氧基-1.2-丙二醇、2-乙基己烷-1.3-二醇、2.2-二甲基-丙二醇-1.3、1.5-戊二醇、2.5-二甲基-2.5-己二醇、3-苯氧基-1.2-丙二醇、3-苄氧基-1.2-丙二醇、2.3-二甲基-2.3-丁二醇、3-(4-甲氧基苯氧基)-1.2-丙二醇和羟甲基苄醇；

10 一一脂肪族、脂环族和芳香族二胺，如乙二胺、六亚甲基二胺、1.4-亚环己基二胺、哌嗪、N-甲基丙二胺、二氨基二苯基砒、二氨基二苯基醚、二氨基二苯基二甲基甲烷、2.4-二氨基-6-苯基三嗪、异佛尔酮二胺、二聚脂肪酸二胺、二氨基二苯基甲烷、氨基二苯基胺、或亚苯基二胺的异构体；

一一另外也可用碳酰肼或二元羧酸酰肼；

一一氨基醇如乙醇胺、丙醇胺、丁醇胺、N-甲基-乙醇胺、N-甲基-异丙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺以及更高的二或三(烷基醇胺)；

15 一一脂肪族、脂环族、芳香族和杂环族的一一和二-氨基羧酸如对羟苯基甘氨酸、1-和2-丙氨酸、6-氨基己酸、4-氨基丁酸、一一和二-氨基苯甲酸和异构体以及一一和二-氨基萘甲酸的异构体。

20 此外，带有异氰酸酯末端基的聚氨酯预聚物往往还可附加含有稳定剂、增粘添加剂，如增加粘性的树脂、填料、颜料、增塑剂和/或溶剂。

25 在本发明的意义上作为“稳定剂”一方面可理解为本发明的聚氨酯在制备、储存和应用过程中有稳定粘度的作用。对此，例如是单官能的羧酸氯化物、单官能的高反应活性的异氰酸酯、但非腐蚀性的无机酸也是适用的，这方面的举例有苯甲酰氯、甲苯磺酰基异氰酸酯、磷酸或亚磷酸；在本发明意义上的稳定剂另外可理解为抗氧剂、紫外线稳定剂或水解稳定剂。这类稳定剂的选择取决于其一是本发明聚氨酯的主要成分，另一点是应用条件以及固化后产品预期的负荷。如果
30 按本发明的有较少单体的聚氨酯大部分是由聚醚基元构成时，抗氧剂

是首要所必需的，有时是与紫外线保护剂一起应用。这方面的举例是商业上常见的受阻酚和 / 或硫醚和 / 或取代的苯并三唑，或者 HALS(Hindered Amine Light Stabilizes)类型的受阻胺。

- 5 若是末端带有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物化学组成部分是聚酯基元的话，可添加水解稳定剂，例如碳化二亚胺类型的。

10 当按本发明的方法制备的带有末端 NCO 基的聚氨酯预聚物，用于涂胶粘接剂时，它还要含有增粘树脂，例如松香酸、松香酸酯、萜烯树脂、萜烯酚醛树脂或烃类树脂以及填料（例如硅酸盐、滑石、碳酸钙、白土或碳黑）、增塑剂（例如邻苯二甲酸酯）或者触变剂（例如膨润土、热解硅酸、尿素衍生物、原纤化的或浆粕—短纤维）或染色膏剂或颜料。

- 15 此外，在这种情况下，按本发明制造的聚氨酯预聚物也可在溶液中制成并作为单组份或两组份涂胶粘接剂使用，优选是在极性的、非质子的溶剂中。此处优选的溶剂其沸点范围约在 50℃到 140℃。虽然卤代烃也适于此用途，但尤其特别优选是用醋酸乙酯、甲乙酮或丙酮。

- 20 在第二步反应阶段，除多元醇之外还可添加其他的二异氰酸酯，优选是三异氰酸酯，可以与多元醇混合一起，也可以单独以二异氰酸酯 / 三异氰酸酯加入方式实施。作为三异氰酸酯优选是用二异氰酸酯和低分子三元醇加成物，特别是芳香族二异氰酸酯和三元醇；例如三羟甲基丙烷或甘油的加成物。脂肪族三异氰酸酯，例如六亚甲基二异
- 25 氰酸酯（HDI）的缩二脲化的产物或 HDI 的异氰尿酸酯化的产物或者异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）相同的三聚产物也适合作本发明的组成物，只要是二异氰酸酯的份额小于 1wt%和四官能或高官能度的异氰酸酯不大于 25wt%时即可。由于供应方便的原因上述的 HDI 和 IPDI 的三聚产物特别优选。多异氰酸酯可在 25℃—100℃的温度下加入。

30

按本发明方法的带有异氰酸酯末端基的聚氨酯预聚物是含单体较少的。“含单体较少”是指在按本发明制造的聚氨酯预聚物中含有低浓度的多异氰酸酯原料。

- 5 对无溶剂的聚氨酯预聚物而言，单体浓度位于 1wt%以下，优选是在 0.5 以下，特别是 0.3 以下和特别优选是在 0.1wt%以下。

单体的非对称二异氰酸酯的重量份额是用气相色谱法，借助高压液相色谱（HPLC）或借助凝胶渗透色谱（GPC）测定的。

10

按本发明方法制造的聚氨酯预聚物的粘度在 100℃时为 100mPas-15000mPas，优选为 150mPas-12000mPas，而特别优选为 200mPas-10000mPas，是按 Brooufield(ISO 2555)方法测定的。

- 15 按本发明制造的聚氨酯预聚物中的 NCO 含量为 1wt%—10wt%，优选为 2wt%—8wt%，而特别优选为 2.2wt%—6wt%（按照 Spiegelberger 方法，EN ISO 11909）。

- 20 按本发明制造的聚氨酯预聚物突出的优点在于对劳动卫生有害的、易挥发的、分子量在 500g/mol 以下的二异氰酸酯单体含量非常低。本方法的优越性在于，勿需采用昂贵和高成本的操作步骤即可达到低含量的单体。此外，这样制得的聚氨酯预聚物不含有常规的热加工处理过程产生的如交联或解聚产物等副产品。

- 25 通过本发明的方法可达到使反应时间缩短。在非对称二异氰酸酯不同反应活性的 NCO 基之间的选择性仍能保持使聚氨酯预聚物具有较低粘度。

- 30 按本发明制造的聚氨酯预聚物本身或在有机溶剂中作为溶液优选适于用作粘接剂或粘接剂组分用于粘合塑料、金属和纸张。由于按本

发明制造的聚氨酯预聚物中迁移性的单体二异氰酸酯的含量非常低，它特别适用于纺织品、和塑料片材以及经金属或氧化物蒸汽处理的片材和纸张的粘合。此处可以采用常规的固化剂，多为多官能的高分子的多元醇(双组分子体系)，或者其表面保持确定的水分含量可用按本

5 发明制造的产品直接粘合。

基于按本发明按制造的聚氨酯预聚物生产的复合薄膜显示出较高的热封保险性。这主要是归功于在聚氨酯中大大降低了有迁移性低分子产物的含量。此外，按本发明制造的含较少 NCO 基单体的聚氨酯

10 预聚物也可用于挤出、压制、印刷和金属化底剂中以及用作热封。按本发明制造的聚氨酯还适用于制造硬、软、整皮泡沫以及密封料。

下面借助实例对本发明作进一步详述。

15 实例 1
称量

	122.8g	聚醚多元醇	OH 数：275
	134.7g	IPDI	NCO：37.8%
	291.5g	聚酯多元醇	OH 数：60
20	50.0g	以 IPDI 为基础的异氰脲酸酯	NCO:17.2%
	1.0g	催化剂（二月桂酸二丁基锡）	
	400.0g	醋酸乙酯	

实施制备

25 设备：带接触温度计，搅拌马达与搅拌器，有干燥管的回流冷凝器和半圆形加热器的三口瓶—搅拌设备。

操作：将聚醚多元醇置于醋酸乙酯中，添加 IPDI 和催化剂（二月桂酸二丁基锡）之后加热物料，在回流条件下搅拌。

30

第一步终点：在聚氨酯预聚物中的 NCO 为 3.9wt%，然后加入聚
酯多元醇，重新在回流条件下进行搅拌。

第二步终点：聚氨酯预聚物中的 NCO 为 1.4wt%，制备聚氨酯预
5 聚物的第一步和第二步的全部时间为 6 小时。

在加入 IPDI 为基础的异氰脲酸酯之后，物料进行 30 分钟的均匀
化，最后将物料冷却和卸出。

10 NCO 值：2.1wt%
粘度：261.6mPas(Brookfield 粘度计，型号 LVT，转轴 2，50 转
/ 分，20℃)
IPDI 单体含量：0.03wt%

15 实例 2：
称量

292.2g	聚酯多元醇	OH 数：60
134.1g	IPDI	NCO：37.8%
122.7g	聚醚多元醇	OH 数：275
20 50.0g	以 IPDI 为基础的异氰脲酸酯	NCO:17.2%
1.0g	催化剂（二月桂酸二丁基锡）	
400.0g	醋酸乙酯	

实施制备

25 设备：带接触温度计，搅拌马达与搅拌器，有干燥管的回流冷凝
器和半圆形加热器的三口瓶—搅拌设备。

操作：将聚酯多元醇置于醋酸乙酯中，添加 IPDI 和催化剂（二
月桂酸二丁基锡）之后加热物料，在回流条件下搅拌。

30

第一步终点：在聚氨酯预聚物中的 NCO 为 4.6wt%，然后加入聚醚多元醇，重新在回流条件下进行搅拌。

5 第二步终点：聚氨酯预聚物中的 NCO 为 1.3wt%，制备聚氨酯预聚物的第一步和第二步的全部时间为 6 小时。

在加入 IPDI 为基础的异氰脲酸酯之后，物料进行 30 分钟的均匀化，最后将物料冷却和卸出。

10 NCO 值： 2.1wt%
粘度： 281mPas(Brookfield 粘度计，型号 LVT，转轴 2，50 转 / 分，20℃)
IPDI 单体含量： 0.12wt%

15 实例 3：
称量

	630.32g	聚醚多元醇 1	OH 数： 108
	207.60g	TDI	NCO： 48.2%
	157.08g	聚醚多元醇 2	OH 数： 53
20	5.00g	催化剂（ε-己内酰胺）	

实施制备

设备：带接触温度计，搅拌马达与搅拌器，干燥管和半圆形加热器的三口瓶—搅拌设备。

25 操作：先置入聚醚多元醇 1 和添加催化剂（ε-己内酰胺），然后再加入 TDI，放热消失后物料在约 70℃—80℃的条件下继续搅拌，直至达到第一步反应的终点。

30 第一步终点：在聚氨酯预聚物中的 NCO 为 5.8wt%，然后加入聚

醚多元醇 2，将反应混合物重新在约 70℃—80℃时搅拌。

第二步终点：聚氨酯预聚物中的 NCO 为 4.0wt%，制备聚氨酯预聚物的第一步和第二步的全部时间为 3 小时。

5

NCO 值：4.0wt%

粘度：4000—6000mPas(Brookfield 粘度计，型号 RVT，转轴 27，50 转 / 分，40℃)

TDI 单体含量：0.03wt%

10

实例 4：

称量

631.38g	聚醚多元醇 1	OH 数：108
188.97g	TDI	NCO：48.2%
176.65g	聚醚多元醇 2	OH 数：53
3.00g	催化剂 (DABCO)	

15

实施制备

设备：带接触温度计，搅拌马达与搅拌器，干燥管和半圆形加热器的三口瓶—搅拌设备。

20

操作：先置入聚醚多元醇 1 和添加催化剂 (DABCO)，然后再加入 TDI，放热反应消失后物料在约 70℃—80℃的条件下继续搅拌，直至达到第一步反应的终点。

25

第一步终点：在聚氨酯预聚物中的 NCO 为 5.5wt%，然后加入聚醚多元醇 2，将反应混合物重新在约 70℃—80℃时搅拌。

第二步终点：聚氨酯预聚物中的 NCO 为 3.9wt%，制备聚氨酯预聚物的第一步和第二步的全部时间为 3 小时。

30

NCO 值: 3.5wt%

粘度: 28000—32000mPas(Brookfield 粘度计, 型号 RVT, 转轴 27,
50 转 / 分, 40℃)

5 TDI 单体含量: 0.03wt%

实例 5: (非本发明)

称量

	631.38g	聚醚多元醇 1	OH 数: 108
10	188.97g	TDI	NCO: 48.2%
	176.65g	聚酯多元醇 2	OH 数: 53

实施制备

15 设备: 带接触温度计, 搅拌马达与搅拌器, 干燥管和半圆形加热器的三口瓶—搅拌设备。

操作: 先置入聚醚多元醇 1, 然后再加入 TDI, 放热消失后物料在约 70℃—80℃的条件下继续搅拌, 直至达到第一步反应的终点。

20 第一步终点: 在聚氨酯预聚物中的 NCO 为 7.1wt%, 然后加入聚醚多元醇 2, 将反应混合物重新在约 70℃—80℃时搅拌。

第二步终点: 聚氨酯预聚物中的 NCO 为 4.8wt%, 制备聚氨酯预聚物的第一步和第二步的全部时间为 5 小时。

25

NCO 值: 4.8wt%

粘度: 3250mPas(Brookfield 粘度计, 型号 RVT, 转轴 27, 50 转 / 分, 40℃)

TDI 单体含量: 0.55wt%

30