

一种浅色改性异氰酸酯混合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种浅色改性异氰酸酯混合物及其制备方法，该改性异氰酸酯混合物含有碳化二亚胺（CDI）和/或脲酮亚胺（UTI）类衍生物，常温下为液态且低色号，具有良好的常温储存和高温稳定性。

背景技术

异氰酸酯可以在一定的条件下，缩聚释放出 CO_2 后生成碳化二亚胺类衍生物，碳化二亚胺基团可以同异氰酸酯进行加合反应形成脲酮亚胺基团。通过此方法使异氰酸酯中含有 CDI 和 UTI 类物质可以降低异氰酸酯的熔点，使其在常温下呈液态，并形成稳定的低粘度液体便于运输，同时具有良好的储存稳定性；而且由这种改性异氰酸酯制备的制品在耐光、耐燃、耐水解、增加初始强度等性能方面得到一定的改善。

异氰酸酯基团可以简单的使用磷杂环戊烯类的高效催化剂，特别是氧化磷杂环戊烯类的高效催化剂，在一定的反应条件下，加热异氰酸酯，使之部分转化成碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物，制备方法可以参考 US-A-6120699、US-A-2853473 和 EP-A-515933 中的方法来生产。

磷杂环戊烯类催化剂特别是氧化磷杂环戊烯类催化剂具有高的活性是人们所期望的，以便能够在温和的温度条件下使碳化二亚胺化反应活化，但是在室温下催化剂仍具有充分的活性从而影响含有游离 NCO 基团产品的储存稳定性，过程中继续消耗 NCO 基团，使粘度不断增加，因此需要通过化学或者物理等其他方法使其失活。

为了终止形成 NCO 继续生产 CDI 和 UTI 类基团的反应，可以向反应液中加入少量的终止剂，从而使高效催化剂失活。合适的终止剂在专利说明书 EP-A-515933、CN-A-1721395、US-A-4120884、CN-A-1789241 以及 CN-A-102718683 中都有提及，其中包括路易斯酸、酰氯类、氯甲酸类、芳香磺酸/酯类、甲基硅烷基化酸、烷基硫酸盐类和主族元素的卤化物。用酸终止催化作用不够有效，其中酸也可以以酰氯的形式存在。

参考专利说明书 EP-A-515933 的公开文本，由磷杂环戊烯类催化剂制备的含有 CDI/UTI 基团的异氰酸酯混合物，终止催化剂活性至少用与催化剂等摩尔量、较佳的是 1-2 倍摩尔量的，例如三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯（TMST）来终止。然而实践中证明，通过此方法制备的改性异氰酸酯存在终止不完全，存储稳定性不佳等问题，特别是冬季室外温度较低的环境下，产品使用过程中需要水浴化料，化料的过程中会产生气体，导致储存容器内压力高，并且产品 NCO 下降明显及粘度上涨显著。

参考专利说明 CN-A-1721395 的公开文本，使用甲基硅烷基化酸，诸如三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯终止催化剂活性，可以通过终止剂用量来达到预期目的，但产品外观色号上涨迅速，专利通过三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯复配非甲硅烷基化酸、

酰氯和磺酸脂来提高终止剂的终止效果，提升产品的稳定性，产品色号可以达到 50-60APHA，但在现在的技术领域，外观颜色仍不能满足我们的需求，且产品高温加热过程中，粘度上涨显著。

参考专利说明书 US-A-4120884 的公开文本，使用硫酸二甲酯来终止氧化磷杂环戊烯类催化剂，储存稳定性相比使用 TMST 有一定的提升，但化料的过程粘度上涨显著。

根据 CN-A-1789241 的说明，采用三氟甲基磺酸酯类等烷基化试剂来终止反应，稳定性可以通过提高终止剂和催化剂摩尔当量比来实现终止完全，但产品色号不理想。

CN-A-102718683 对此进行了优化，采用酸酐类终止剂来终止磷杂环戊烯或氧化磷杂环戊烯类催化剂，优选的终止剂为三氟甲基磺酸酐和/或对甲苯磺酸酐。实践中证明，常温储存稳定性得到一定的提高，高温稳定性不是很理想，NCO 下降明显，产品色号上涨较快，三氟甲基磺酸酐和/或对甲苯磺酸酐终止剂是目前现有技术中效果最优的终止剂。

现有的制备含有 CDI 和/或 UTI 基团的液体异氰酸酯的方法难以克服上述缺陷。

发明内容

本发明涉及一种浅色改性异氰酸酯混合物及其制备方法，该改性异氰酸酯混合物含有碳化二亚胺（CDI）和/或脲酮亚胺（UTI）类衍生物，常温下为液态且低色号，具有良好的常温储存和高温稳定性。

本发明在研究中发现，卤代硅烷类有机物和磺酸酐类物质由于不含有-OH 或活泼氢原子，具有较好的终止效果，优于酸类物质、烷基化剂以及单一的酸酐类终止剂，并且所制备的含有 CDI 和/或 UTI 基团的改性异氰酸酯稳定性好，即使在高温劣化过程中粘度也不会增加。

具体技术方案如下：

一种浅色改性异氰酸酯混合物的制备方法，该改性异氰酸酯混合物含有碳化二亚胺（CDI）和/或脲酮亚胺（UTI）类衍生物，该方法包括以下步骤：

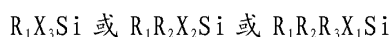
a)使原料异氰酸酯的异氰酸酯基团在磷杂环类催化剂的作用下进行碳化二亚胺化反应，得到含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯反应液；

b)向步骤 a)得到的反应液中加入复配的终止剂用以终止碳化二亚胺化反应；

所述终止剂为卤代硅烷类有机物复配磺酸酐类物质。

步骤 a)的反应可以在 40-210℃ 的温度下进行，优选 100℃-200℃，更优选 150-200℃，更进一步优选 190-200℃ 下进行。

进一步地，所述卤代硅烷类有机物具有以下式（I）的化学式，

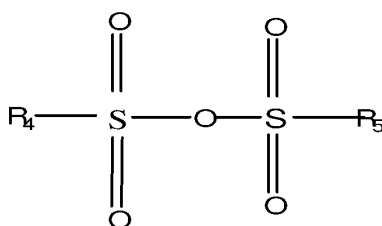


(I)

在分子式（I）中， R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立的表示任选含有杂原子的脂肪族、芳

香族、芳脂族和脂环族基团，其中“任选”的含义是可含有或不含有杂原子。在分子式 (I) 中， R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立的表示脂肪族（例如 C1-C10 烷基，优选 C1-C6 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等）、芳香族（例如 C6-C15 芳香族基团，具体例如苯基、甲苯基、乙苯基等）、芳脂族（例如 C7-C15 芳脂族基团，具体例如苯甲基、苯乙基等）、脂环族（例如 C3-C12 脂环族基团，具体例如环丙基、环丁基、环己基、环戊基等）等基团，其可含有杂原子和/或其它官能团，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同； R_1 、 R_2 和 R_3 其中两个基团可以相互连接形成环结构，即，对于 $R_1R_2X_2Si$ 而言， R_1 、 R_2 可以相互连接形成环结构或不形成环结构，对于 $R_1R_2R_3X_1Si$ 而言， R_1 、 R_2 和 R_3 中的任意两个基团可以相互连接形成环结构或不形成环结构；X 代表卤族元素，可以表示为氟、氯和溴等元素。具体的， X_1 、 X_2 和 X_3 中的下标数字 1、2 和 3 均指分子式中含有所述 X 的数目；对于 R_1X_3Si 或 $R_1R_2X_2Si$ ，其中的两个或三个 X 之间可以相同或不同；而 R_1 、 R_2 和 R_3 等 R 基团的下标数字仅为方便区分各个 R 基团，并非数目的含义，本发明其他类似之处的含义均为同此。所述的卤代硅烷类有机物优选二苯基二氟硅烷、二苯基二氯硅烷、三苯甲基氟硅烷和叔丁基三氯硅烷中的一种或两种或多种。

进一步地，所述磺酸酐类物质具有以下结构式 (II)：



(II)

在结构式 (II) 中， R_4 和 R_5 相互独立的表示任选含有杂原子和/或其他官能团的脂肪族、芳香族、芳脂族或脂环族等基团，其中“任选”的含义是可以含有也可以不含有杂原子和/或其他官能团。进一步的， R_4 和 R_5 相互独立的表示脂肪族（例如 C1-C10 烷基，优选 C1-C6 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等）、芳香族（例如 C6-C15 芳香族基团，具体例如苯基、甲苯基、乙苯基等）、芳脂族（例如 C7-C15 芳脂族基团，具体例如苯甲基、苯乙基等）或脂环族（例如 C3-C12 脂环族基团，具体例如环丙基、环丁基、环己基、环戊基等）等基团，其可含有杂原子和/或其它官能团，其中 R_4 和 R_5 可以相同或不同， R_4 和 R_5 两个基团可任选地相互连接形成环结构，其中“任选地”的含义为可相互连接形成环结构或不形成环结构。所述磺酸酐类物质优选对甲苯磺酸酐、甲基磺酸酐、乙基磺酸酐和三氟甲基磺酸酐中的一种或两种或多种。

优选的终止剂为二苯基二氟硅烷复配对甲苯磺酸酐。

复配型终止剂的用量以原料异氰酸酯的重量为基准计，有机硅烷类终止剂（卤代硅烷类有机物终止剂）用量为 50-2000ppm，优选 100-600ppm，最优选为 100-200ppm；

磺酸酐类终止剂用量为 10-200ppm, 优选 10-100ppm, 最优选为 10-50ppm。卤代硅烷类终止剂与磺酸酐类的复配比例(质量比)优选为 2-6:1, 进一步优选 3-5:1, 更优选 4:1。

用于制备所述含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的异氰酸酯的催化剂为磷杂环戊烷类催化剂和/或磷杂环戊烯类催化剂及其氧化物, 优选磷杂环戊烯类或氧化磷杂环戊烯类催化剂。催化剂都是已知的, 例如 EP-A-515933 和 US-A-2663737 中均有所描述, 这些催化剂的典型例子在本领域是已知的。

优选的催化剂为 1-甲基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物或 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯。

异氰酸酯缩聚反应是在上述催化剂存在下进行, 催化剂用量 0.1-10ppm, 优选 0.2-2ppm, 最优使用量为 0.5ppm, 相对于原料异氰酸酯重量。

任何合适的异氰酸酯都可以作为本发明方法的原料异氰酸酯。但是, 本发明的方法优选二异氰酸酯, 例如选自芳香族、芳脂族、脂肪族和脂环族二异氰酸酯中的一种或多种, 特别优选二苯基甲烷二异氰酸酯进行碳化二亚胺化反应。

在一些实施方式中, 原料异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯, 其中二苯基甲烷二异氰酸酯含有 97-100wt% 4,4'-异构体、0-1wt% 2,2'-异构体以及 0.5-1.8wt% 2,4'-异构体。

碳化二亚胺反应在高效催化剂存在的条件下, 反应在 40-210℃ 的温度下进行, 优选 190-200℃ 之间进行, 当然, 反应也可以在温和的环境温度下进行反应, 但这样需要催化剂用量较大, 终止剂添加量大会导致产品色号不理想, 催化剂用量小会造成反应速率慢, 不利于工业化生产。

由于碳化二亚胺反应是 NCO 缩聚反应, 过程伴随有 CO₂ 的产生, 所以该反应过程可以通过测量 CO₂ 释放量来进行监控; 或者可以通过连续测定反应液的折光率变化来反应 NCO 含量的变化。当碳化二亚胺化反应时间达到 10min-24h, 优选 1h-4h 之间, 加入复配终止剂终止反应。

在一些具体实施方式中, 步骤 b) 添加复配型终止剂进行终止碳化二亚胺化反应的温度条件为 40-70℃, 进一步优选 40-60℃, 更优选 50-60℃, 例如 60℃。

根据本发明的一些实施方案, 将原料异氰酸酯的 NCO 基团的 5-20%, 优选 10-15% 通过碳化二亚胺化反应转化为 CDI 基团, 之后 CDI 基团与未反应的 NCO 基团反应形成 UTI 基团, 从而很容易的将 UTI 基团引入到该异氰酸酯的体系中, 由于 CDI 基团往 UTI 基团转化是可逆过程, 产物中还会有少量 CDI 基团的残留。

在步骤 a) 反应之后, 添加终止剂之前, 可以反兑适量异氰酸酯原料, 当然此步骤也可以不进行反兑操作, 反兑异氰酸酯原料主要是可加速降温过程; 在添加终止剂后, 也可以再次反兑适量异氰酸酯原料, 也可以不进行反兑, 添加终止剂后反兑异氰酸酯主要是为了调整目标 NCO 值; 总的反兑异氰酸酯原料量根据所需调整的 NCO 值而确定。

本发明的积极效果在于：a) 本发明得到的改性异氰酸酯产品常温存储稳定性非常好，且在高温化料过程中也不会出现缩聚反应，即使在高温环境下产品在储存过程中NCO基团含量不会降低，粘度变化非常小；b) 本发明制得的改性异氰酸酯具有较低的色号，一般稳定在20-30APHA，与现有技术相比，色号降低明显。

本发明进一步涉及通过上述方法得到的含有CDI和/或UTI基团的液态改性异氰酸酯混合物，NCO含量为20-32wt%，优选28-30wt%；粘度为10-200cp，优选20-60cp，色数在20-40APHA；优选地，产品哈森色数初始值为20-30，2个月后的值为25-35。依据本发明的方法的优点是显而易见的，由于使用的是卤代硅烷类有机物复配磺酸酐类终止剂，含有CDI和/或UTI基团的异氰酸酯基本是浅色的，具有常温和高高的储存稳定性。本发明的这些和其它优点和益处会从以下的本发明的具体实施方式中明了。

具体实施方式

本发明通过以下的实施例进一步阐述，但本发明的范围并非局限于以下实施例。

原料：二苯基甲烷二异氰酸酯，其中二苯基甲烷二异氰酸酯含有97-100wt% 4,4-异构体、0-1wt% 2,2-异构体以及0.5-1.8wt% 2,4-异构体，NCO含量为33.6wt%。

催化剂为：1-甲基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物或1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液，使用二氯甲烷作为溶剂，催化剂浓度为1%，相对于溶剂二氯甲烷的质量；催化剂和溶剂均购买获得，可购自国药。

二苯基二氟硅烷，纯度96%，色号10#，出自苏州亚科科技有限公司。

三苯甲基氟硅烷，纯度96%，可购自国药。

对甲苯磺酸酐，纯度95%，可购自国药。

三氟甲基磺酸酐，纯度98%，可购自国药。

三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯，纯度95%，可购自国药。

磷酸二丁脂，纯度98%，可购自国药。

对比例1

将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右，添加催化剂用量0.5ppm(0.025g)的磷杂环戊烯高效催化剂溶液(即，1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液)，混合后迅速加热至200℃，反应90min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯200g后，加入200ppm(0.1g)终止剂二苯基二氟硅烷，将温度急冷降至60℃，再将混合物搅拌30min后二次反兑200g二苯基甲烷二异氰酸酯，之后升温至70-80℃之间，搅拌120min得到最终产品。最终产品的检测结果见表1-2。

该对比例也可按照如下步骤进行：将500g二苯基甲烷二异氰酸酯在N₂保护下边搅拌边加热至50℃左右，添加催化剂用量0.025g的1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液，混合后迅速加热至200℃，反应90min后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯400g，将温度急冷降至60℃后，加入0.1g终止剂二苯基二氟硅烷，将混合物搅拌30min

后升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

实施例 1

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 0.5ppm (0.025g) 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液 (即, 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液), 混合后迅速加热至 200℃, 反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 200g 后, 加入 200ppm (0.1g) 终止剂二苯基二氟硅烷和 50ppm (0.025g) 终止剂对甲苯磺酸酐, 将温度急冷降至 60℃, 再将混合物搅拌 30min 后二次反兑 200g 二苯基甲烷二异氰酸酯, 升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。最终产品的检测结果见表 1-2。

该实施例也可按照如下步骤进行:

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 0.025g 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液, 混合后迅速加热至 200℃, 反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 400g, 将温度急冷降至 60℃, 加入 0.1g 终止剂二苯基二氟硅烷和 0.025g 终止剂对甲苯磺酸酐, 再将混合物搅拌 30min 后升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

实施例 2

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 0.5ppm (0.025g) 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液 (为 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液), 混合后迅速加热至 200℃, 反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 200g 后, 加入 200ppm (0.1g) 终止剂二苯基二氟硅烷和 50ppm (0.025g) 终止剂三氟甲基磺酸酐, 将温度急冷降至 60℃, 再将混合物搅拌 30min 后二次反兑 200g 二苯基甲烷二异氰酸酯, 后升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。最终产品的检测结果见表 1-2。

该实施例也可按照如下步骤进行:

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 0.025g 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液, 混合后迅速加热至 200℃, 反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 400g, 将温度急冷降至 60℃, 加入 0.1g 终止剂二苯基二氟硅烷和 0.025g 终止剂三氟甲基磺酸酐, 再将混合物搅拌 30min 后升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

实施例 3

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N_2 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 1ppm (0.05g) 的 1-甲基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物高效催化剂溶液 (即 1-甲基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液), 混合后迅速加热至 120℃, 反应 200min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 200g 后, 加入 200ppm (0.1g) 终止剂三苯甲基氟硅烷和 50ppm (0.025g) 终止剂对甲苯磺酸酐, 将温度急冷降至 60℃, 再将混合物搅拌 30min 后二次反兑 200g 二苯基甲烷二异氰酸酯, 随后再升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。最终产品的检测结果见表 1-2。

该实施例也可按照如下步骤进行: 将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N_2 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 0.05g 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物高效催化剂溶液 (即, 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液), 混合后迅速加热至 120℃, 反应 200min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 400g 后, 将温度急冷降至 60℃, 加入 0.1g 终止剂三苯甲基氟硅烷和 0.025g 终止剂对甲苯磺酸酐, 再将混合物搅拌 30min 后升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

实施例 4

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N_2 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 0.5ppm (0.025g) 的 1-甲基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物高效催化剂溶液 (为 1-甲基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液), 混合后迅速加热至 200℃, 反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 200g 后, 加入 100ppm (0.05g) 终止剂二苯基二氟硅烷和 20ppm (0.01g) 终止剂三氟甲基磺酸酐, 将温度急冷降至 60℃, 再将混合物搅拌 30min 后二次反兑 200g 二苯基甲烷二异氰酸酯, 随后再升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。最终产品的检测结果见表 1-2。

该实施例也可按照如下步骤进行: 将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N_2 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 0.025g 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物高效催化剂溶液 (1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液), 混合后迅速加热至 200℃, 反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 400g 后, 将温度急冷降至 60℃, 加入 0.05g 终止剂二苯基二氟硅烷和 0.01g 终止剂三氟甲基磺酸酐, 再将混合物搅拌 30min 后升温至 70-80℃ 之间, 搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

对比例 2

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N_2 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右, 添加催化剂用量 0.5ppm (0.025g) 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液 (即 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液), 混合后迅速加热至 200℃, 反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 200g 后, 加入 10ppm (0.025g) 终止剂三甲基甲硅烷基三

氟甲烷磺酸酯，将温度急冷降至 60℃，再将混合物搅拌 30min 后二次反兑 200g，随后再升温至 70-80℃ 之间，搅拌 120min 得到最终产品。最终产品的检测结果见表 1-2。

该对比比例也可按照如下步骤进行：将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右，添加催化剂用量 0.025g 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液，混合后迅速加热至 200℃，反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 400g 后，将温度急冷降至 60℃，加入 0.025g 终止剂三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯，再将混合物搅拌 30min 后升温至 70-80℃ 之间，搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

对比比例 3

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右，添加催化剂用量 0.5ppm (0.025g) 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液（即，1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液），混合后迅速加热至 200℃，反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 200g 后，加入 10ppm (0.005g) 终止剂三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯复配 200ppm (0.1g) 磷酸二丁脂，将温度急冷降至 60℃，再将混合物搅拌 30min 后二次反兑 200g，随后再升温至 70-80℃ 之间，搅拌 120min 得到最终产品。最终产品的检测结果见表 1-2。

该对比比例也可按照如下步骤进行：将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右，添加催化剂用量 0.025g 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液，混合后迅速加热至 200℃，反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 400g 后，将温度急冷降至 60℃，加入 0.005g 终止剂三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯复配 0.1g 磷酸二丁脂，再将混合物搅拌 30min 后升温至 70-80℃ 之间，搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

对比比例 4

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右，添加催化剂用量 0.5ppm (0.025g) 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液（即，1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液），混合后迅速加热至 200℃，反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 200g 后，加入 50ppm (0.025g) 终止剂对甲苯磺酸酐，将温度急冷降至 60℃，再将混合物搅拌 30min 后二次反兑 200g，随后再升温至 70-80℃ 之间，搅拌 120min 得到最终产品。最终产品的检测结果见表 1-2。

该对比比例也可按照如下步骤进行：将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右，添加催化剂用量 0.025g 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液，混合后迅速加热至 200℃，反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 400g 后，将温度急冷降至 60℃，加入 0.025g 终止剂对甲苯磺酸酐，再将混合物搅拌 30min 后升温至 70-80℃ 之间，搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的

步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

对比例 5

将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右，添加催化剂用量 0.5ppm (0.025g) 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液 (即，1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯-1-氧化物溶液)，混合后迅速加热至 200℃，反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 200g 后，加入 50ppm (0.025g) 终止剂三氟甲基磺酸甲酯，将温度急冷降至 60℃，再将混合物搅拌 30min 后二次反兑 200g，随后再升温至 70-80℃ 之间，搅拌 120min 得到最终产品。最终产品的检测结果见表 1-2。

该对比例也可按照如下步骤进行：将 500g 二苯基甲烷二异氰酸酯在 N₂ 保护下边搅拌边加热至 50℃ 左右，添加催化剂用量 0.025g 的 1-苯基-3-甲基-3-磷杂环戊烯高效催化剂溶液，混合后迅速加热至 200℃，反应 90min 后反兑二苯基甲烷二异氰酸酯 400g 后，将温度急冷降至 60℃，加入 0.025g 终止剂三氟甲基磺酸甲酯，再将混合物搅拌 30min 后升温至 70-80℃ 之间，搅拌 120min 得到最终产品。该产品性能和按照前面的步骤制备获得的产品性能没有明显变化。

各产物的储存稳定性和色号对比见表 1-2。

其中，粘度参考中华人民共和国国家标准 GB/T 12009.3-2009 多亚甲基多苯基异氰酸酯第三部分粘度的测定。

NCO 测定参考中华人民共和国国家标准 GB/T 12009.4-2016 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯第四部分异氰酸酯含量的测定。

色号采用色号仪测量，色号仪型号 BYK- LCSIII。

表 1：各例产物储存稳定性和色数对比表

	终止剂	终止剂 用量	产品 初始 粘度	30℃ 储存粘度 (cp)			高温 (80℃) 劣化 8h 后粘 度 (cp)
		PPM	CP	1 个月	2 个 月	6 个 月	
对比例 1	二苯基二氟硅烷	200	42	43	46	53	90
实施例 1	二苯基二氟硅烷/对 甲苯磺酸酐	200/50	40	41	42	44	45
实施例 2	二苯基二氟硅烷/三 氟甲基磺酸酐	200/50	41	43	44	47	46
实施例 3	三苯甲基氟硅烷/对 甲苯磺酸酐	200/50	41	43	45	48	48

实施例 4	二苯基二氟硅烷/三 氟甲基磺酸酐	100/20	42	43	47	49	48
对比例 2	三甲基甲硅烷基三氟 甲磺酸酯	50	43	48	50	63	120
对比例 3	三甲基甲硅烷基三氟 甲磺酸酯/磷酸二 丁脂	10/200	41	42	45	51	105
对比例 4	对甲苯磺酸酐	50	43	52	73	112	180
对比例 5	三氟甲基磺酸甲酯	50	41	57	83	140	230

表 2: 各例产物储存稳定性和色数对比表

	终止剂	产品初 始 NCO	30℃ 储存 NCO%			高温 (80℃) 劣 化 8h 后 NCO%	产品哈森色 数 (色号)	
		%	1 个 月	2 个 月	6 个 月		初 始	2 个月
对比例 1	二苯基二氟硅烷	28.88	28.82	28.71	28.53	28.12	20	30
实施例 1	二苯基二氟硅烷/对 甲苯磺酸酐	28.93	28.91	28.88	28.72	28.72	20	25
实施例 2	二苯基二氟硅烷/三 氟甲基磺酸酐	28.87	28.85	28.78	28.68	28.65	30	35
实施例 3	三苯甲基氟硅烷/对 甲苯磺酸酐	28.89	28.87	28.83	28.78	28.79	30	35
实施例 4	二苯基二氟硅烷/三 氟甲基磺酸酐	28.87	28.81	28.79	28.74	28.75	30	35
对比例 2	三甲基甲硅烷基三氟 甲磺酸酯	28.85	28.72	28.53	28.31	27.53	150	180
对比例 3	三甲基甲硅烷基三氟 甲磺酸酯/磷酸二 丁脂	28.82	28.77	28.62	28.46	27.88	50	60
对比例 4	对甲苯磺酸酐	28.91	28.21	28.03	27.24	26.56	40	70
对比例 5	三氟甲基磺酸甲酯	28.91	28.61	28.28	27.14	26.35	140	150

参考对比例 2 改性异氰酸酯产品外观色号偏高且高温稳定性不理想, 对比例 3-5 改性异氰酸酯产品常温储存稳定性理想, 但高温稳定性不理想, NCO 下降明显和粘度上涨较大, 对比例 1 可以看出单独使用二苯基二氟硅烷, 高温稳定性欠佳, 实施例 1-4 表明卤代硅烷类有机物复配对甲苯磺酸酐后常温和高温稳定性均理想, 且色号相比其他实施例而言也有所降低。

权 利 要 求

1. 一种浅色改性异氰酸酯混合物的制备方法，该方法包括以下步骤：

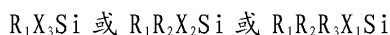
a) 使原料异氰酸酯的异氰酸酯基团在磷杂环类催化剂的作用下进行碳化二亚胺化反应，得到含有碳化二亚胺和\或脲酮亚胺类衍生物的改性异氰酸酯反应液；

b) 向步骤 a) 得到的反应液中加入复配的终止剂用以终止碳化二亚胺化反应；

所述终止剂为卤代硅烷类有机物复配磺酸酐类物质。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤 a) 的反应在 40-210℃ 的温度下进行，优选 190-200℃ 下进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其中，所述卤代硅烷类有机物具有以下式 (I) 的化学式：



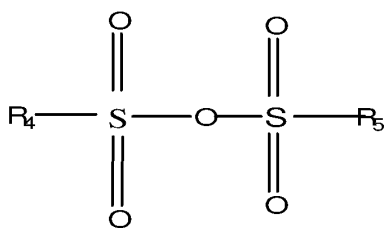
(I)

在分子式 (I) 中， R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立的表示任选含有杂原子的脂肪族 (例如 C1-C10 烷基)、芳香族 (例如 C6-C15 芳香族基团，进一步例如苯基、甲苯基、乙苯基)、芳脂族 (例如 C7-C15 芳脂族基团，进一步例如苯甲基、苯乙基等)、脂环族 (例如 C3-C12 脂环族基团) 基团，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 可相同或不同，并且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的两个基团可任选地相互连接形成环结构；

X 代表选自氟、氯、溴和碘中的卤素元素；

优选的，所述卤代硅烷类有机物选自二苯基二氟硅烷、二苯基二氯硅烷、三苯甲基氟硅烷和叔丁基三氯硅烷中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的制备方法，其中，所述磺酸酐类物质具有以下结构式 (II)：



(II)

在结构式 (II) 中， R_4 和 R_5 相互独立的表示任选含有杂原子和/或其它官能团的脂肪族 (例如 C1-C10 烷基)、芳香族 (例如 C6-C15 芳香族基团，进一步例如苯基、甲苯基、乙苯基)、芳脂族 (例如 C7-C15 芳脂族基团，进一步例如苯甲基、苯乙基等) 或脂环族 (例如 C3-C12 脂环族基团，进一步例如环丙基、环丁基、环己基、环戊基等) 基团，其中 R_4 和 R_5 可相同或不同， R_4 和 R_5 两个基团可任选地相互连接形成环结构；优选所述磺酸酐类物质是选自对甲苯磺酸酐、甲基磺酸酐、乙基磺酸酐和三氟甲基磺酸酐中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的制备方法, 其中, 优选终止剂为二苯基二氟硅烷复配对甲苯磺酸酐。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的制备方法, 其中, 步骤 b) 添加复配型终止剂进行终止碳化二亚胺化反应的温度条件为 40-70℃, 进一步优选 40-60℃, 更优选 50-60℃。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的制备方法, 其中, 复配型终止剂的用量以原料异氰酸酯的重量为基准计, 卤代硅烷类有机物终止剂用量为 50-2000ppm, 优选 100-600ppm, 更优选为 100-200ppm; 磺酸酐类终止剂用量为 10-200ppm, 优选 10-100ppm, 更优选 10-50ppm;

优选的, 卤代硅烷类有机物与磺酸酐类的复配质量比为 2-6:1, 进一步优选 3-5:1, 更优选 4:1。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的制备方法, 其中, 用于制备含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺类衍生物的异氰酸酯的催化剂为磷杂环戊烷类催化剂和/或磷杂环戊烯类催化剂及其氧代物, 催化剂用量 0.1-10ppm, 优选 0.2-2ppm, 最优使用量为 0.5ppm, 相对于原料异氰酸酯重量。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的制备方法, 其中, 原料异氰酸酯是选自芳香族、芳脂族、脂肪族和脂环族二异氰酸酯中的一种或多种, 优选二苯基甲烷二异氰酸酯。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的制备方法, 其中, 当碳化二亚胺化反应时间达到 10min-24h, 优选 1h-4h 之间, 加入复配终止剂终止反应;

11. 通过权利要求 1-10 中任一项所述的制备方法得到的含有碳化二亚胺和/或脲酮亚胺基团的浅色改性异氰酸酯混合物, 其 NCO 含量为 20-32wt%, 优选 28-30wt%, 粘度为 10-200cp, 优选 20-60cp, 色数在 20-40APHA。