



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101516948 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 15

(21) 申请号 200780035409. 5

(22) 申请日 2007. 05. 07

(30) 优先权数据

11/534, 968 2006. 09. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/068384 2007. 05. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/039571 EN 2008. 04. 03

(73) 专利权人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

(72) 发明人 保罗·L·文吉斯 约翰·Y·李

朱迪特·奥加德

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 丁文蕴

(56) 对比文件

WO 2006104528 A1, 2006. 10. 05, 说明书实施例.

CN 1352664 A, 2002. 06. 05, 说明书实施例.

US 4789691 A, 1988. 12. 06, 说明书第 3 列第 50 行至第 4 列第 15 行, 实施例 8-10.

EP 0288067 A1, 1988. 10. 26, 说明书第 3 页第 34 行至第 4 页第 56 行, 第 5 页第 55 行至第 6 页第 27 行, 第 7 页第 17 行至第 8 页第 55 行, 实施例 12-17, 19, 22, 表 1、权利要求 1, 5, 7.

WO 02102869 A1, 2002. 12. 27, 说明书第 15 页实施例 2, 第 12 页第 1-4 行.

WO 02102869 A1, 2002. 12. 27, 说明书第 15 页实施例 2, 第 12 页第 1-4 行.

US 4798862 A, 1989. 01. 17, 说明书第 5 栏第 49-58 行, 12 栏第 36-56 行, 表IV实施例 10.

US 4798862 A, 1989. 01. 17, 说明书第 5 栏第 49-58 行, 12 栏第 36-56 行, 表IV实施例 10.

审查员 陈洁

(51) Int. Cl.

C08G 18/12 (2006. 01)

C08G 18/32 (2006. 01)

C08G 18/50 (2006. 01)

C08G 18/76 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

二胺增链剂组合物

(57) 摘要

本发明提供多种增链剂组合物。这些组合物包括 (i) 芳族伯二胺, 以及 (ii) 选自由下列组成的组中的组分: (a) 脂肪族仲二胺; (b) 脂肪族伯二胺; (c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺; (d) 二亚胺; 以及 (e). (a) 到 (d) 中任意两种或更多的组合。当 (ii) 是 (a) 时, (a) 具有氨基烃基基团, 其中, 该氨基烃基基团的烃基基团是仲烃基或叔烃基; 当 (ii) 是 (d) 时, (d) 是芳族二亚胺, 每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。还提供了用于生产聚氨酯、聚脲和聚脲基氨酯的方法。

CN 101516948 B

1. 增链剂组合物,其包括

(i) 芳族伯二胺,和

(ii) 选自由下列物质组成的组中的组分:

(c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺,所述脂肪族伯二胺具有四个到十个碳原子,并且脂肪族伯二胺的烃基部分是环状或直链;

(d) 二亚胺;和

(e) (c) 和 (d) 的组合,

附带条件是当 (ii) 为 (d) 时, (d) 是芳族二亚胺,每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。

2. 如权利要求 1 中所述的组合物,其中, (i) 是 2,4- 二乙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺和 4,6- 二乙基 -2- 甲基 -1,3- 苯二胺的混合物。

3. 如权利要求 1 中所述的组合物,其中, (ii) 是脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺,并且其中所述脂肪族仲二胺是 N, N' - 二 (3,3- 二甲基 -2- 丁基) -1,6- 二氨基己烷。

4. 如权利要求 1 中所述的组合物,其中, (ii) 是芳族二亚胺,其

或者为环上有两个亚氨基基团的一个苯环的形式,其中邻接亚氨基基团的每个位置具有烃基基团;

或者为通过亚烷基桥连接、并在每个环上具有一个亚氨基基团的两个苯环的形式,其中邻接亚氨基基团的每个位置均具有烃基基团。

5. 用于生产聚合物的方法,该方法包括将 (A) 至少一种芳族多异氰酸酯, (B) 至少一种多元醇和 / 或至少一种聚醚胺,以及 (C) 包括下列物质的增链剂混合在一起:

(i) 芳族伯二胺,和

(ii) 选自由下列物质组成的组中的组分:

(c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺,所述脂肪族伯二胺具有四个到十个碳原子,并且脂肪族伯二胺的烃基部分是环状或直链;

(d) 二亚胺;和

(e) (c) 和 (d) 的组合,

附带条件是当 (ii) 为 (d) 时, (d) 是芳族二亚胺,每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。

6. 如权利要求 5 中所述的方法,其中, (i) 是 2,4- 二乙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺和 4,6- 二乙基 -2- 甲基 -1,3- 苯二胺的混合物。

7. 如权利要求 5 中所述的方法,其中 (ii) 是脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺,并且其中所述脂肪族仲二胺是 N, N' - 二 (3,3- 二甲基 -2- 丁基) -1,6- 二氨基己烷。

8. 如权利要求 5 中所述的方法,其中在该方法期间形成准预聚物,或者在该方法期间形成预聚物。

9. 一种聚合物,其由包括 (A) 至少一种芳族多异氰酸酯, (B) 至少一种多元醇和 / 或至少一种聚醚胺,和 (C) 增链剂的成分形成,其中该增链剂包括下列物质:

(i) 芳族伯二胺,和

(ii) 选自由下列物质组成的组中的其他组分:

(c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺,所述脂肪族伯二胺具有四个到十个碳原子,并且脂

肪族伯二胺的烃基部分是环状或直链；

(d) 二亚胺；和

(e) (c) 和 (d) 的组合，

附带条件是当 (ii) 为 (d) 时，(d) 是芳族二亚胺，每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。

10. 如权利要求 9 中所述的聚合物，其中 (i) 是 2,4- 二乙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺和 4,6- 二乙基 -2- 甲基 -1,3- 苯二胺的混合物。

11. 如权利要求 9 中所述的聚合物，其中 (ii) 是脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺，并且其中所述脂肪族仲二胺是 N, N' - 二 (3,3- 二甲基 -2- 丁基) -1,6- 二氨基己烷。

## 二胺增链剂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及利用芳族二胺形成聚氨酯、聚脲和聚脲基氨酯。

### 背景技术

[0002] 有许多多官能化合物,包括二醇和芳族二胺,已表明在聚氨酯、聚脲和聚氨酯-脲聚合物的制备中作为增链剂和/或作为环氧树脂用固化剂是有用的。这些化合物不具有足以使其普遍适用的反应活性,并且许多这些化合物无法为利用它们制造的产品提供令人满意的性能。因而,仍然有必要寻求能够充当增链剂或固化剂的化合物。美国专利第 4,806,616 号教导了在制备聚氨酯和聚脲时,应用某些 N, N' - 二烷基苯二胺作为增链剂。就此而论,另参见例如 U. S. 4,528,363,其教导了仲脂肪二胺用作树脂粘合剂的一部分,以及 U. S. 6,218,480 B1,其公开了芳族二胺用作聚氨酯用固化剂。仲芳族二胺也已经被用作橡胶抗降解剂;参见 U. S. 4,900,868。

[0003] 对固化速率较慢的增链剂的需要正在增加,因此如果芳族二胺展现出比目前可得到的增链剂更慢的固化速率将是更有利的。

### 发明内容

[0004] 本发明部分地提供增链剂,其为芳族伯二胺和一种或多种其它组分的混合物。当这些混合物被包括在用于聚氨酯、聚脲以及聚脲基氨酯的配方中时,它们以希望的固化速率生产这样的聚合物,并具有希望的物理特性。

[0005] 本发明的一个实施方案提供一种增链剂组合物。该组合物包括 (i) 芳族伯二胺和 (ii) 另一种组分,该组分选自以下物质组成的组中:

[0006] (a) 脂肪族仲二胺;

[0007] (b) 脂肪族伯二胺;

[0008] (c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺;

[0009] (d) 二亚胺;和

[0010] (e) (a) 到 (d) 的任意两种或更多的组合。

[0011] 当 (ii) 是 (a) 时,(a) 具有氨基烷基基团,其中,该氨基烷基基团的烷基基团是仲烷基或叔烷基。当 (ii) 是 (d) 时,(d) 是芳族二亚胺,每个亚氨基的亚烷基基团具有至少两个碳原子。

[0012] 本发明的另一个实施方案是用于生产聚氨酯、聚脲或聚脲基氨酯聚合物的方法。该方法包括将 (A) 至少一种芳族多异氰酸酯,(B) 至少一种多元醇和/或至少一种聚醚胺,以及 (C) 包括 (i) 芳族伯二胺和 (ii) 另一种组分混合在一起,该组分选自以下物质组成的组中:

[0013] (a) 脂肪族仲二胺;

[0014] (b) 脂肪族伯二胺;

[0015] (c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺;

[0016] (d) 二亚胺 ;和

[0017] (e) (a) 到 (d) 的任意两种或更多的组合。

[0018] 当 (ii) 是 (a) 时, (a) 具有氨基烃基基团, 其中, 该氨基烃基基团的烃基基团是仲烃基或叔烃基。当 (ii) 是 (d) 时, (d) 是芳族二亚胺, 每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。

[0019] 本发明还有另一个实施方案是聚氨酯、聚脲或聚脲基氨酯聚合物, 该聚合物由包括下列物质的成分形成: (A) 至少一种芳族异氰酸酯, (B) 至少一种多元醇和 / 或至少一种聚醚胺, 以及 (C) 包括 (i) 芳族伯二胺和 (ii) 另一种组分混合在一起, 该组分选自以下物质组成的组中:

[0020] (a) 脂肪族仲二胺;

[0021] (b) 脂肪族伯二胺;

[0022] (c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺;

[0023] (d) 二亚胺 ;和

[0024] (e) (a) 到 (d) 的任意两种或更多的组合。

[0025] 当 (ii) 是 (a) 时, (a) 具有氨基烃基基团, 其中, 该氨基烃基基团的烃基基团是仲烃基或叔烃基。当 (ii) 是 (d) 时, (d) 是芳族二亚胺, 每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。

[0026] 由随后的描述以及所附的权利要求书, 本发明的这些和其它实施方案以及特征将更明显。

[0027] 发明的进一步详述

[0028] 本发明的增链剂组合物

[0029] 本发明的增链剂组合物由芳族伯二胺和一种或多种其它组分组成, 该组分选自 (a) 具有氨基烃基基团的脂肪族仲二胺, 其中, 该氨基烃基基团的烃基基团是仲烃基或叔烃基; (b) 脂肪族伯二胺; (c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺; 和 (d) 二亚胺, 其中当所述二亚胺是芳族二亚胺时, 每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。与芳族伯二胺一起使用的优选的组分是脂肪族仲二胺。该组分可以按各种比例存在于增链剂组合物中; 优选的比率随来自 (ii) 的组分类型而改变。

[0030] I. 组分 (i)

[0031] 芳族伯二胺是本发明的增链剂组合物的组分 (i)。

[0032] 可用于本发明的一类芳族伯二胺是这样的芳族伯二胺, 其中邻接每个氨基的至少一个位置具有作为取代基的氢原子, 并且芳族伯二胺是环上有两个氨基基团的一个苯环的形式, 或者通过亚烷基桥连接、并在每个环上有一个氨基基团的两个苯环的形式。苯环可以有 (但不是必须有) 一个或多个烃基基团在苯环上。当在苯环上存在烃基基团时, 烃基基团可以相同或不同。当两个氨基基团都在一个苯环上时, 氨基基团可以处于环上相对于彼此的任意位置; 优选氨基基团相对于彼此间位或对位。当氨基基团在通过亚烷基桥连接的两个苯环上时, 它们可以处于环上的任意位置; 优选每个氨基基团是相对于亚烷基桥的间位或对位。双环二胺的亚烷基桥具有从一个到六个碳原子; 优选亚烷基桥具有从一个到三个碳原子。更优选亚烷基桥具有一个或两个碳原子; 非常优选的是具有一个碳原子的亚烷基桥。当在苯环上存在烃基基团时, 烃基基团如上所述用于芳族二亚胺的。当在苯环上存

在一个或更多烃基基团时,该烃基基团可以具有从一个到二十个碳原子;优选烃基基团具有从一个到六个碳原子。

[0033] 在一个苯环上具有两个氨基的这类适宜的芳族伯二胺包括但不限于 1,2- 苯二胺、1,3- 苯二胺、1,4- 苯二胺、4- 乙基 -1,2- 苯二胺、2- 异丙基 -1,3- 苯二胺、4- 叔丁基 -1,3- 苯二胺、2- 戊基 -1,4- 苯二胺、4,5- 二己基 -1,2- 苯二胺、4- 甲基 -5- 庚基 -1,3- 苯二胺、4,6- 二 - 正丙基 -1,3- 苯二胺、2,5- 二辛基 -1,4- 苯二胺、2,3- 二乙基 -1,4- 苯二胺和 4,5,6- 三己基 -1,3- 苯二胺。

[0034] 适宜的这类芳族伯二胺(其中在两个苯环的每一个上有一个氨基基团)的例子包括 2,2' - 亚甲基双(苯胺)、2,3' - 亚甲基双(苯胺)、2,4' - 亚甲基双(苯胺)、3,3' - 亚甲基双(苯胺)、3,4' - 亚甲基双(苯胺)、4,4' - 亚甲基双(苯胺)、4,4' -(1,2- 乙二基)双(苯胺)、3,4' -(1,3- 丙二基)双(苯胺)、2,2' - 亚甲基双(5- 叔丁基苯胺)、3,3' - 亚甲基双(2- 甲基苯胺)、3,3' - 亚甲基双(5- 戊基苯胺)、3,3' - 亚甲基双(6- 异丙基苯胺)、4,4' - 亚甲基双(2- 甲基苯胺)、4,4' - 亚甲基双(3- 仲丁基苯胺)、4,4' -(1,2- 乙二基)双(2- 甲基苯胺)、3,3' - 亚甲基双(2,4- 二戊基苯胺)、3,3' - 亚甲基双(5,6- 二异丙基苯胺)、4,4' - 亚甲基双(2,3- 二仲丁基苯胺)、4,4' - 亚甲基双(3,5- 二叔丁基苯胺)等。

[0035] 可用于本发明的另一类芳族伯二胺(优选的芳族伯二胺类型)是这样一种芳族伯二胺,其中邻接(直接地相邻)氨基基团的每个位置均具有烃基基团,并且芳族伯二胺或者是环上有两个氨基基团的一个苯环的形式,其中氨基基团相互彼此间位或对位;该芳族伯二胺或者是通过亚烷基桥连接并在每个环上有一个氨基基团的两个苯环的形式。苯环上的烃基基团(与氨基基团邻接)通常具有最多 20 个碳原子,并且该烃基基团可以相同或不同。双环伯二胺的亚烷基桥具有从一个到六个碳原子;优选亚烷基桥具有从一个到三个碳原子。更优选亚烷基桥具有一个或两个碳原子;特别优选亚烷基桥是亚甲基。在苯环上的特别优选的烃基基团是甲基、乙基、异丙基、丁基以及这些基团中两种或更多的混合物。这里,丁基包括正丁基、仲丁基和叔丁基。

[0036] 更优选在一个苯环上具有两个氨基基团的芳族伯二胺,具有相对于彼此间位的氨基基团。非常优选的烃基基团是甲基、乙基、异丙基、丁基及其混合物,其中丁基优选包括正丁基、仲丁基和叔丁基。特别优选的是这样的芳族伯二胺,其中,在两个间位氨基基团之间的烃基基团是甲基,同时剩余两个烃基基团是乙基的芳族伯二胺;以及其中在两个间位氨基基团之间的烃基基团是乙基同时剩余两个烃基基团的一个是甲基并且另一个是乙基的芳族伯二胺,及其混合物。更优选的芳族伯二胺还是那些,其中两个苯环的每一个上有一个氨基基团,经亚烷基桥连接两个苯环,并且两个氨基基团相对于亚烷基桥为对位。特别优选的这类芳族伯二胺是邻接氨基基团的每个烃基基团是乙基并且亚烷基桥是亚甲基的化合物。

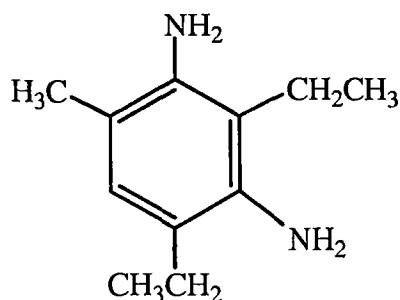
[0037] 优选的芳族伯二胺是这样一种芳族伯二胺,其中邻接氨基基团的每个位置均具有烃基基团,并且芳族伯二胺是环上有两个氨基基团的一个苯环的形式,其中氨基基团相对于彼此是间位或对位,并且其中芳族伯二胺具有相对于彼此间位的氨基基团,和/或邻位烃基基团是甲基、乙基、异丙基、丁基或其混合物。

[0038] 更优选的芳族伯二胺的例子包括 3,6- 二正丁基 -1,2- 苯二胺、2,4,6- 三乙基 -1,

3- 苯二胺、2,4- 二乙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺、4,6- 二乙基 -2- 甲基 -1,3- 苯二胺、2,4- 二异丙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺、2- 甲基 -4,6- 二仲丁基 -1,3- 苯二胺、2- 乙基 -4- 异丙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺、2,3,5- 三正丙基 -1,4- 苯二胺、2,3- 二乙基 -5- 仲丁基 -1,4- 苯二胺、3,4- 二甲基 -5,6- 二庚基 -1,2- 苯二胺、2,4,5,6- 四正丙基 -1,3- 苯二胺、2,3,5,6- 四乙基 -1,4- 苯二胺、2,2' - 亚甲基双 (6- 正丙基苯胺)、2,2' - 亚甲基双 (3,6- 二正丙基苯胺)、3,3' - 亚甲基双 (2,6- 二正丁基苯胺)、4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺)、4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二异丙基苯胺)、4,4' - 亚甲基双 (2- 异丙基 -6- 甲基苯胺)、4,4' - (1,2- 乙二基) 双 (2,6- 二乙基苯胺)、4,4' - (1,2- 乙二基) 双 (2,6- 二异丙基苯胺)、2,2' - 亚甲基双 (3,4,6- 三戊基苯胺)、3,3' - 亚甲基双 (2,5,6- 三己基苯胺)、4,4' - 亚甲基双 (2,3,6- 三甲基苯胺)、4,4' - 亚甲基双 (2,3,4,6- 四甲基苯胺) 等。在这些更优选类型的芳族伯二胺中,特别优选的是 4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺)、4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二异丙基苯胺)、以及 2,4- 二乙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺和 4,6- 二乙基 -2- 甲基 -1,3- 苯二胺 (DETDA, Ethacure® 100)。的混合物。

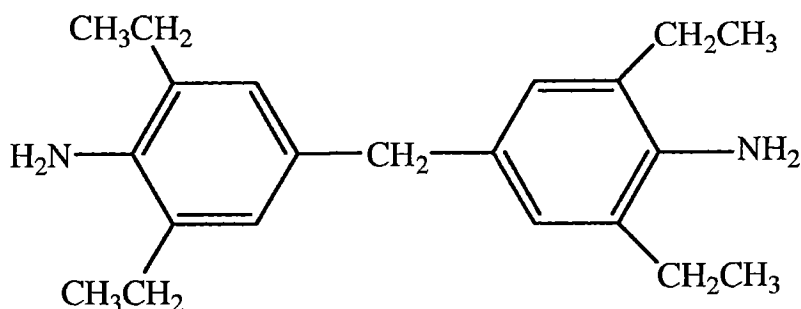
[0039] 所属领域技术人员将认识到有几种方式来命名用于本发明的芳族伯二胺。例如,结构

[0040]



[0041] 代表本发明中特别优选的芳族伯二胺,可以被称为 2,4-二乙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺 (benzenediamine)、2,4- 二乙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺 (phenylenediamine)、3,5- 二乙基 -2,4- 二氨基甲苯或 3,5- 二乙基 - 甲苯 -2,4- 二胺。类似地,结构

[0042]



[0043] 代表本发明中另一个特别优选的芳族伯二胺,可以被称为 4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺) (diethylbenzeneamine)、4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺) (diethylaniline) 或 3,3' ,5,5' - 四乙基 -4,4' - 二氨基二苯基甲烷。

[0044] II. 组分 (ii)

[0045] 组分 (ii) 选自 (a) 脂肪族仲二胺 ;(b) 脂肪族伯二胺 ;(c) 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺 ;(d) 二亚胺 ;以及 (e) (a) 到 (d) 中任意两种或更多的组合。当 (ii) 是 (a) 时,(a)

具有氨基烃基基团,其中,该氨基烃基基团的烃基基团是仲烃基或叔烃基。当(ii)是(d)时,(d)是芳族二亚胺,每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。因而不同组合的亚组分(a)~(d)的混合物在本发明的范围内。

[0046] 亚组分(a)

[0047] 具有氨基烃基基团的脂肪族仲二胺是组分(ii)的亚组分(a),其中,该氨基烃基基团的烃基基团是仲烃基或叔烃基。脂肪族仲二胺的氨基的烃基基团可以是环状或枝状的。优选氨基的烃基基团是具有从三个到十二个碳原子的枝链烷基基团。适宜的氨基的烃基基团的例子包括异丙基、仲丁基、叔丁基、3,3-二甲基-2-丁基、3-戊基、环戊基、4-己基、甲基环己基、环辛基、5-壬基等。

[0048] 脂肪族仲二胺是烃基仲二胺,其中该二胺的烃基部分是脂肪族的,“烃基部分”指连接两个氨基基团的部分。该脂肪族二胺的烃基部分可以是环状、枝状或直链。优选环状和直链作为该脂肪族仲二胺的烃基部分。当该二胺的烃基部分是环状时,该环状部分可以是单环、稠环、双环或三环体系(三环体系可以包含稠环和/或双环)。氨基基团可以直接连接在环上,或者一个或两个氨基基团可以连接在作为环的取代基的基团上;优选至少一个氨基基团连接到环上。优选脂肪族仲二胺具有十二个到四十个碳原子;更优选脂肪族仲二胺具有十五个到二十五个碳原子。在增链剂组合物中芳族伯二胺与脂肪族仲二胺的相对比例基于当量基准优选为0.5:1到1:0.5;更优选该相对比例基于当量基准为0.75:1到1:0.75。基于重量,在增链剂组合物中芳族伯二胺与脂肪族仲二胺的相对比例优选为0.25:1到5:1;更优选该相对比例基于重量为0.5:1到3:1。

[0049] 当组分(ii)是具有氨基烃基基团的脂肪族仲二胺时,其中,该氨基烃基基团的烃基基团是仲烃基或叔烃基,其中该脂肪族仲二胺的烃基部分是直链,优选的增链剂组合物基于重量具有0.25:1到5:1的(i)比(ii)的相对比例。

[0050] 可用于本发明的脂肪族仲二胺包括但不限于N,N'-二异丙基亚乙基二胺、N,N'-二仲丁基-1,2-二氨基丙烷、N,N'-二(1-环丙基乙基)-1,5-二氨基戊烷、N,N'-二(3,3-二甲基-2-丁基)-1,5-二氨基-2-甲基戊烷、N,N'-二仲丁基-1,6-二氨基己烷、N,N'-二(3-戊基)-2,5-二甲基-2,5-己二胺、N,N'-二(4-己基)-1,2-二氨基环己烷、N,N'-二环己基-1,3-二氨基环己烷、N,N'-二(1-环丁基乙基)-1,4-二氨基环己烷、N,N'-二(2,4-二甲基-3-戊基)-1,3-环己烷双(甲胺)、N,N'-二异丙基-1,7-二氨基庚烷、N,N'-二仲丁基-1,8-二氨基辛烷、N,N'-二(2-戊基)-1,10-二氨基癸烷、N,N'-二(3-己基)-1,12-二氨基十二烷、N,N'-二(3-甲基-2-环己烯基)-1,2-二氨基丙烷、N,N'-二(2,5-二甲基环戊基)-1,4-二氨基丁烷、N,N'-二(异丙基)-1,5-二氨基戊烷、N,N'-二(薄荷基)-2,5-二甲基-2,5-己二胺、N,N'-二(5-壬基)-异佛尔酮二胺以及N,N'-二(3,3-二甲基-2-丁基)-3(4),8(9)-双(氨基甲基)-三环辛烷[5.2.1.0(2,6)]癸烷(也称为N,N'-二(3,3-二甲基-2-丁基)-TCD二胺)。优选的脂肪族仲二胺包括N,N'-二(3,3-二甲基-2-丁基)-1,6-二氨基己烷、N,N'-二-2-(4-甲基戊基)-异佛尔酮二胺以及N,N'-二(3,3-二甲基-2-丁基)-TCD二胺。

[0051] 亚组分(b)

[0052] 脂肪族伯二胺是组分(ii)的亚组分(b),并且用于本发明的脂肪族伯二胺是烃基伯二胺,其中在该二胺的烃基部分是脂肪族。脂肪族二胺的烃基部分可以是环状、枝状

或直链。优选脂肪族伯二胺具有两个到二十个碳原子；更优选该脂肪族伯二胺具有四个到十二个碳原子。特别优选的脂肪族二胺具有环状或直链的烃基部分并具有四个到十个碳原子。

[0053] 适宜的脂肪族伯二胺包括但不限于乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,6-二氨基己烷、2,5-二甲基-2,5-己二胺、1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-环己烷二胺、4,6-二乙基-2-甲基-1,3-环己烷二胺、1,3-环己烷双(甲胺)、1,4-环己烷双(甲胺)、异氟尔酮二胺、双(对氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、1,8-二氨基-对薄荷烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷以及 3(4),8(9)-双-(氨基甲基)-三环[5.2.1.0(2.6)]癸烷(TCD二胺；也被称为八氢-4,7-亚甲基茛-1(2),5(6)-二甲基胺或八氢-4,7-亚甲基-1H-茛二甲胺)。优选的脂肪族伯二胺包括异氟尔酮二胺和 TCD 二胺。

[0054] 亚组分(c)

[0055] 脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺是(ii)的亚组分(c)。脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺相对于彼此可以按任意适宜的比例,并且它们组合的总量可以按相对(i)的芳族伯二胺的任意相对比例。优选脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺组合的总量相对于(i)的芳族伯二胺的比例在 0.5 : 1 到 1 : 0.5 的范围内。

[0056] 用于亚组分(c)的适宜的脂肪族伯二胺和为此的优选项如同上述关于亚组分(b)的那样。类似地,当亚组分(c)的脂肪族仲二胺具有氨基仲烃基基团或氨基叔烃基基团时,适宜的脂肪族仲二胺和为此的优选项如同上述关于亚组分(a)的那样。当亚组分(c)的脂肪族仲二胺是其中氨基烃基基团是氨基伯烃基基团的脂肪族仲二胺时,脂肪族二胺的烃基部分可以是枝状,或者优选直链或环状。脂肪族仲二胺的氨基的烃基基团可以是环状、枝状或直链。优选氨基的烃基基团是具有从三个到十二个碳原子的直链或者更优选枝链烷基基团。适宜的氨基的烃基基团的例子包括乙基、丙基、正丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、十二烷基等。优选的具有氨基伯烃基基团的脂肪族仲二胺具有环状或者直链烃基部分,并具有十二个到二十五个碳原子。

[0057] 可用于本发明的具有伯氨基烃基基团的脂肪族仲二胺的例子是 N,N'-双十二烷基亚乙基二胺、N,N'-二癸基-1,3-二氨基丙烷、N,N'-二壬基-1,5-二氨基戊烷、N,N'-二庚基-1,5-二氨基-2-甲基戊烷、N,N'-二正丁基-1,6-二氨基己烷、N,N'-二正丙基-2,5-二甲基-2,5-己二胺、N,N'-二己基-1,2-二氨基环己烷、N,N'-二癸基-1,3-二氨基环己烷、N,N'-二正丁基-1,4-二氨基环己烷、N,N'-二戊基-1,3-环己烷双(甲胺)、N,N'-二壬基-1,4-环己烷双(甲胺)、N,N'-二正丙基-1,7-二氨基庚烷、N,N'-二正丁基-1,8-二氨基辛烷、N,N'-二戊基-1,10-二氨基癸烷、N,N'-二己基-1,12-二氨基十二烷、N,N'-二(十一烷基)-1,2-二氨基环己烷、N,N'-二己基异佛尔酮二胺、N,N'-二辛基-异佛尔酮二胺、N,N'-二戊基-TCD二胺等。

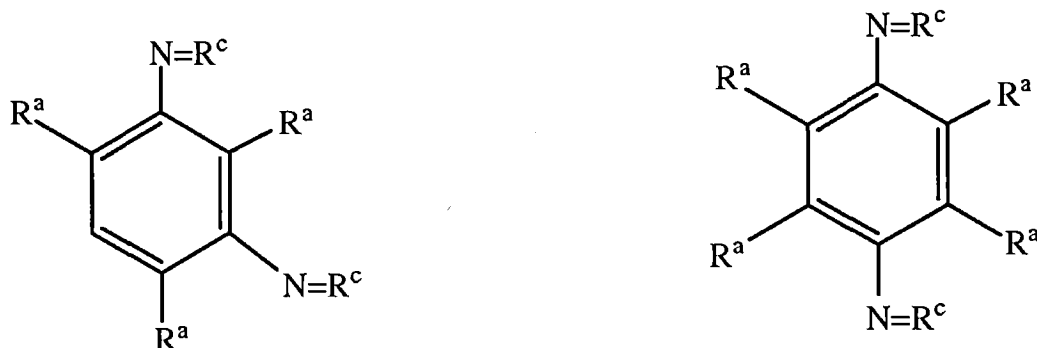
[0058] 亚组分(d)

[0059] 二亚胺(也被称为二酮亚胺(diketimines))是组分(ii)的亚组分(d)。在提交于 2006 年 3 月 27 日共同拥有的共同待决的美国专利申请第 11/390,777 号和提交于 2005

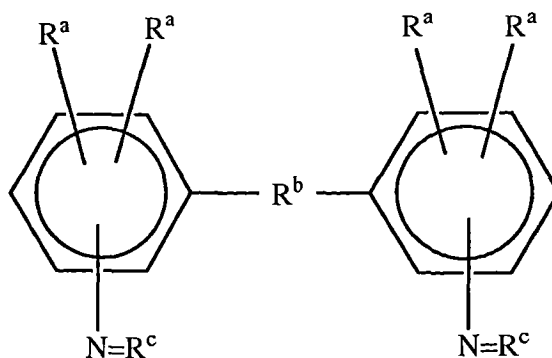
年 12 月 30 日的 PCT 申请第 PCT/US2005/47696 号提供了用于由伯二胺形成二亚胺的方法。用于制造二亚胺的方法的其它公开包括 W097/01529 和美国专利第 4,855,500 号以及美国专利第 4,536,518 号。

[0060] 适用于本发明的芳族二亚胺可以通过该结构表示：

[0061]



[0062]



[0063] 在此每个  $R^a$  可以相同或不同, 并且每个  $R^a$  是烃基基团,  $R^b$  是亚烷基桥, 以及每个  $R^c$  是具有至少两个碳原子的亚烃基基团。

[0064] 可用于本发明的芳族二亚胺是其中亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子的芳族二亚胺。可用于本发明的一类芳族二亚胺或者是在环上有两个亚氨基基团的一个苯环的形式, 其中邻接亚氨基基团 ( $-N = R$ ) 的每个位置均具有烃基基团, 或者是通过亚烷基桥连接并在每个环上有一个亚氨基基团的两个苯环的形式, 其中邻接亚氨基基团 ( $-N = R$ ) 的每个位置均具有烃基基团。可用于本发明的另一类芳族二亚胺是这样一种芳族二亚胺, 其中邻接每个亚氨基的至少一个位置具有氢原子作为取代基, 并且芳族二亚胺或者是环上有两个亚氨基基团的一个苯环的形式, 或者是通过亚烷基桥连接并在每个环上有一个亚氨基基团的两个苯环的形式。

[0065] 在苯环上的烃基基团可以相同或不同。在芳环上适宜的烃基基团的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、环戊基、己基、甲基环己基、庚基、辛基、环辛基、壬基、癸基、十二烷基、苯基、苄基等。当芳族二亚胺为通过亚烷基桥连接、并在每个环上有一个亚氨基基团、并且该亚氨基基团邻接 (邻位) 亚烷基桥的两个苯环的形式时, 该亚烷基桥被认为是邻接亚氨基基团的烃基基团。在芳族二亚胺的苯环上优选的烃基基团 (邻接亚氨基基团) 是具有从一个到六个碳原子的直链或枝链烷基基团; 特别优选的烃基基团是甲基、乙基、异丙基、丁基以及这些基团中两种或更多的混合物。这里, 对于丁基优选包括正丁基、仲丁基和叔丁基。二环二亚胺的亚烷基桥具有从一个到六个碳原子; 优选

该桥具有从一个到三个碳原子。更优选亚烷基桥具有一个或两个碳原子；非常优选的是具有一个碳原子的亚烷基桥，即亚甲基。

[0066] 芳族二亚胺的该亚氨基基团的亚烃基基团通常具有从两个到二十个碳原子；该亚烃基基团可以是脂肪族（直链、枝状或环状）或芳族。优选该亚氨基的亚烃基基团是具有从三个到六个碳原子的直链或枝链亚烷基基团。适宜的亚氨基的亚烃基基团的例子包括亚乙基、亚丙基、异亚丙基、1-环丙基亚乙基、正亚丁基、仲亚丁基、环亚丁基、2-乙基亚丁基、3,3-二甲基-2-亚丁基、3-亚戊基、3-戊烯-2-亚基(3-penten-2-ylidene)、亚环戊基、2,5-二甲基亚环戊基、2-亚环戊烯基、亚己基、甲基亚环己基、亚薄荷基、亚紫罗兰基(ionylidene)、2,6-二甲基-2,5-庚二烯-4-亚基(phorylidene)、3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-亚基(isophorylidene)、亚庚基、2,6-二甲基-3-亚庚基、亚环辛基、5-亚壬基、亚癸基、10-亚十一烷基、苯亚甲基、2,4-二甲基苯亚甲基、2-苯亚乙基、1-苯亚戊基、1-亚萘基、2-亚萘基、1-萘基亚乙基等。

[0067] 优选的在一个苯环上有两个亚氨基基团的芳族二亚胺具有相对于彼此间位的亚氨基基团。在这些优选的二亚胺中，该亚氨基的亚烃基基团优选是具有从三个到六个碳原子的直链或枝链亚烷基基团。特别优选的是其中在两个间位亚氨基基团之间的烃基基团是甲基、而剩余的两个烃基基团是乙基的芳族二亚胺，以及其中在两个间位亚氨基基团之间的烃基基团是乙基、而剩余两个烃基基团一个是甲基另一个是乙基，及其混合物。

[0068] 优选的芳族二亚胺（其中在两个苯环中的每一个上有一个亚氨基基团，两个苯环经亚烷基桥连接）具有相对于亚烷基桥对位的两个亚氨基基团。特别优选的这类芳族二亚胺是其中邻接亚氨基基团的每个烃基基团是乙基并且亚烷基桥是亚甲基的化合物；当亚氨基的亚烃基基团是异亚丙基或仲亚丁基时这是特别优选的。

[0069] 适用于本发明的在一个苯环上有两个亚氨基基团的二亚胺包括但不限于N,N'-二亚异丙基-2,4,6-三乙基-1,3-苯二胺、N,N'-二仲亚丁基-2,4,6-三乙基-1,3-苯二胺、N,N'-二(2-亚戊基)-(2,4,6-三乙基-1,3-苯二胺)、N,N'-二亚异丙基-(2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二仲亚丁基-(2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二亚异丙基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二仲亚丁基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二亚环丁基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二亚环戊基-(2,4-二异丙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二亚异丙基-(2-甲基-4,6-二仲丁基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(1-环丙基亚乙基)-(2-甲基-4,6-二仲丁基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(3,3-二甲基-2-亚丁基)-(2-乙基-4-异丙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(2-亚丁烯基)-2,4,5,6-四正丙基-1,3-苯二胺、N,N'-二仲亚丁基-2,3,5,6-四乙基-1,4-苯二胺和N,N'-二(2-苯亚乙基)-2,3,5,6-四乙基-1,4-苯二胺。

[0070] 适用于本发明的在两个苯环的每一个苯环上有一个亚氨基基团的芳族二亚胺的例子包括但不限于N,N'-二亚异丙基-2,2'-亚甲基双(6-正丙基苯胺)、N,N'-二仲亚丁基-2,2'-亚甲基双(6-正丙基苯胺)、N,N'-二仲亚丁基-2,2'-亚甲基双(3,6-二正丙基苯胺)、N,N'-二(1-环丁基亚乙基)-2,2'-亚甲基双(5,6-二己基苯胺)、N,N'-二亚异丙基-3,3'-亚甲基双(2,6-二正丁基苯胺)、N,N'-二(2,4-二甲基-3-亚戊基)-3,3'-亚甲基双(2,6-二正丁基苯胺)、N,N'-二亚异丙基-4,4'-亚甲基双(2,

6-二乙基苯胺)、N,N'-二仲亚丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)、N,N'-二(苯亚甲基)-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)、N,N'-二(2-亚庚基)-4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯胺)、N,N'-二亚环丁基-4,4'-亚甲基双(2-异丙基-6-甲基苯胺)、N,N'-二(3-甲基-2-亚环己烯基)-4,4'-亚甲基双(2-甲基-6-叔丁基苯胺)、N,N'-二仲亚丁基-4,4'-(1,2-乙二基)双(2,6-二乙基苯胺)、N,N'-二(1-环戊基亚乙基)-4,4'-(1,2-乙二基)双(2,6-二乙基苯胺)、N,N'-二(1-苯基-2-亚丁基)-4,4'-(1,2-乙二基)双(2,6-二异丙基苯胺)、N,N'-二(2-苯基亚乙基)-2,2'-亚甲基双(3,4,6-三戊基苯胺)、N,N'-二(4-亚庚基)-3,3'-亚甲基双(2,5,6-三己基苯胺)、N,N'-二亚环己基-4,4'-亚甲基双(2,3,6-三甲基苯胺)、N,N'-二(1-环丁基亚乙基)-4,4'-亚甲基双(2,3,4,6-四甲基苯胺)等。

[0071] 可用于本发明的其它芳族二亚胺包括但不限于N,N'-二亚异丙基-1,2-苯二胺、N,N'-二仲亚丁基-1,3-苯二胺、N,N'-二(3-亚己基)-1,4-苯二胺、N,N'-二亚环戊基-4-乙基-1,2-苯二胺、N,N'-二仲亚丁基-(4-叔丁基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(1-环丙基亚乙基)-2-戊基-1,4-苯二胺、N,N'-二(亚十一烷基)-(4-甲基-5-庚基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(2-亚环戊烯基)-4,6-二正丙基-1,3-苯二胺、N,N'-二仲亚丁基-2,3-二乙基-1,4-苯二胺、N,N'-二(2-亚丁烯基)-4,5,6-三己基-1,3-苯二胺、N,N'-二(2,5-二甲基亚环戊基)-2,2'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二亚薄荷基-2,3'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二亚异丙基-2,4'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二仲亚丁基-3,3'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二(3-甲基-2-环亚己烯基)-3,4'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二(3,3-二甲基-2-亚丁基)-4,4'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二(3-亚戊基)-4,4'-(1,2-乙二基)双苯胺、N,N'-二(亚十一烷基)-3,4'-(1,3-丙二基)双(苯胺)、N,N'-二(2,4-二甲基-3-亚戊基)-2,2'-亚甲基双(5-叔丁基苯胺)、N,N'-二(2,6-二甲基-2,5-庚二烯-4-亚基)-3,3'-亚甲基双(5-戊基苯胺)、N,N'-二(3-甲基亚丁基)-3,3'-亚甲基双(6-异丙基苯胺)、N,N'-二(2-亚庚基)-4,4'-亚甲基双(2-甲基苯胺)、N,N'-二亚薄荷基-4,4'-亚甲基双(3-仲丁基苯胺)、N,N'-二(1-环己基亚乙基)-4,4'-(1,2-乙二基)双(2-甲基苯胺)以及N,N'-二(1-戊烯-3-亚基(1-penten-3-ylidene))-4,4'-亚甲基双(2,3-二仲丁基苯胺)。

[0072] 脂肪族二亚胺也是该固化剂混合物的亚组分(d)的一部分。脂肪族二亚胺的烃基部分可以是环状、枝状或直链烃基基团,其中“烃基部分”指连接两个亚氨基基团的部分。优选脂肪族二亚胺具有六个到四十个碳原子;更优选该脂肪族二亚胺具有十个到三十个碳原子。脂肪族二亚胺的亚氨基基团的亚烃基基团通常具有从一个到二十个碳原子;该亚烃基基团可以是直链、枝状或环状。优选该亚氨基的亚烃基基团是具有从三个到六个碳原子的直链或枝链亚烷基基团。适宜的亚氨基的亚烃基基团的例子包括亚乙基、亚丙基、异亚丙基、1-环丙基亚乙基、正亚丁基、仲亚丁基、环亚丁基、2-乙基亚丁基、3,3-二甲基-2-亚丁基、3-亚戊基、3-戊烯-2-亚基、亚环戊基、2,5-二甲基亚环戊基、2-亚环戊烯基、亚己基、甲基亚环己基、亚薄荷基、亚紫罗兰基(ionylidene)、2,6-二甲基-2,5-庚二烯-4-亚基(phorylidene)、3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-亚基(isophorylidene)、亚庚基、2,6-二甲基-3-亚庚基、亚环辛基、5-亚壬基、亚癸基、10-亚十一烷基等。

[0073] 可用于本发明的脂肪族二亚胺包括但不限于N,N'-二亚异丙基-乙二胺、N,

N'-二仲亚丁基-1,2-二氨基丙烷、N,N'-二(2-亚丁烯基)-1,3-二氨基丙烷、N,N'-二(1-环丙基亚乙基)-1,5-二氨基戊烷、N,N'-二(3,3-二甲基-2-亚丁基)-1,5-二氨基-2-甲基戊烷、N,N'-二仲亚丁基-1,6-二氨基己烷、N,N'-二(3-亚戊基)-2,5-二甲基-2,5-己二胺、N,N'-二(4-亚己基)-1,2-二氨基环己烷、N,N'-二亚环己基-1,3-二氨基环己烷、N,N'-二(1-环丁基亚乙基)-1,4-二氨基环己烷、N,N'-二(2,4-二甲基-3-亚戊基)-1,3-环己烷双(甲胺)、N,N'-二(1-戊烯-3-亚基)-1,4-环己烷双(甲胺)、N,N'-二亚异丙基-1,7-二氨基庚烷、N,N'-二仲亚丁基-1,8-二氨基辛烷、N,N'-二(2-亚戊基)-1,10-二氨基癸烷、N,N'-二(3-亚己基)-1,12-二氨基十二烷、N,N'-二(3-甲基-2-亚环己基)-1,2-二氨基丙烷、N,N'-二(2,5-二甲基亚环戊基)-1,4-二氨基丁烷、N,N'-二(3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-亚基)-1,5-二氨基戊烷、N,N'-二(亚薄荷基)-2,5-二甲基-2,5-己二胺、N,N'-二(亚十一烷基)-1,2-二氨基环己烷、N,N'-二-2-(4-甲基亚戊基)-异佛尔酮二胺和N,N'-二(5-亚壬基)-异佛尔酮二胺。

#### [0074] 本发明的方法

[0075] 在本发明的方法中,通过将至少一种芳族异氰酸酯、至少一种多元醇和/或至少一种聚醚胺以及本发明的增链剂组合物混合在一起,制造聚氨酯、聚脲或聚脲基氨酯聚合物。如在本领域众所周知的那样,在制造聚氨酯、聚脲或聚脲基氨酯-脲时还可以包括其它组分,例如一种或多种阻燃剂、热稳定剂和/或表面活性剂。在本发明的一些方法中,将多元醇或聚醚胺、增链剂组合物以及当使用时任选的成分一起混合形成第一混合物,随后将该第一混合物与异氰酸酯混合形成第二混合物;使该第二混合物固化。在本发明的其它方法中,将异氰酸酯以及多元醇或聚醚胺一起混合形成预聚物,然后该预聚物与增链剂组合物一起混合形成希望的聚合物。在本发明的还有其它方法中,将异氰酸酯与多元醇或聚醚胺混合形成准预聚物;将多元醇或聚醚胺与增链剂组合物混合形成混合物;然后将该混合物与该准预聚物混合形成希望的聚合物。从而,该增链剂组合物与芳族多异氰酸酯以及至少一种多元醇和/或至少一种聚醚胺反应、或者与异氰酸酯以及多元醇或聚醚胺的预聚物或准预聚物反应。在本发明的实践中,采用准预聚物是生产聚脲的优选方法。

[0076] 芳族多异氰酸酯是具有至少两个异氰酸酯基基团的有机多异氰酸酯。通常,该异氰酸酯具有至少0.1wt.%的游离-NCO含量。可用于本发明实践的芳族多异氰酸酯包括亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、氯亚苯基2,4-二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、联茴香胺二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、烷基化苯二异氰酸酯、亚甲基间断的芳族二异氰酸酯例如亚甲基二苯基二异氰酸酯、特别是4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、亚甲基间断的芳族二异氰酸酯的烷基化类似物(例如3,3'-二甲基-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯)以及聚合的亚甲基二苯基二异氰酸酯。优选的芳族多异氰酸酯是4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)。例如在U.S. 4,595,742中也教导了可以采用的异氰酸酯的例子。

[0077] 典型地用于制造分子量从60到超过6,000变化的聚氨酯、聚脲以及聚脲基氨酯的异氰酸酯反应型-活性多元醇和聚醚胺(有时被称作胺封端的多元醇)。多元醇可以是二羟基、三羟基或多羟基的多元醇,但通常是二羟基的。适宜的多元醇的例子包括聚(氧乙烯)乙二醇、二丙二醇、聚(氧丙烯)乙二醇、二丁二醇、聚(氧丁烯)乙二醇以及通常被称

为聚己酸内酯的由己内酯聚合的乙二醇。用于制造聚氨酯、聚脲和聚脲基氨酯的聚醚胺是单端胺基多元醇 (amine-capped polyols), 其是多元醇和具有环氧烷的胺以及含有单端胺基羟基 (amine-capped hydroxyl) 的聚酯的反应产物。聚醚胺典型地具有 200 到 6000 的分子量。可从亨斯迈化学公司 (Huntsman Chemical Company) 获得的被称为 Jeffamines<sup>®</sup> 的几种市场上可买到的聚醚胺包括 Jeffamine<sup>®</sup> T-5000, 分子量 5000 的聚环氧丙烷三胺, XTJ-509, 分子量 3000 的聚环氧丙烷三胺, XTJ-510, 分子量 4000 的聚环氧丙烷二胺, 以及 Jeffamine<sup>®</sup> D-2000, 分子量 2000 的聚环氧丙烷二胺。在本发明的实践中 Jeffamine<sup>®</sup> T-5000 和 Jeffamine<sup>®</sup> D-2000 是优选的聚醚胺。

[0078] 在本发明优选的方法中, 多异氰酸酯是 4,4- 亚甲基二苯基二异氰酸酯。在本发明另一种优选的方法中, 采用至少一种聚醚胺。在本发明还有另一种优选的方法中, 增链剂组合物的组分 (i) 是其中邻接氨基基团的每个位置均具有烃基基团的芳族伯二胺, 并且该芳族伯二胺为为环上具有两个氨基基团的一个苯环的形式, 该氨基基团相对于彼此间位或对位, 并且其中该芳族伯二胺具有相对于彼此间位的氨基基团, 和 / 或邻位的烃基基团是甲基、乙基、异丙基、丁基或其混合物。

[0079] 由本发明形成的聚合物

[0080] 由本发明形成的聚合物是聚氨酯、聚脲和聚脲基氨酯 (有时被称为聚脲 - 聚氨酯)。因为它们不同的胶凝时间 (固化速率), 这些聚合物可用于不同的应用。用本发明的增链剂组合物制造的聚氨酯、聚脲和聚脲基氨酯具有更合乎需要的胶凝时间, 并且至少聚合物的物理性能不会受到使用本发明的增链剂组合物的负面影响。事实上, 与用单独的增链剂制造的聚合物相比, 观察到由本发明的增链剂组合物制成的聚合物的抗拉强度得到提高。

[0081] 由本发明形成的优选的聚合物由 4,4- 亚甲基二苯基二异氰酸酯形成; 由本发明形成的另一种优选的聚合物由至少一种聚醚胺形成。由本发明形成的另一种优选的聚合物由本发明的增链剂组合物形成, 其中增链剂组合物的组分 (i), 其是其中邻接氨基基团的每个位置均具有烃基基团的芳族伯二胺, 并且该芳族伯二胺为环上具有两个氨基基团的一个苯环的形式, 该氨基基团相对于彼此间位或对位, 并且其中该芳族伯二胺的氨基基团相对于彼此间位, 和 / 或该芳族伯二胺的邻位的烃基基团是甲基、乙基、异丙基、丁基或其混合物。

[0082] 由本发明形成的还有另一种优选的聚合物由异氟尔酮二异氰酸酯、至少一种聚醚胺以及增链剂组合物形成, 其中增链剂组合物的组分 (ii), 其中是脂肪族仲二胺和脂肪族伯二胺, 并且其中脂肪族仲二胺是 N,N' - 二 (3,3- 二甲基 -2- 丁基) -1,6- 二氨基己烷、N,N' - 二 -2-(4- 甲基戊基) - 异佛尔酮二胺或者 N,N' - 二 (3,3- 二甲基 -2- 丁基) -3(4), 8(9) - 双 - (氨基甲基) - 三环 [5.2.1.0(2,6)] 癸烷。

[0083] 为了说明, 给出下列实施例, 并不是试图限制本发明的范围。

[0084] 实施例 1

[0085] 在本实施例中, 异氰酸酯是 4,4- 亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI, 15.2% NCO, Rubinate<sup>®</sup> 9480, 亨斯迈化学)。将 Jeffamine<sup>®</sup> D-2000 和 Jeffamine<sup>®</sup> T-5000 (聚醚胺, 亨斯迈化学) 用于制造聚脲, Jeffamine<sup>®</sup> D-2000 和 Jeffamine<sup>®</sup> T-5000 的重量比为 0.92 : 0.08。芳族伯二胺是 2,4- 二乙基 -6- 甲基 -1,3- 苯二胺和 4,6- 二乙基 -2- 甲

基-1,3-苯二胺 (Ethacure<sup>®</sup> 100, 雅宝公司 (Albemarle Corporation)) 的混合物。用气动喷液枪 (DP-400-85-1, Mixpac 系统 AG (Mixpac Systems AG), 瑞士) 连接静态混合器。该静态混合器是具有 30 个零件以及 0.37 英寸内径的塑料螺旋锥形混合器 (EA 370-30, 埃尔斯沃思粘合剂 (Ellsworth Adhesives)) 或者具有 48 个零件以及 0.25 英寸内径的塑料锥形混合器 (Statomix<sup>®</sup> MS 06-48)。

[0086] 制备包含异氰酸酯、Jeffamine<sup>®</sup> D-2000 和 Jeffamine<sup>®</sup> T-5000、Ethacure<sup>®</sup> 100 以及脂肪族仲二胺的聚脲配方。Ethacure<sup>®</sup> 100 和脂肪族仲二胺按 1 : 1 的当量比使用。将异氰酸酯与部分 Jeffamines<sup>®</sup> 混合在一起形成准预聚物。将其余 Jeffamines<sup>®</sup> 与增链剂混合形成混合物。然后将该混合物加到气动混合枪的一个隔室中; 将准预聚物加到另一个隔室。通过使该混合物和准预聚物通过静态混合器使它们混合 (反应), 挤到钢板上, 并在室温下固化。为了比较, 制备一种不含脂肪族仲二胺的聚脲。增链剂相对于彼此的数量 (按当量) 列在表 1 中。固化的聚合物经过测试。聚脲的性质概括在表 1 中。

[0087] 表 1

[0088]

	比较	类 1	类 2	类 3
Ethacure <sup>®</sup> 100	1	1	1	1
N,N'-二-2-(4-甲基戊基)- 异佛尔酮二胺	0	1	0	0
N,N'-二-(3,3-二甲基-2-丁基)- TCD 二胺	0	0	1	0
N,N'-二-(3,3-二甲基-2-丁基)- 1,6-二氨基己烷	0	0	0	1
胶凝时间 (固化速率)	<2 sec	97 sec	50 sec	32 sec
肖氏D硬度, 0sec.	45	44	57	48
肖氏D硬度, 10 sec.	40	38	55	44
抗拉强度	2310 psi	2030 psi	2410 psi	2180 psi
伸长率, %	370%	370%	280%	380%
模量 (100%)	1300 psi	990 psi	1570 psi	1350 psi
模量 (300%)	2030 psi	1720 psi	---	2050 psi
撕裂强度	460 pli	470 pli	630 pli	530 pli

[0089] 实施例 2

[0090] 如实施例 1 中所述制备聚脲配方。Jeffamine<sup>®</sup> D-2000 和 Jeffamine<sup>®</sup> T-5000 的量不同于实施例 1。增链剂是按各种比例的 Ethacure<sup>®</sup> 100 和 N, N' - 二 (3,3-二甲基-2-丁基)-1,6-二氨基己烷。Ethacure<sup>®</sup> 100-LC (雅宝公司) 是含有 ppm 级稳定剂的颜色较浅的 Ethacure 100。为了比较, 制备两种聚脲。增链剂和 Jeffamines<sup>®</sup> 按重量

计的量列在表 2 中。固化的聚合物经过测试。聚脲的性质概括在表 2 中。

[0091] 表 2

[0092]

	比较	类 1	类 2	类 3	类 4	比较
Jeffamine <sup>®</sup> D-2000					54.2	
Jeffamine <sup>®</sup> T-5000					5.4	
Ethacure <sup>®</sup> 100-LC	0	0	0	0	15.6	0
Ethacure <sup>®</sup> 100	28.1	21.8	17.8	14.6	0	0
N,N'-二-(3,3-二甲基-2-丁基)-1,6-二氨基己烷	0	10.9	17.8	23.3	24.9	55.7
混合温度					58°C	
胶凝时间 (固化速率)	<2 sec	6 sec	10 sec	16 sec	16 sec	49 sec
肖氏D硬度, 0sec.	45	41	42	43	43	49
肖氏D硬度, 10 sec.	40	38	38	39	39	44
抗拉强度	2310 psi	2320 psi	2530 psi	2460 psi	2410 psi	2180 psi
伸长率	370%	350%	390%	360%	350%	330%
模量 (100%)	1300 psi	1300 psi	1320 psi	1340 psi	1390 psi	1410 psi
模量 (300%)	2030 psi	2120 psi	2190 psi	2230 psi	2240 psi	2120 psi
撕裂强度	460 pli	430 pli	450 pli	470 pli	460 pli	510 pli

[0093] 实施例 3

[0094] 制备包含异氰酸酯 (MDI, 15.2 % NCO, Rubinate<sup>®</sup> 9480, 亨斯迈化学)、Jeffamine<sup>®</sup> D-2000、Jeffamine<sup>®</sup> T-5000、Ethacure<sup>®</sup> 100 和 / 或 N,N'-二 (3,3-二甲基-2-丁基)-TCD 二胺的聚脲配方; 为了比较, 仅用 Ethacure<sup>®</sup> 100 制备一个配方。除异氰酸酯之外的全部配料在搅拌器中混合五分钟, 然后在烘箱中脱气; 该混合物中组分的量列在表 3 中。将该混合物置于双筒注射器的一个筒内; 将异氰酸酯置于另一个筒内。使该注射器内含物通过静态混合器使它们混合挤在钢板上, 并在室温下固化。由该注射器内含物的混合产生异氰酸酯与该混合物 1 : 1 的体积比。然后固化的配方经过测试。每个配方中组分的量列在表 3 中。观察到具有 N,N'-二 (3,3-二甲基-2-丁基)-TCD 二胺不含

Ethacure<sup>®</sup> 100 的配方易碎。配方的性质概括在表 3 中。

[0095] 表 3

[0096]

组分	配方 1	配方 2	配方 3
胺基封端的多元醇 (Jeffamine <sup>®</sup> D-2000)	66.1 wt%	49.5 wt%	31.3 wt%
胺基封端的多元醇 (Jeffamine <sup>®</sup> T-5000)	5.8 wt%	5.8 wt%	5.7 wt%
Ethacure <sup>®</sup> 100	28.1 wt%	14.7 wt%	0
二胺的量	0	30.0 wt%	63.0 wt%
胶凝时间 (固化速率)	<2 sec.	11 sec.	50 sec.
肖氏D硬度, 0sec.	45	47	57
肖氏D硬度, 10 sec	40	43	55
抗拉强度	2310 psi	2500 psi	2410 psi
伸长率	370%	360%	280%
模量 (100%)	1300 psi	1340 psi	1570 psi
模量 (300%)	2030 psi	2250 psi	1790 psi
撕裂强度	460 pli	500 pli	630 pli

[0097] 用 N, N' - 二 -5- 壬基 - 异佛尔酮二胺制造类似于实施例 3 中那些的配方。N, N' - 二 -5- 壬基 - 异佛尔酮二胺配方的胶凝时间 (固化速率) 是 59 秒。用 N, N' - 二 -2-(4- 甲基戊基) - 异佛尔酮二胺制造类似于实施例 3 中那些的另一个配方; 该配方的胶凝时间是 22 秒。用 N, N' - 二 (3, 3- 二甲基 -2- 丁基) - TCD 二胺制造类似于实施例 3 中那些的还有另一个配方; 该配方的胶凝时间是 25 秒。用 N, N' - 二 (3, 3- 二甲基 -2- 丁基) - 1, 6- 二氨基己烷制造类似于实施例 3 中那些的又一个配方; 该配方在室温下的胶凝时间是 25 秒。

[0098] 应了解无论在本文中用化学名称或化学式提及的反应物和组分, 不论以单数或复数提及, 被确定为如同在与用化学名称或化学类型提及的另一种物质 (例如, 另一种反应物、溶剂等) 接触之前它们存在的一样。无论在所得混合物或溶液或反应介质中发生什么初级化学变化、转化和 / 或反应 (如果有), 这些变化、转化和 / 或反应是在按照本公开要求的条件下将特定的反应物和 / 或组分集合到一起的正常结果。因而反应物和组分被确定为与执行希望的化学操作或反应或者在形成用于实施希望的操作或反应的混合物中有关的集合到一起的成分。此外, 即使实施方案可能以现在时态 (“由... 组成”、“包括”、“是”等) 提到物质、组分和 / 或成分, 涵义是物质、组分和 / 或成分如同它按照本公开与一种或更多其它物质、组分和 / 或成分最初接触、掺合或混合之前存在的状态。

[0099] 此外,即使可能以现在时态(例如,“包括”、“是”等)提到物质、组分和/或成分,涵义是物质按照本公开与一种或更多其它物质最初接触、掺合或混合之前存在的状态。

[0100] 除非另外清楚地指明,如果以及如本文所用的冠词“a”或“an”不是试图限制并且也不应当被解释为将权利要求限制或描述为该冠词涉及的单个要素。更合适地,除非文中另外清楚地表明,如果以及如本文所用的冠词“a”或“an”试图覆盖一种或更多这种要素。