



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414235 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201080018772. 8

C08G 18/32(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 28

C08G 18/50(2006. 01)

A63B 37/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/174, 193 2009. 04. 30 US

(56) 对比文件

US 2009149278 A1, 2009. 06. 11, 说明书第 14 段至第 98 段, 附图 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2011. 10. 28

US 6964621 B2, 2005. 11. 15, 实施例 1-6, 附图 1.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2010/032655 2010. 04. 28

US 6835794 B2, 2004. 12. 28, 权利要求 1-27, 附图 1.

(87) PCT 申请的公布数据

W02010/126931 EN 2010. 11. 04

WO 0143832 A1, 2001. 06. 21, 实施例 1-2, 附图 1.

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

US 7481956 B2, 2009. 01. 27, 说明书第 8 栏第 63 行至第 14 栏第 11 行, 权利要求 1、7、12、17-19、21, 实施例 3.

(72) 发明人 谢瑞

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

US 2005228160 A1, 2005. 10. 13, 说明书第 11 段至第 147 段, 权利要求 1-16, 实施例 3.

代理人 吴培善

审查员 王兢

(51) Int. Cl.

C08G 18/10(2006. 01)

权利要求书2页 说明书29页

(54) 发明名称

用于高尔夫球壳的可流延聚脲组合物

(57) 摘要

这里公开的是具有改进的耐切割性和耐剪切性的高尔夫球。该高尔夫球包含芯、内壳层、和外壳层,所述外壳层由聚脲或聚(脲-共聚氨基甲酸酯)形成,所述聚脲或聚(脲-共聚-氨基甲酸酯)包含:1) 聚脲预聚物,其包含:至少一种第一多异氰酸酯与至少一种胺封端的化合物以及至少一种在 20℃ 的蒸气压低于 0.01mmHg 的第二多异氰酸酯的反应产物,其中所述第一多异氰酸酯具有大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性和 1.7~2.3 的官能度,其中所述胺封端的化合物选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物;和 2) 至少一种包含胺或羟基官能硬化剂的固化剂。

CN 102414235 B

1. 包含芯和壳的高尔夫球,所述壳包含聚脲弹性体,所述聚脲弹性体包含至少一种胺固化剂与多异氰酸酯组合物以及至少一种在 20° C 的蒸气压低于 0.01mmHg 的第二多异氰酸酯的反应产物,

其中所述异氰酸酯组合物包含

异氰酸酯封端的预聚物,其包含至少一种反应性大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性的和官能度为 1.7 ~ 2.3 的第一多异氰酸酯,和

至少一种胺封端的化合物,其分子量大于 1000 且选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

2. 包含芯和壳的高尔夫球,所述壳包含聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体,所述聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体包含羟基固化剂与多异氰酸酯组合物以及至少一种在 20° C 的蒸气压低于 0.01mmHg 的第二多异氰酸酯的反应产物,其中所述异氰酸酯组合物为

异氰酸酯封端的预聚物,其包含至少一种反应性大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性和官能度为 1.7 ~ 2.2 的第一多异氰酸酯,和至少一种胺封端的化合物,其分子量大于 1000 且选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

3. 高尔夫球,包含:

芯;

设置在所述芯周围以生成内球的层;和

流延在所述内球上的壳,其中所述壳包含聚脲弹性体,所述聚脲弹性体包含至少一种胺固化剂与异氰酸酯组合物以及至少一种蒸气压在 20° C 为低于 0.01mmHg 的第二异氰酸酯的反应产物,所述异氰酸酯组合物包含

异氰酸酯封端的预聚物,所述异氰酸酯封端的预聚物包含至少一种第一多异氰酸酯和至少一种胺封端的化合物的反应产物,其中所述多异氰酸酯具有大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性的反应性和 1.7 ~ 2.3 的官能度,其中所述胺封端的化合物选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

4. 高尔夫球,包含:

芯;

设置在所述芯周围以生成内球的层;和

流延在所述内球上的壳,其中所述壳包含聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体,所述聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体包含至少一种羟基封端的固化剂与异氰酸酯组合物以及至少一种在 20° C 的蒸气压低于 0.01mmHg 的第二异氰酸酯的反应产物,所述异氰酸酯组合物包含

异氰酸酯封端的预聚物,所述异氰酸酯封端的预聚物包含至少一种第一多异氰酸酯和至少一种胺封端的化合物的反应产物,其中所述多异氰酸酯具有大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性的反应性和 1.7 ~ 2.3 的官能度,其中所述胺封端的化合物选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

5. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中预聚物与第二异氰酸酯的重量比为 10:

90 ~ 98 :2。

6. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中第一多异氰酸酯的反应性大于异佛尔酮二异氰酸酯的反应性。

7. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中所述胺封端的化合物包含伯胺、仲胺、三胺、或它们的组合。

8. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中所述壳的厚度为 0.02 英寸到 0.035 英寸。

9. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中所述壳的肖氏 D 硬度为 40 ~ 60。

10. 权利要求 3 或 4 的高尔夫球,其中所述层具有第一肖氏 D 硬度和所述壳具有 40 ~ 60 的第二肖氏 D 硬度,和其中第二肖氏 D 硬度与第一肖氏 D 硬度之比为 0.7 或更少。

11. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中所述壳的通过巴肖回弹测得的回弹性为大于 40%。

12. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中所述胺封端的固化剂为烷基化芳族二胺或烷基化亚甲基二苯胺。

13. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中第一多异氰酸酯为芳族异氰酸酯,第二多异氰酸酯为芳族异氰酸酯。

14. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中第一多异氰酸酯为芳族多异氰酸酯,第二多异氰酸酯为脂族多异氰酸酯的二聚体、三聚体或它们的混合物。

15. 权利要求 1-4 中任一项的高尔夫球,其中第一多异氰酸酯为脂族异氰酸酯,第二多异氰酸酯为芳族异氰酸酯。

用于高尔夫球壳的可流延聚脲组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚脲预聚物组合物,以及由其制备的聚脲和聚(脲-共聚-氨基甲酸酯)弹性体。所述弹性体可用于制造高尔夫球和高尔夫球壳。

背景技术

[0002] 聚氨酯弹性体和/或聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体广泛用于制造高尔夫球和高尔夫球壳。参见例如美国专利 5,334,673、7,244,384、7,481,956 和 7,491,787。聚氨酯可制造具有巴拉塔树胶覆盖的球的触感和敲击声的高尔夫球壳,并提供更强的耐切割性。此外,聚氨酯的回弹性通常比巴拉塔树胶更高,使制得的球能具有良好的触感和良好的距离性。聚氨酯覆盖的球的另一有利特征为耐剪切性。耐剪切性度量来自具有尖锐沟槽的球杆的冲击对壳的破坏,该破坏可以将壳撕掉一小部分。相反,耐切割性度量失误击打对壳的破坏,其中铁杆的前端直接切入壳中。

[0003] 虽然现在已知聚氨酯配制物既具有耐剪切性又具有可接受的回弹性,同时保持巴拉塔树胶的敲击声和触感,但在耐切割性和耐剪切性以及温度稳定性方面有进一步改进的空间。

[0004] 聚脲也可以用于制造高尔夫球,并为多异氰酸酯与伯或仲胺封端的材料的反应产物。聚脲通常在提供耐切割性、耐剪切性、耐高温性、耐化学性和光稳定性上优于聚氨酯。但是,多异氰酸酯和胺之间的反应比多异氰酸酯和羟基封端的材料之间的反应快大于 100 倍。由于胺和氰酸酯的反应速度快,聚脲体系仅在喷涂和反应注塑(RIM)中有商业价值,而在用于制造高性能聚氨酯弹性体的低压流延中没有。结果,大多数流行的聚氨酯弹性体基于使芳族异氰酸酯与羟基封端的多元醇反应的化学方式,这导致形成聚氨酯键(linkage)而不是聚脲键。

[0005] 脂族多异氰酸酯如 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯(H₁₂MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和 1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等的反应性较低,并且有时当它们与反应较慢的胺如空间位阻的芳族和脂族胺反应时可以用于制造聚脲弹性体。虽然基于这些异氰酸酯的聚脲组合物具有改进的光稳定性,但它们经常附带有材料机械性质上的下降,这导致差的耐剪切性和耐切割性。通常这些聚脲弹性体还需要在高温下长时间的后固化以完成各组分的反应并达到最大的物理性质。即使采用长的固化时间,基于脂族多异氰酸酯的市售聚脲也经常在和温的温度下表现出软化性(硬度丧失)。高温下长时间的后固化能够显著地降低产率,并且在高温下的软化影响球的使用范围和旋转。因此,这两者都是极为不希望的,并且如可能应该避免的。

[0006] 另一方面,芳族异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)典型地比它们的脂族相应物的反应性更强。由于芳族异氰酸酯和多胺之间的反应快,芳族多异氰酸酯不是聚脲预聚物组合物的首要候选者,其中的多胺和芳族异氰酸酯之间的剧烈反应可导致反应失控并引起反应性化学事故。结果,它们通常被摒弃作为聚脲预聚物的潜在候选者。结果,今天市场上几乎所有的预聚物产品都是聚氨酯预聚物,突出了对制造

聚脲预聚物的挑战。

[0007] 因此,期望具有聚脲体系,其在开端具有较低的反应性,例如当各组分混合时构建较低的粘度,从而该体系可以通过流延(casting)工艺加工,而同时在后端具有足够的反应性使得弹性体可以实现充分的性能(最大物理性质)而无需在高温下的后固化。

[0008] 虽然所有聚脲体系是期望的,但一些基于多异氰酸酯的聚脲体系由于多异氰酸酯的快速反应性而难以通过流延加工。在这种情况下,羟基封端的固化剂可用于减慢反应,使得形成氨基甲酸酯键而不是脲键。结果,产生了聚(脲-共聚氨基甲酸酯)弹性体。

发明内容

[0009] 本发明总体涉及高尔夫装备,其至少一部分是由聚脲组合物形成的。在一种实施方式中,本发明涉及包含聚脲的单层(one-piece)高尔夫球。在另一种实施方式中,本发明的组合物用于包含至少一个壳层和芯的两层和多组件(例如,三层、四层等)高尔夫球,其中至少一个壳层包含至少一种聚脲,以及包含具有两个或更多个层的芯和/或壳的多组件高尔夫球,其中至少一个这样的层由至少一种聚脲形成。

[0010] 更具体而言,在一种实施方式中,本发明涉及包含芯和壳的高尔夫球,所述壳包含聚脲弹性体,所述聚脲弹性体包含至少一种胺固化剂与多异氰酸酯组合物以及至少一种在20°C的蒸气压低于0.01mmHg的第二多异氰酸酯的反应产物,其中所述多异氰酸酯组合物包含:

[0011] 异氰酸酯封端的预聚物,所述异氰酸酯封端的预聚物包含至少一种反应性大于4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性和官能度为1.7~2.3的第一多异氰酸酯和

[0012] 至少一种胺封端的化合物,其分子量大于1000且选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

[0013] 在另一种实施方式中,本发明涉及包含芯和壳的高尔夫球,所述壳包含聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体,所述聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体包含羟基固化剂与多异氰酸酯组合物以及至少一种在20°C的蒸气压低于0.01mmHg的第二多异氰酸酯的反应产物,其中所述多异氰酸酯组合物为

[0014] 异氰酸酯封端的预聚物,其包含至少一种反应性大于4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性和官能度为1.7~2.2的第一多异氰酸酯和至少一种胺封端的化合物,所述胺封端的化合物的分子量大于1000且选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

[0015] 在另一种实施方式中,本发明涉及

[0016] 高尔夫球,包含:

[0017] 芯;

[0018] 设置在所述芯周围以生成内球的层;和

[0019] 流延在所述内球上的壳,其中所述壳包含聚脲材料,所述聚脲材料包含至少一种胺封端的固化剂与胺反应性组合物以及至少一种在20°C的蒸气压低于0.01mmHg的第二异氰酸酯的反应产物,所述胺反应性组合物包含

[0020] 异氰酸酯封端的预聚物,所述异氰酸酯封端的预聚物包含至少一种第一多异氰

酸酯和至少一种胺封端的化合物的反应产物,其中所述多异氰酸酯具有大于 1,1'-亚甲基-双(4-异氰酸基环己烷)的反应性的反应性和 1.7~2.3 的官能度,其中所述胺封端的化合物选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

[0021] 在进一步的实施方式中,本发明涉及高尔夫球,其包含:

[0022] 芯;

[0023] 设置在所述芯周围以生成内球的层;和

[0024] 流延在所述内球上的壳,其中所述壳包含聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体,所述聚(氨基甲酸酯-共聚-脲)弹性体包含至少一种羟基封端的固化剂与异氰酸酯组合物以及至少一种在 20°C 的蒸气压低于 0.01mmHg 的第二异氰酸酯的反应产物,所述异氰酸酯组合物包含

[0025] 异氰酸酯封端的预聚物,所述异氰酸酯封端的预聚物包含至少一种第一多异氰酸酯和至少一种胺封端的化合物的反应产物,其中所述多异氰酸酯具有大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性和 1.7~2.3 的官能度,其中所述胺封端的化合物选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

[0026] 在另一种实施方式中,本发明涉及以上任一实施方式的高尔夫球,其中所述第一多异氰酸酯的反应性大于异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的反应性。

[0027] 在另一方面,本发明涉及制造高尔夫球的方法,所述高尔夫球包含芯和包含在预制芯周围模制的以下物质的混合物的聚脲或聚(脲-共聚氨基甲酸酯)弹性体壳:

[0028] 聚脲预聚物,其包含

[0029] 至少一种反应性大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性和 1.7~2.3 的官能度的第一多异氰酸酯单体;和

[0030] 至少一种胺封端的化合物,其分子量大于 1000 且选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物;

[0031] 至少第二多异氰酸酯,其蒸气压在 20°C 低于 0.01mmHg;和

[0032] 至少一种胺或羟基官能的固化剂。

[0033] 在进一步的实施方式中,上述高尔夫球中固化剂加上多/多胺的摩尔当量与异氰酸酯当量之比为约 0.6:1~约 1.2:1。

[0034] 本发明的高尔夫球壳具有等于或超过现有可供使用的比较常见的聚氨酯和聚脲的良好物理性质,如良好的回弹性、耐剪切性和热稳定性。令人惊奇地,本发明的组合物具有期望的反应性特征,如长适用期(pot life),短脱模时间和在高温下没有后固化。这些特性使本发明适于流延和反应注塑。

具体实施方式

[0035] 本发明涉及聚脲组合物、多异氰酸酯混合物,以及由其制备的聚脲和聚(脲-共聚-氨基甲酸酯)弹性体。聚脲组合物为异氰酸酯封端的预聚物,所述异氰酸酯封端的预聚物包含至少一种反应性大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性和官能度为

1.7 ~ 2.3 的多异氰酸酯与至少一种胺封端的化合物的反应产物,所述胺封端的化合物的分子量大于 1000 且选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。多异氰酸酯混合物包含与至少一种在 20℃ 的蒸气压低于 0.01mmHg 的第二多异氰酸酯混合的聚脲预聚物。所述多异氰酸酯混合物与至少一种羟基或至少一种胺官能的固化剂(扩链剂)反应以分别形成聚(脲-共聚-氨基甲酸酯)和聚脲弹性体。

[0036] 在另一种实施方式中,聚脲组合物为至少一种反应性大于 4,4'-亚甲基双(环己基)异氰酸酯的反应性和官能度为 1.7 ~ 2.3 的多异氰酸酯与至少一种胺封端的化合物和至少一种在 20℃ 的蒸气压低于 0.01mmHg 的第二多异氰酸酯的反应产物,所述胺封端的化合物的分子量大于 1000 且选自胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚己内酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚酰胺、和它们的混合物。

[0037] 在一种实施方式中,固化剂为芳族二胺。在进一步的实施方式中,聚脲组合物包含反应性大于异佛尔酮二异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0038] 这些聚脲或聚(脲-共聚-氨基甲酸酯)弹性体当包含于各种高尔夫装备如壳中时产生具有物理和空气动力学性质的高尔夫球。此外,这些组合物/混合物在弹性体的制造中具有期望的加工特性,如长适用期、短脱模时间和无需在高温下的后固化,这使它们理想地用于标准流延、反应注塑和液体注塑。

[0039] 良好的性能和加工特性依靠多异氰酸酯的机械性质和反应性的小心平衡。通过明智地选择具有较高反应性的第一多异氰酸酯与胺封端的化合物反应,然后用具有相等或较低的反应性和低蒸气压的第二多异氰酸酯来平衡反应产物,达到混合物期望的反应性特性。通过调整聚脲体系的反应性,可以满足各种加工技术的要求并确保在加工条件下聚脲物理性质的完全显现。

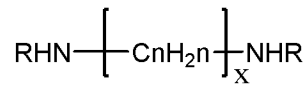
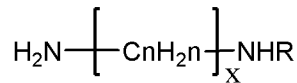
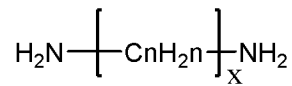
[0040] 多胺组分

[0041] 本领域普通技术人员能够得到的任何胺封端的化合物都适于在聚脲预聚物中使用。胺封端的化合物可包括胺封端的烃、胺封端的聚醚、胺封端的聚酯、胺封端的聚碳酸酯、胺封端的聚己内酯、和它们的混合物。胺封端的链段可为伯胺(NH₂)或仲胺(NHR)的形式。

[0042] 本发明中使用的胺封端的化合物的分子量范围可在约 100 ~ 约 10,000。如这里使用的,术语“约”与一个或多个数量或数值范围连用,应理解是指所有这些数量,包括范围内的所有数值。在一种实施方式中,胺封端的化合物为约 500 或更大。在其它实施方式中,胺封端的化合物的分子量为约 1000 或更大,或约 2000 或更大。在另一种实施方式中,胺封端的化合物的分子量为约 8000 或更少。在其它实施方式中,该分子量为 4,000 或更少,或约 3,000 或更少。例如,在一种实施方式中,胺封端的化合物的分子量为约 1000 ~ 约 4000。因为较低分子量的聚醚胺可易于形成固体聚脲,可使用较高分子量的低聚物以避免形成固体。

[0043] 在一种实施方式中,胺封端的化合物包括具有以下通式结构的胺封端的烃:

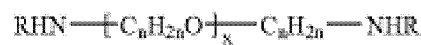
[0044]



[0045] 其中 x 为链长, 即 1 或更大, n 优选为约 1 ~ 约 12, 且 R 为具有约 1 ~ 约 20 个碳原子、优选为约 1 ~ 约 12 个碳原子的烷基, 苯基, 环状基团, 或它们的混合。

[0046] 胺封端的化合物还可包括具有以下通式结构的胺封端的聚醚:

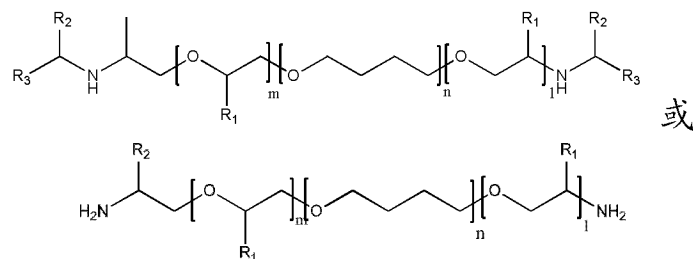
[0047]



[0048] 其中 x 为链长, 即 1 或更大, n 优选为约 1 ~ 约 12, 且 R 为具有约 1 ~ 约 20 个碳原子、优选为约 1 ~ 约 12 个碳原子的烷基, 苯基, 环状基团, 或它们的混合。胺封端的聚醚的一个实例为聚醚胺。如这里使用的, “聚醚胺”是指含有连接到聚醚骨架末端的伯氨基的聚氧亚烷基胺。但是, 由于异氰酸酯和胺的快速反应, 以及许多脲产物的不溶性, 二胺和聚醚胺的选择限于能成功形成聚脲预聚物的那些。在一种实施方式中, 聚醚骨架基于四亚甲基、亚丙基、亚乙基、三羟甲基丙烷、甘油、和它们的混合物。

[0049] 在一种实施方式中, 聚醚胺具有以下通式结构:

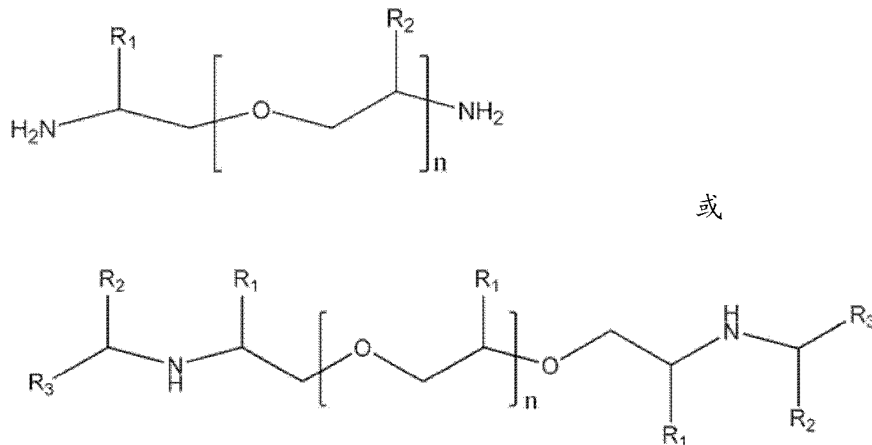
[0050]



[0051] 其中重复单元数 m、n、和 l 具有约 1 ~ 约 70 的值, R₁、R₂ 和 R₃ 是具有约 1 ~ 约 20 个碳原子、优选为约 1 ~ 约 12 个碳原子的任何烷基, 苯基, 环状基团, 或它们的混合, 且 R₃ 为氢, 甲基, 或它们的混合。甚至更优选地, 重复单元数可为约 5 ~ 约 50, 甚至更优选为约 12 ~ 约 35。

[0052] 在另一种实施方式中, 聚醚胺具有以下通式结构:

[0053]



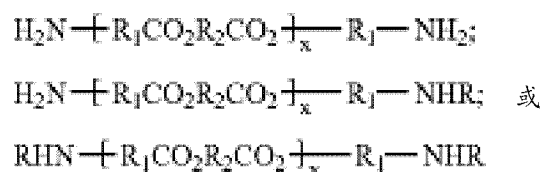
[0054] 其中重复单元数 n 的值为约 1 ~ 约 70, R_1 、 R_2 和 R_3 是具有约 1 ~ 约 20 个碳原子、优选为约 1 ~ 约 12 个碳原子的烷基, 苯基, 环状基团, 或它们的混合中的任意种, 且 R_3 为氢, 甲基, 或它们的混合。甚至更优选地, 重复单元可为约 5 ~ 约 50, 甚至更优选为约 12 ~ 约 35。

[0055] 合适的聚醚胺包括, 但不限于, 甲基二乙醇胺; 聚氧亚烷基二胺如, 聚四亚甲基醚二胺、聚氧亚丙基三胺、聚氧亚乙基二胺、和聚氧亚丙基二胺; 聚(环氧乙烷封端的氧亚丙基)醚二胺; 基于环氧丙烷的三胺; 三甘醇二胺; 基于三羟甲基丙烷的三胺; 基于甘油的三胺; 和它们的混合物。在一种实施方式中, 用于形成预聚物的聚醚胺为 Jeffamine® SD2001, Jeffamine® XTJ605, Jeffamine® XTJ 604, Jeffamine® XTJ 605 (Jeffamine 为 Huntsman Corporation 的商标)。

[0056] 本发明中使用的聚醚胺的分子量的范围可在约 100 ~ 约 5000。在一种实施方式中, 聚醚胺分子量为约 200 或更大, 优选为约 230 或更大。在另一种实施方式中, 聚醚胺的分子量为约 4000 或更少。在又一种实施方式中, 聚醚胺的分子量为约 600 或更大。在再一种实施方式中, 聚醚胺的分子量为约 3000 或更少。在又一种实施方式中, 聚醚胺的分子量为约 1000 ~ 约 4000, 优选为约 1000 ~ 约 4000, 且更优选为约 1500 ~ 约 2500。因为较低分子量的聚醚胺可易于在预聚物制备期间形成固体聚脲, 较高分子量的低聚物如 Jeffamine® D2000 或 Jeffamine® SD2001 是优选的。在一种实施方式中, 45 重量%或更多的胺封端的化合物分子量为大于 1000。在另一种实施方式中, 大于 50wt%, 大于 58wt%, 大于 64wt% 或大于 70wt% 的胺封端的化合物分子量为大于 1,000。

[0057] 此外, 胺封端的化合物可包括具有以下通式结构的胺封端的聚酯:

[0058]

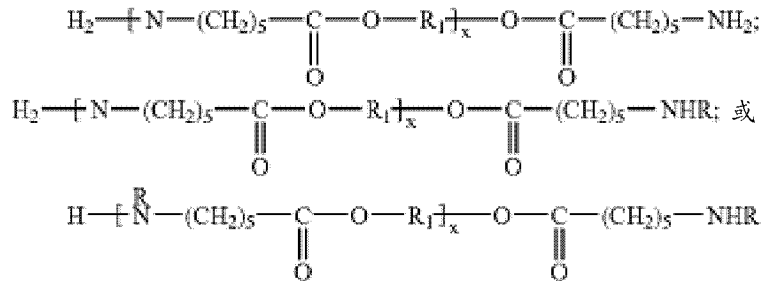


[0059] 其中 x 为链长, 即 1 或更大, 优选为约 1 ~ 约 20, R 为具有约 1 ~ 约 20 个碳原子、优选为约 1 ~ 约 12 个碳原子的烷基, 苯基, 环状基团, 或它们的混合中的任意种, 且 R_1 和 R_2 为直链或支化的烃链, 例如, 烷基或芳基链。

[0060] 聚己内酯和多胺的共聚物也可用于形成本发明的聚脲预聚物。这些共聚物包括, 但不限于, 双(2-氨基乙基)醚引发的聚己内酯, 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇, 2-2(氨基乙

基氨基)乙醇,聚氧乙二胺引发的聚己内酯,丙二胺引发的聚己内酯,聚氧丙二胺引发的聚己内酯,1,4-丁二胺引发的聚己内酯,基于三羟甲基丙烷的三胺引发的聚己内酯,新戊二胺引发的聚己内酯,己二胺引发的聚己内酯,聚四亚甲基醚二胺引发的聚己内酯、和它们的混合物。此外,具有以下结构的聚己内酯多胺可用于形成本发明的聚脲预聚物:

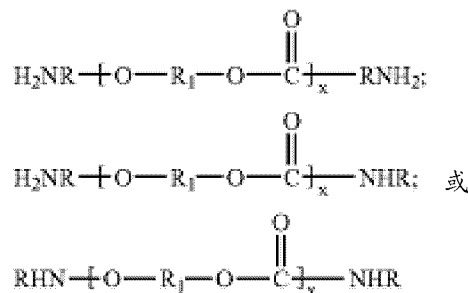
[0061]



[0062] 其中 x 为链长,即 1 或更大,优选为约 1~约 20, R 为具有约 1~约 20 个碳、优选为约 1~约 12 个碳的烷基,苯基,或环状基团中之一,且 R₁ 为直链或支化的包含约 1~约 20 个碳的烃链。

[0063] 在另一种实施方式中,胺封端的化合物可为具有以下通式结构之一的胺封端的聚碳酸酯:

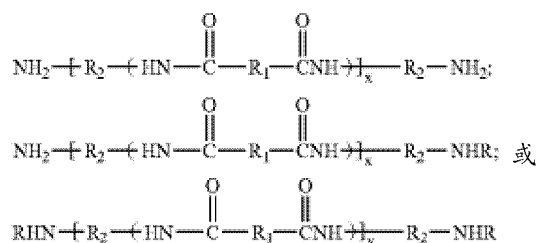
[0064]



[0065] 其中 x 为链长,其优选范围在约 1~约 20, R 为具有约 1~约 20 个碳、优选为约 1~约 12 个碳的烷基,苯基,或环状基团中之一,且 R₁ 为直链烃或主要为双酚 A 单元或其衍生物。

[0066] 胺封端的聚酰胺还可与异氰酸酯组分反应以形成本发明的聚脲预聚物组分。合适的胺封端的聚酰胺包括,但不限于,具有以下结构的那些:

[0067]



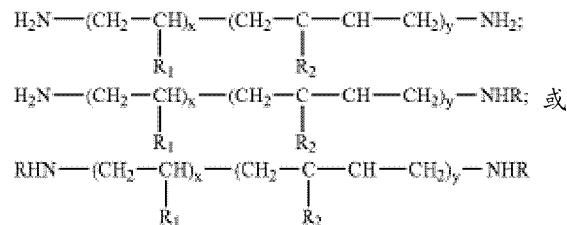
[0068] 其中 x 为链长,即约 1 或更大, R 为具有约 1~约 20 个碳、优选为约 1~约 12 个碳的烷基,苯基,或环状基团中之一, R₁ 为具有约 1~约 12 个碳原子的烷基,苯基,或环状基团,且 R₂ 为具有约 1~约 12 个碳原子的烷基(直链的或支化的),苯基,或环状基团。

[0069] 其它的胺封端的化合物也可用于形成本发明的聚脲预聚物,包括,但不限于,聚(丙烯腈-共聚-丁二烯);液体或蜡状固体形式的聚(1,4-丁二醇)双(4-氨基苯甲酸

酯)；直链的和支化的聚乙烯亚胺；平均分子量为约 500 ~ 约 30,000 的低和分子量的聚乙烯亚胺；平均分子量为约 200 ~ 约 5,000 的聚(丙二醇)双(2-氨基丙基醚)；平均分子量为约 200 ~ 约 2000 的双(3-氨基丙基)封端的聚四氢呋喃；和它们的混合物,这些都可从 Aldrich 获得。

[0070] 因此,在一种实施方式中,聚脲组合物包括具有以下结构之一的聚(丙烯腈-共聚-丁二烯)：

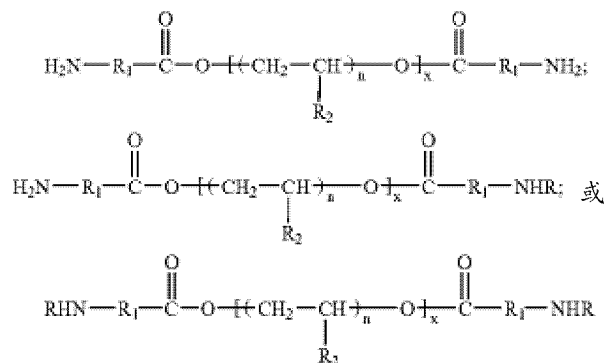
[0071]



[0072] 其中 x 和 y 为链长,即大于约 1, R 为具有约 1 ~ 约 20 个碳原子、优选为约 1 ~ 约 12 个碳原子的烷基,苯基,环状基团,或它们的混合, R₁ 为氢,甲基,氰基,苯基,或它们的混合,且 R₂ 为氢,甲基,氯,或它们的混合。在一种实施方式中, y : x 之比为约 82 : 18 ~ 约 90 : 10。换句话说,聚(丙烯腈-共聚-丁二烯)可具有约 10 重量% ~ 约 18 重量%的丙烯腈。

[0073] 在另一种实施方式中,聚脲组合物包含具有以下结构之一的聚(1,4-丁二醇)双(4-氨基苯甲酸酯)：

[0074]



[0075] 其中 x 和 n 为链长,即 1 或更大,且 n 优选为约 1 ~ 约 12, R 和 R₁ 为直链或支化的烃链,具有约 1 ~ 约 20 个碳、优选为约 1 ~ 约 12 个碳的烷基,苯基,环状基团,或它们的混合, R₂ 为氢,甲基,或它们的混合。在一种实施方式中, R₁ 为苯基, R₂ 为氢,且 n 为约 2。

[0076] 此外,二胺和三胺可与异氰酸酯一起使用以形成聚脲预聚物。在一种实施方式中,当意图在加工后期间将紫外线稳定剂或增白剂掺入时,可使用芳族二胺。合适的芳族胺描述于例如美国专利 5,484,870 中。例如,可用的芳族多胺包括聚亚甲基-二对氨基苯甲酸酯,聚乙二醇-双(4-氨基苯甲酸酯),聚四亚甲基醚二醇-二对氨基苯甲酸酯,聚丙二醇-二对氨基苯甲酸酯、和它们的混合物。此外,可用于形成本发明的预聚物的三胺包括 N, N, N', N' - 四甲基乙二胺,1,4-二偶氮双环(2,2,2)-辛烷, N-甲基-N'-二甲基氨基乙基哌嗪, N, N-二甲基苯甲基胺,己二羧双(N, N-二乙基氨基乙基)酯, N, N-二乙基苯甲基胺,五甲基二亚乙基三胺, N, N-二甲基环己基胺, N, N, N', N' - 四甲基-1,3-丁二胺, N, N-二甲基-β-苯乙基胺,1,2-二甲基咪唑,和 2-甲基咪唑。

[0077] 本发明的实践中使用的胺封端的化合物的名义 (nomonal) 胺官能度约 1.7 ~ 约 6, 优选为约 2 ~ 约 4。虽然官能度约 2 的胺封端的化合物通常期望具有改进的物理性质, 但也可通过更高的官能度获得优异的耐剪切性。

[0078] 通过使用基于疏水链段的胺封端的基团, 本发明的聚脲组合物的耐水性可比由胺封端的亲水性链段形成的那些聚脲组合物更好。因此, 在一种实施方式中, 胺封端的化合物包括疏水骨架, 例如, 基于不饱和或饱和的烃的胺封端的化合物。胺封端的烃的一个实例为胺封端的聚丁二烯。

[0079] 胺封端的化合物还可与其它多元醇共混以制成与过量异氰酸酯反应以形成聚脲预聚物的共聚物。但是, 一旦使用多元醇, 聚脲预聚物中的过量的异氰酸酯与该多元醇中的羟基反应并形成氨基甲酸酯键, 这得到的不再是纯聚脲的组合物, 而是聚脲 / 氨基甲酸酯组合物。这样的组合物明显不同于仅包含异氰酸酯、胺封端的化合物、和固化剂的聚脲组合物。

[0080] 异氰酸酯组分

[0081] 为了制备本文所述的聚脲和聚 (氨基甲酸酯 - 共聚 - 脲) 弹性体, 使用至少一种这样的第一多异氰酸酯, 其反应性大于 4,4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯 (H_{12} MDI)。在进一步的实施方式中, 该第一异氰酸酯的反应性大于异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)。所述反应性可由本领域技术人员通过测量游离异氰酸酯 (NCO) 相对于异氰酸酯反应性组分的消失而容易地确定。这样的测量可在脲或氨基甲酸酯促进催化剂的存在或不存在下进行。这样的反应性确定的实例在本文的反应性研究的标题下给出。

[0082] 在一种实施方式中, 当第一多异氰酸酯用于制备聚脲预聚物时, 任何第二多异氰酸酯将具有不同于该预聚物的反应性的反应性。因此所述第一和第二多异氰酸酯可为相同的, 其中预聚物的反应性将不同于多异氰酸酯单体。在进一步的实施方式中, 当使用一步法时, 其中存在第一和第二多异氰酸酯以进行与胺封端的化合物的反应, 所述第一和第二异氰酸酯将具有不同的反应性。

[0083] 在进一步的实施方式中, 当使用脂族多异氰酸酯或其衍生物时, 脂族多异氰酸酯的官能度通常为 1.7 ~ 2.3。因此这样的混合物含有单体、二聚体和更高的低聚物, 使得异氰酸酯的总体官能度低于 2.4。在另一种实施方式中, 当使用芳族多异氰酸酯时, 该芳族多异氰酸酯通常具有 1.7 ~ 2.3 的官能度。

[0084] 当使用没有在预聚物的形成中使用的第二多异氰酸酯时, 所述多异氰酸酯通常具有在 20°C 低于 0.01mmHg 的蒸气压。在进一步的实施方式中, 所述多异氰酸酯具有在 20°C 低于 0.008、低于 0.007 或低于 0.006mmHg 的蒸气压。可使用的多异氰酸酯包括脂族, 脂环族, 芳族脂族, 芳族, 它们的任何衍生物, 以及每分子具有两个或更多个异氰酸酯 (NCO) 基团的这些化合物的组合, 其中所述多异氰酸酯符合上述条件。如这里使用的, 芳族脂族化合物应理解为是含有芳族环的那些, 其中异氰酸酯基团不直接连接到该环。芳族脂族化合物的一个实例为四亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)。

[0085] 合适的含有异氰酸酯的组分包括具有以下通式结构的二异氰酸酯: $O=C=N-R-N=C=O$, 其中 R 为有约 1 ~ 约 20 个碳原子的环状的, 芳族的, 或直链或支化的烃基团。异氰酸酯还可含有一个或多个环状基团或一个或多个苯基。当多个环状基团或芳族基团存在时, 含有约 1 ~ 约 10 个碳原子的直链的和 / 或支化的烃可作为环状基团或芳族基团之间的

间隔体存在。在一些情况下,环状基团或芳族基团可分别在 2-、3-、和 / 或 4- 位,或在邻-、间-、和 / 或对位被取代。取代基可包括,但不限于,卤素,伯、仲、或季烷基,或它们的混合。

[0086] 芳族异氰酸酯的实例包括包含 2,2'-、2,4'-、和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的取代的和异构体混合物;3,3'-二甲基-4,4'-二亚苯基二异氰酸酯 (TODI);甲苯二异氰酸酯 (TDI);碳二亚胺改性的液体 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;对亚苯基二异氰酸酯 (PPDI);间-亚苯基二异氰酸酯 (MPDI);三苯基甲烷-4,4'-和三苯基甲烷-4,4''-三异氰酸酯;萘-1,5-二异氰酸酯;2,4'-4,4'-,和 2,2'-二苯基二异氰酸酯;聚亚苯基聚亚甲基多异氰酸酯 (PMDI) (也称为聚合物 PMDI);MDI 和 PMDI 的混合物;PMDI 和 TDI 的混合物。

[0087] 当形成饱和聚脲预聚物时,以下为可使用的饱和异氰酸酯的实例,亚乙基二异氰酸酯;亚丙基-1,2-二异氰酸酯;四亚甲基-1,2-二异氰酸酯;四亚甲基-1,3-二异氰酸酯;四亚甲基-1,4-二异氰酸酯;1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷和两种异构体的混合物,1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI);八亚甲基二异氰酸酯;十亚甲基二异氰酸酯;2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯;2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯;十二烷-1,12-二异氰酸酯;环丁烷-1,3-二异氰酸酯;环己烷-1,2-二异氰酸酯;环己烷-1,3-二异氰酸酯;环己烷-1,4-二异氰酸酯;甲基环亚己基二异氰酸酯 (HTDI);2,4-甲基环己烷二异氰酸酯;2,6-甲基环己烷二异氰酸酯;4,4'-二环己基二异氰酸酯;2,4'-二环己基二异氰酸酯;1,3,5-环己烷三异氰酸酯;异氰酸基甲基环己烷异氰酸酯;1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷;异氰酸基乙基环己烷异氰酸酯;双(异氰酸基甲基)-环己烷二异氰酸酯;4,4'-双(异氰酸基甲基)二环己烷;2,4'-双(异氰酸基甲基)二环己烷;异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI);HDI 的三异氰酸酯;2,2,4-三甲基-1,6-己烷二异氰酸酯 (TMDI) 的三异氰酸酯;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (H_{12} MDI);2,4-六氢甲苯二异氰酸酯;2,6-六氢甲苯二异氰酸酯;1,2-、1,3-、和 1,4-亚苯基二异氰酸酯。

[0088] 可使用的芳族脂族异氰酸酯的实例包括 1,2-、1,3-、和 1,4-二甲苯二异氰酸酯;间-四甲基二甲苯二异氰酸酯 (m-TMXDI);对四甲基二甲苯二异氰酸酯 (p-TMXDI)。

[0089] 任意多异氰酸酯的三聚体化的异氰脲酸酯,如甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯,二苯基甲烷二异氰酸酯的三聚体,四甲基二甲苯二异氰酸酯的三聚体,六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯,和它们的混合物;任意多异氰酸酯的二聚体化的脲二酮或脲酮亚胺,如甲苯二异氰酸酯的脲二酮或脲酮亚胺,六亚甲基二异氰酸酯的脲二酮或脲酮亚胺,和它们的混合物;得自以上异氰酸酯和多异氰酸酯的改性多异氰酸酯;和它们的混合物。

[0090] 在一种实施方式中,第一多异氰酸酯为至少一种芳族多异氰酸酯。在进一步的实施方式中,该芳族异氰酸酯为 MDI, TDI, 它们的衍生物或它们的混合物。

[0091] 在另一种实施方式中,第一多异氰酸酯为至少一种脂族异氰酸酯。在另一种实施方式中,该脂族异氰酸酯为 HDI, 双(异氰酸基甲基)环己烷,它们的衍生物或它们的组合。

[0092] 在一种实施方式中,第二多异氰酸酯为至少一种芳族多异氰酸酯。在进一步的实施方式中,该芳族多异氰酸酯为 MDI, 或它们的衍生物。

[0093] 在另一种实施方式中,第二多异氰酸酯为至少一种脂族多异氰酸酯或它们的衍生物。在另一种实施方式中,该脂族异氰酸酯为 HDI 的衍生物(如二聚体/三聚体),双(异

氰酸基甲基)环己烷的衍生物,如二聚体/三聚体或它们的混合物。

[0094] 在另一种实施方式中,第一多异氰酸酯为至少一种芳族多异氰酸酯且第二多异氰酸酯为至少一种脂族异氰酸酯的衍生物,例如二聚体/三聚体衍生物。在进一步的实施方式中,第一多异氰酸酯为 MDI, TDI, 它们的衍生物或它们的混合物,且第二多异氰酸酯为脂族异氰酸酯,所述脂族异氰酸酯为 HDI 的衍生物,如二聚体/三聚体,双(异氰酸基甲基)环己烷,它们的衍生物或组合。

[0095] 在一种实施方式中,第一多异氰酸酯为对亚苯基二异氰酸酯(PPDI);亚甲苯二异氰酸酯(TODI);4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(4,4'-MDI);2,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(2,4'-MDI),甲苯-2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI);甲苯-2,6-二异氰酸酯(2,6-TDI);萘-1,5-二异氰酸酯(NDI);1,3-和1,4-二甲苯二异氰酸酯;1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1,3-环己基二异氰酸酯;1,4-环己基二异氰酸酯(CHDI);1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷,1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷,HDI 二聚体的脲二酮,1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷和1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷的脲二酮,或它们的混合物。在另一种实施方式中,第二异氰酸酯为4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(4,4'-MDI),2,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(2,4'-MDI),4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H₁₂MDI),聚亚苯基聚亚甲基多异氰酸酯(PMDI),或其酮亚胺,HDI 的脲二酮和 HDI 的三聚体化的异氰脲酸酯,1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷的三聚体化的异氰脲酸酯,1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷的脲二酮,1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷的脲二酮,1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷的三聚体化的异氰脲酸酯,1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷和1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷的混合物的脲二酮和三聚体化的异氰脲酸酯,或它们的混合物。

[0096] 在聚脲预聚物的形成中,期望具有至少一种这样的第一多异氰酸酯,其反应性大于 H₁₂MDI 的反应性并在进一步的实施方式中大于(IPDI)的反应性,且官能度为 1.7~2.3,并期望使该多异氰酸酯与至少一种胺封端的化合物反应。这确保了反应产物聚脲预聚物当其通过胺硬化剂(curative)扩链时具有足够的反应性以在加工条件下显现全部物理性质。

[0097] 在聚脲预聚物的制备中,有机多异氰酸酯单体可以相对于多胺化学计量过量的多异氰酸酯单体使用,例如, NCO : NH₂ 之比为大于 1 : 1,通常为约 2 : 1 或更大。使用这样的过量的多异氰酸酯单体可以制备具有特别窄的分子量分布的更规整的分子结构的预聚物,这改善了弹性体的回弹性。但是,当使用具有高蒸气压的 TDI 或其它异氰酸酯时,某些多异氰酸酯可由于高蒸气压而挥发。在加工中,可能不会总是存在足够的通风,因此将预聚物反应产物中未反应的多异氰酸酯单体去除是有益的。

[0098] 未反应的多异氰酸酯单体的去除在本领域中是已知的,参见例如美国专利 4,061,62;4,182,825;4,385,171;4,288,577;4,888,442 和英国专利 1,101,410。在使多异氰酸酯与胺封端的化合物反应后,如需要,未反应的多异氰酸酯可降低到低于反应混合物的约 1%,优选降低到低于约 0.1%。所述去除可例如通过蒸馏进行,其通常在搅拌型薄膜蒸馏设备(也称为薄膜蒸发器、刮膜蒸发器、短径蒸馏器)中进行。未反应的多异氰酸酯的去除得到了由于降低了暴露于蒸气的风险而更安全地处理的预聚物,并且在这里已发现带来了延长的适用期,以及在回弹性和清澈性上具有显著改进的最终固化部件。

[0099] 蒸馏的实际温度和压力条件应超过二异氰酸酯单体的蒸发点但不使聚氨酯预聚

物分解。因此,实际的温度和压力可以改变,并取决于所要除去二异氰酸酯单体、聚氨酯预聚物、聚氨酯预聚物反应产物混合物的其它组分等。

[0100] 蒸馏可以间歇地、半连续地、或连续地进行。通常,短的停留时间是优选的。优选的停留时间的范围可在约 10 秒~约 5 分钟。

[0101] 在聚脲弹性体的制备中,多异氰酸酯单体优选与上述长链(高分子量)胺封端的化合物反应以产生含有末端异氰酸酯基团的聚脲预聚物,然后所述末端异氰酸酯基团与短链(低分子量)胺或羟基官能的扩链剂(这里称为硬化剂)进行扩链以形成聚脲或聚(脲-共聚-氨基甲酸酯)弹性体。长链高分子量胺封端的化合物为树脂提供柔性和弹性性质,而低分子量扩链剂为得到的弹性体聚合物增加韧性和刚性。或者,多异氰酸酯单体、胺封端的化合物、和扩链剂组分可以同时反应,或一部分胺封端的化合物可以与多异氰酸酯单体预先反应,使其余的胺封端的化合物与扩链剂一起反应。

[0102] 由于使用高分子量胺封端的化合物并期望通过配制和/或汽提在预聚物中保持尽可能低的残余游离异氰酸酯单体,聚脲预聚物一般具有低的 NCO 含量。在一种实施方式中,游离异氰酸酯单体的量低于 0.8wt%。在进一步的实施方式中,游离单体的量低于 0.6wt%,低于 0.4wt%,低于 0.25wt%,或低于 0.1wt%。预聚物的 NCO 含量通常为 2wt%~低于 10wt%。在进一步的实施方式中,预聚物的 NCO 含量低于 8wt%。结果,对于高尔夫球壳应用来说,直接从预聚物得到的聚脲弹性体可能不能产生足够的硬度。因此,期望具有低蒸气压和足够的反应性的第二多异氰酸酯返混(back blend)到预聚物产物中以提高混合物的 NCO 含量,同时保持低蒸气压和期望的反应性特性。或者,第二多异氰酸酯可以与第一多异氰酸酯混合,然后使各异氰酸酯的混合物与胺封端的化合物反应。

[0103] 本领域中已描述了几种技术可用于降低预聚物反应产物混合物中多异氰酸酯单体的量。例如,英国专利 1,101,410 和美国专利 4,182,825 描述了在真空条件下蒸馏聚氨酯预聚物反应产物以减少二异氰酸酯的量的方法。美国专利 4,061,662 描述了通过使预聚物反应产物通过含有分子筛的柱子而从预聚物除去未反应的甲苯二异氰酸酯的方法。美国专利 4,385,171 描述了通过使预聚物反应产物与在大于二异氰酸酯的沸点的温度下沸腾的化合物进行共蒸馏而从聚氨酯预聚物除去未反应的二异氰酸酯的方法。美国专利 4,888,442 描述了由第一步和第二步组成的两步法,在第一步中,蒸馏预聚物反应产物以除去大部分二异氰酸酯,然后在第二步中,将溶剂加入经蒸馏的预聚物反应产物并使得到的混合物通过搅拌下的薄膜蒸发器。美国专利 4,288,577 描述了通过用己烷进行溶剂萃取来除去未反应的亚甲基双(4-苯基异氰酸酯)(MDI)。

[0104] 上述方法涉及减少聚氨酯预聚物产物中的二异氰酸酯化合物,如甲苯二异氰酸酯(TDI)、亚甲基-双(4-苯基)异氰酸酯(MDI)等。由于通过蒸馏除去多异氰酸酯必须在升高的温度下进行,保持产物的热稳定性是关键,因为过量的热可引发进一步的反应和导致 NCO 损失以及粘度提高。聚氨酯预聚物的热稳定性可以通过加入抗氧化剂和/或酸化预聚物产物而改进。但是,在聚脲预聚物的情况下,虽然加入抗氧化剂可能是有用的,但由于多胺的碱性,酸化不会产生良好的结果。

[0105] 硬化剂

[0106] 聚脲组合物可以通过用单一固化剂或固化剂的共混物交联聚脲预聚物而形成。本发明的实践中采用的扩链剂为羟基或胺官能的扩链剂。

[0107] 在一种实施方式中,固化剂为胺封端的固化剂。在进一步的实施方式中,固化剂为仲二胺固化剂。合适的胺封端的固化剂包括,但不限于,乙二胺;六亚甲基二胺;1-甲基-2,6-环己基二胺;2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-己二胺;4,4'-双(叔丁基氨基)-二环己基甲烷和它们的衍生物;1,4-双(叔丁基氨基)-环己烷;1,2-双(叔丁基氨基)-环己烷;4,4'-二环己基甲烷二胺;1,4-环己烷-双(甲基胺);1,3-环己烷-双(甲基胺);二甘醇双(氨基丙基)醚;2-甲基五亚甲基二胺;二氨基环己烷;二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;四亚乙基五胺;丙二胺;1,3-二氨基丙烷;二甲基氨基丙胺;二乙基氨基丙胺;酰亚胺基-双(丙胺);单乙醇胺,二乙醇胺;三乙醇胺;单异丙醇胺,二异丙醇胺;异佛尔酮二胺;4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺);3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺;3,5-二甲硫基-2,6-甲苯二胺;3,5-二乙硫基-2,4-甲苯二胺;3,5-二乙硫基-2,6-甲苯二胺;4,4'-双(仲丁基氨基)-二苯基甲烷和它们的衍生物;1,4-双(仲丁基氨基)-苯;1,2-双(仲丁基氨基)-苯;N,N'-二烷基氨基-二苯基甲烷;三亚甲基二醇-二对氨基苯甲酸酯;聚氧化四亚甲基-二对氨基苯甲酸酯;4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二亚乙基苯胺);4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺);间苯二胺;对苯二胺;N,N'-二异丙基-异佛尔酮二胺;聚氧丙二胺;基于环氧丙烷的三胺;3,3'-二甲基-4,4'-二氨基环己基甲烷;和它们的混合物。在一种实施方式中,胺封端的固化剂的分子量可为约64或更大。在另一种实施方式中,胺-固化剂的分子量为约2000或更少。此外,任何以上列出的胺封端的基团可用作固化剂以与聚脲预聚物反应。

[0108] 适用于本发明的饱和胺封端的固化剂包括,但不限于,乙二胺;六亚甲基二胺;1-甲基-2,6-环己基二胺;2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-己二胺;4,4'-双(仲丁基氨基)-二环己基甲烷;1,4-双(仲丁基氨基)-环己烷;1,2-双(仲丁基氨基)-环己烷;4,4'-双(仲丁基氨基)-二环己基甲烷的衍生物;4,4'-二环己基甲烷二胺;1,4-环己烷-双(甲基胺);1,3-环己烷-双(甲基胺);二甘醇双(氨基丙基)醚;2-甲基五亚甲基-二胺;二氨基环己烷;二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;四亚乙基五胺;丙二胺;1,3-二氨基丙烷;二甲基氨基丙胺;二乙基氨基丙胺;酰亚胺基-双(丙胺);单乙醇胺,二乙醇胺;三乙醇胺;单异丙醇胺,二异丙醇胺;异佛尔酮二胺;和它们的混合物。

[0109] 在一种实施方式中胺官能的扩链剂为烷基化芳族二胺,优选烷基化甲苯二胺(烷基化TDA)或烷基化亚甲基二苯胺(烷基化MDA)。这些芳族二胺的烷基优选具有1~约20个碳原子,更优选1~约6个碳原子。

[0110] 在另一种实施方式中,烷基化TDA为3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺和3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺(DETDA)的混合物。尤其可用的为Ethacure 100LC,其为可从Albemarle, Inc获得的低色类型(low color version)。其它合适的烷基化芳族二胺列于美国专利4,631,298中,如2,4,6-三乙基-间苯二胺(TEMPDA);3,5-二异丙基-2,4-二氨基甲苯;3,5-二仲丁基-2,6-二氨基甲苯;3-乙基-5-异丙基-2,4-二氨基甲苯;4,6-二异丙基-间苯二胺;4,6-二叔丁基-间苯二胺;4,6-二乙基-间苯二胺;3-异丙基-2,6-二氨基甲苯;5-异丙基-2,4-二氨基甲苯;4-异丙基-6-甲基-间苯二胺;4-异丙基-6-叔丁基-间苯二胺;4-乙基-6-异丙基-间苯二胺;4-甲基-6-叔丁基-间苯二胺;4,6-二仲丁基-间苯二胺;4-乙基-6-叔丁基-间苯二胺;4-乙基-6-仲丁基-间苯二胺;4-乙基-6-异丁基-间苯二胺;4-异丙基-6-异丁基-间苯二胺;4-异丙基-6-仲丁基-间苯

二胺 ;4-叔丁基-6-异丁基-间苯二胺 ;4-环戊基-6-乙基-间苯二胺 ;4-环己基-6-异丙基-间苯二胺 ;4,6-二环戊基-间苯二胺 ;2,2',6,6'-四乙基-4,4'-亚甲基双苯胺 ;2,2',6,6'-四异丙基-4,4'-亚甲基双苯胺 (亚甲基双二异丙基苯胺) ;2,2',6,6'-四仲丁基-4,4'-亚甲基双苯胺 ;2,2'-二甲基-6,6'-二叔丁基-4,4'-亚甲基双苯胺 ;2,2'-二叔丁基-4,4'-亚甲基双苯胺 ;2-异丙基-2',6'-二乙基-4,4'-亚甲基双苯胺等。

[0111] 当MDI代替TDI用作异氰酸酯时,上述烷基化TDA型扩链剂赋予非常短的适用期,这适于RIM或LIM型体系。如期望较长的适用期,如用于压缩模制,可使用羟基官能的扩链剂、较慢的芳族二胺或位阻脂族仲二胺。合适的较慢的芳族二胺的实例包括4,4'-亚甲基双氯苯胺(MOCA),4,4'-亚甲基双氯-2,6-二乙基苯胺(MCDEA),1,3-丙二醇双(4-氨基苯甲酸酯),二甲硫基-2,4-甲苯二胺和二甲硫基-2,6-甲苯二胺(DMTDA,可作为这些异构体的混合物在商业上获得),聚氧亚丁基双-4,4'-氨基苯甲酸酯,4-氯-3,5-二氨基苯甲酸异丁基酯,4,4'-双(叔丁基氨基)二苯基甲烷(Unilink® 4200),4,4'-双(仲丁基氨基)-二环己基甲烷(Clearlink® 1000),N,N'-二异丙基-异佛尔酮二胺,可以商品名Jefflink购自Huntsman Corporation等。在一种实施方式中,固化剂为二甲硫基-2,4-甲苯二胺和二甲硫基-2,6-甲苯二胺。

[0112] 本发明的固化剂可用冻结点抑制剂改性以产生凝固开始较慢的并具有存储稳定的颜料分散性的硬化剂共混物。许多胺封端的固化剂具有相对高的冻结点,例如,六亚甲基二胺(105.8°F.),二乙醇胺(82.4°F.),三乙醇胺(69.8°F.),二异丙醇胺(73.4°F.),和三异丙醇胺(111.2°F.)。这样的胺封端的固化剂可用胺封端的冻结点抑制剂或胺封端的冻结点抑制剂混合物改性。合适的胺封端的冻结点抑制剂包括,但不限于,乙二胺,1,3-二氨基丙烷,二甲基氨基丙胺,四亚乙基五胺,1,2-丙二胺,二乙基氨基丙胺,2,2,4-三甲基-1,6-己二胺,2,4,4-三甲基-1,6-己二胺,和它们的混合物。

[0113] 冻结点抑制剂通常以足以降低固化剂冻结点的量加入,其通过合适的量防止颜料分散性的丧失,但不会影响高尔夫球的物理性质。在一种实施方式中,冻结点抑制剂以硬化剂共混物(即固化剂,冻结点抑制剂)的量的约5重量%或更大的量加入固化剂。在另一种实施方式中,冻结点抑制剂以大于约8重量%的硬化剂共混物的量存在。在再一种实施方式中,冻结点抑制剂以约10%或更大的量存在。在又一种实施方式中,硬化剂共混物包含占硬化剂共混物的约12%或更大的量的冻结点抑制剂。硬化剂共混物还可包含占硬化剂共混物的约14%或更大的量的冻结点抑制剂。

[0114] 此外,在冻结和接下来的解冻之后,改性的硬化剂共混物的颜料分散优选为大于0的Hegman等级,优选为约1或更大,和更优选为约2或更大。在一种实施方式中,改性硬化剂共混物在冻结/解冻循环后的颜料分散为约3或更大的Hegman等级。在另一种实施方式中,改性硬化剂共混物在冻结和解冻后为约4或更大的Hegman等级,优选为约5或更大。在再一种实施方式中,改性硬化剂共混物在冻结和解冻后为约6或更大的Hegman等级。在又一种实施方式中,改性硬化剂共混物在冻结和解冻后为约7或更大的Hegman等级。

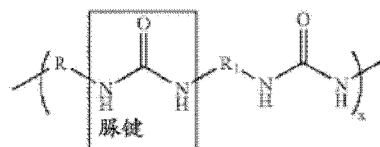
[0115] 为了进一步改进所得聚脲弹性体的耐剪切性和耐热性,多官能的固化剂可以用于帮助改进交联。在一种实施方式中,多官能的固化剂用相容的冻结点抑制剂改性。例如,三醇如三羟甲基丙烷或四醇如N,N',N'-四(2-羟基丙基)乙二胺可加入组合物。在一种

实施方式中,伯二胺如 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷或 4,4'-二氨基二环己基甲烷加入聚脲组合物。用于改进聚脲弹性体的交联的可用的三胺固化剂包括,但不限于:基于环氧丙烷的三胺;基于三羟甲基丙烷的三胺;基于甘油的三胺;N,N-双{2-[(氨基羰基)氨基]乙基}-脲;N,N',N''-三(2-氨基乙基)-甲烷三胺;N1-(5-氨基戊基)-1,2,6-己烷三胺;1,1,2-乙烷三胺;N,N',N''-三(3-氨基丙基)-甲烷三胺;N1-(2-氨基乙基)-1,2,6-己烷三胺;N1-(10-氨基癸基)-1,2,6-己烷三胺;1,9,18-十八烷三胺;4,10,16,22-四氮杂二十五烷-1,13,25-三胺;N1-{3-[[4-[(3-氨基丙基)氨基]丁基]氨基]丙基}-1,2,6-己烷三胺;二-9-十八烷基-(Z,Z)-1,2,3-丙烷三胺;1,4,8-辛烷三胺;1,5,9-壬烷三胺;1,9,10-十八烷三胺;1,4,7-庚烷三胺;1,5,10-癸烷三胺;1,8,17-十七烷三胺;1,2,4-丁烷三胺;丙烷三胺;1,3,5-戊烷三胺;N1-{3-[[4-[(3-氨基丙基)氨基]丁基]氨基]丙基}-1,2,6-己烷三胺;N1-{4-[(3-氨基丙基)氨基]丁基}-1,2,6-己烷三胺;2,5-二甲基-1,4,7-庚烷三胺;N1-(6-氨基己基)-1,2,6-己烷三胺;6-乙基-3,9-二甲基-3,6,9-十一烷三胺;1,5,11-十一烷三胺;1,6,11-十一烷三胺;N,N-双(氨基甲基)-甲烷二胺;N,N-双(2-氨基乙基)-1,3-丙烷二胺;甲烷三胺;N1-(2-氨基乙基)-N2-(3-氨基丙基)-1,2,5-戊烷三胺;N1-(2-氨基乙基)-1,2,6-己烷三胺;2,6,11-三甲基-2,6,11-十二烷三胺;1,1,3-丙烷三胺;6-(氨基甲基)-1,4,9-壬烷三胺;1,2,6-己烷三胺;N2-(2-氨基乙基)-1,1,2-乙烷三胺;1,3,6-己烷三胺;N,N-双(2-氨基乙基)-1,2-乙烷二胺;3-(氨基甲基)-1,2,4-丁烷三胺;1,1,1-乙烷三胺;N1,N1-双(2-氨基乙基)1,2-丙烷二胺;1,2,3-丙烷三胺;2-甲基-1,2,3-丙烷三胺;和它们的混合物。

[0116] 此外,聚脲预聚物可用单一的羟基封端的固化剂或羟基封端的固化剂的混合物来固化。但是,一旦使用羟基封端的固化剂,聚脲预聚物中过量的异氰酸酯与固化剂中的羟基反应并形成氨基甲酸酯键,这得到了不再是纯聚脲组分,而是聚脲/氨基甲酸酯组分。

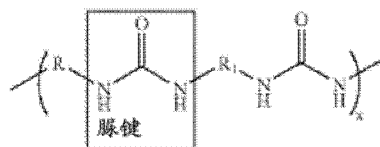
[0117] 如这里使用的,纯聚脲组分,即聚脲/脲,仅含有具有以下通式结构的脲键:

[0118]



[0119] 其中 x 为链长,即约 1 或更大,和 R 和 R₁ 为具有约 1 ~ 约 20 个碳的直链或支化的烃链。另一方面,聚脲/氨基甲酸酯组合物含有脲和氨基甲酸酯键,其中氨基甲酸酯键具有以下通式结构:

[0120]



[0121] 其中 x 为链长,即约 1 或更大,和 R 和 R₁ 为具有约 1 ~ 约 20 个碳的直链或支化的烃链。

[0122] 合适的羟基封端的固化剂包括,但不限于,乙二醇;二甘醇;聚乙二醇;丙二醇;2-甲基-1,3-丙二醇;2-甲基-1,4-丁二醇;一缩二丙二醇;聚丙二醇;1,2-丁二醇;1,3-丁二醇;1,4-丁二醇;2,3-丁二醇;2,3-二甲基-2,3-丁二醇;三羟甲基丙烷;环己基二

甲醇 ;三异丙醇胺 ;N, N, N' , N' - 四 -(2- 羟基丙基) - 乙二胺 ;二甘醇双 (氨基丙基) 醚 ;1, 5- 戊二醇 ;1, 6- 己二醇 ;1, 3- 双 (2- 羟基乙氧基) 环己烷 ;1, 4- 环己基二甲醇 ;1, 3- 双 [2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基] 环己烷 ;1, 3- 双 {2-[2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基] 乙氧基} 环己烷 ;聚四亚甲基醚二醇, 优选分子量范围在约 250 ~ 约 3900 ;间苯二酚 - 二 (β - 羟基乙基) 醚及其衍生物 ;氢醌 - 二 (β - 羟基乙基) 醚及其衍生物 ;1, 3- 双 (2- 羟基乙氧基) 苯 ;1, 3- 双 [2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基] 苯 ;N, N- 双 (β - 羟基丙基) 苯胺 ;2- 丙醇 -1, 1' - 苯基氨基双 ;和它们的混合物。羟基 - 封端的固化剂的分子量可为至少约 50。在一种实施方式中, 羟基 - 封端的固化剂的分子量为约 2000 或更少。

[0123] 在一种实施方式中, 制备光稳定的组合物时, 通常使用饱和的羟基封端的固化剂。所述饱和的羟基封端的固化剂包括, 但不限于, 乙二醇 ;二甘醇 ;聚乙二醇 ;丙二醇 ;2- 甲基 -1, 3- 丙二醇 ;2, - 甲基 -1, 4- 丁二醇 ;一缩二丙二醇 ;聚丙二醇 ;1, 2- 丁二醇 ;1, 3- 丁二醇 ;1, 4- 丁二醇 ;2, 3- 丁二醇 ;2, 3- 二甲基 -2, 3- 丁二醇 ;三羟甲基丙烷 ;环己基二甲醇 ;三异丙醇胺 ;N, N, N' , N' - 四 -(2- 羟基丙基) - 乙二胺 ;二甘醇双 (氨基丙基) 醚 ;1, 5- 戊二醇 ;1, 6- 己二醇 ;1, 3- 双 (2- 羟基乙氧基) 环己烷 ;1, 4- 环己基二甲醇 ;1, 3- 双 [2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基] 环己烷 ;1, 3- 双 {2-[2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基] 乙氧基} 环己烷 ;分子量范围在约 250 ~ 约 3900 的聚四亚甲基醚二醇 ;和它们的混合物。

[0124] 因此, 两种类型的固化剂即羟基封端的和胺硬化剂都可包含一个或多个饱和的, 不饱和的, 芳族的, 和环状的基团。而且, 羟基封端的和胺硬化剂可包含一个或多个卤素基团。为了进一步改进所得聚脲弹性体的耐剪切性, 可以使用三官能的固化剂以帮助改进交联。

[0125] 本领域技术人员意识到, 高尔夫球和高尔夫球组件的各种性质例如硬度可通过调节预聚物与固化剂之比来控制, 该比例为预聚物的 NCO 含量和固化剂的分子量的函数。预聚物的异氰酸酯含量和硬化剂混合物的当量决定所用的硬化剂总量。例如, 用 1, 4- 丁二醇固化的具有 6% 未反应的 NCO 基团的聚脲预聚物的比例为 15.6 : 1, 而用 4, 4' - 双 (仲丁基氨基) - 二环己基甲烷 (Clearlink 1000) 固化的相同预聚物的比例大约为 4.36 : 1。通常, 硬化剂当量与预聚物当量之比 (也称为理论%) 为约 60% ~ 约 120%, 优选为约 70% ~ 约 110%。

[0126] 所使用的固化剂的量决定了本发明的组合物是热塑性的还是热固性的, 将本发明的组合物模制成球的方法也将根据组合物的类型而变化。例如, 本发明的热塑性的聚脲组合物可用于制造热塑性的粒料, 所述粒料可以通过注塑或压缩模制成型为球。热固性的聚脲组合物可流延在球上。此外, 本发明的热塑性的和热固性的聚脲组合物还可使用反应注塑 (RIM) 和液体注塑 (LIM) 技术形成在芯周围。

[0127] 有两种用于加工脲弹性体的基本技术 : 一步法技术和预聚物技术。一步法技术使异氰酸酯、胺封端的化合物、和固化剂在一个步骤中反应, 而预聚物技术需要胺封端的化合物和异氰酸酯首先反应以产生聚脲预聚物, 接下来是预聚物和固化剂之间的反应。两种方法都可用于制备本发明的聚脲组合物, 但是, 预聚物技术是优选地, 因为其提供对化学反应更好的控制, 从而得到更均匀的性质的弹性体。

[0128] 可以组合使用多于一种的扩链剂, 或可与高分子量的胺封端的化合物或多元醇组合使用, 条件是它们不对最终产物有显著的不利影响。使用这样的组合将允许使用同一预

聚物制备多于一种的硬度,这对于总是要求制造多种不同硬度的氨基甲酸酯的加工者是有利的,因此,可以在不更换预聚物的情况下这样作。

[0129] 这里描述的聚脲化合物和多异氰酸酯混合物可用于制造两层,三层,四层等的高尔夫球。两层高尔夫球通常被视为具有实芯或缠绕的芯、和外层。实芯的实例为橡胶并可以作为一个单层实心或多层实心层。缠绕芯通常由包裹在实心的或填充液体的中心周围的弹性缠绕物制成。三层球具有覆盖芯的附加层,使得该球的特征在于具有芯、内壳层和外壳层。

[0130] 所述聚脲化合物和多异氰酸酯的混合物还可用于制造本领域中已知的高尔夫球的设计和工艺。描述了工艺和几何设计的美国专利的实例包括,例如,4,274,6378;6,506,130;6,595,873;7,504,855;7,491,787;7,481,956;7,473,194;7,468,006;7,458,904;7,452,291;7,446,150;7,438,651;7,435,192;7,427,243;7,388,053;7,361,103;7,357,734;7,357,733;和7,354,357。

[0131] 添加剂

[0132] 常规包含于聚氨酯和聚脲组合物中的额外材料也可加入到聚脲预聚物、改性的硬化剂共混物、或复合组合物中。这些额外的材料包括,但不限于,催化剂,润湿剂,着色剂,光亮剂,交联剂,增白剂如 TiO₂ 和 ZnO,UV 吸收剂,位阻胺光稳定剂,消泡剂,加工助剂,表面活性剂,和其它常规添加剂。例如,润湿添加剂可加入本发明的改性硬化剂共混物中以更有效地分散颜料。合适的润湿剂可购自 Byk-Chemle 和 Crompton Corporation 等。

[0133] 抗氧化剂,稳定剂,软化剂,增塑剂(包括内部和外部增塑剂),冲击改性剂,发泡剂,密度调节添加剂,增强材料,和相容剂也可加入本发明的任何组合物中。本领域的普通技术人员能意识到这些添加剂的目的和达到这些目的应采用的量。

[0134] 催化剂

[0135] 对于聚氨酯和聚脲组合物来说,催化剂也可用于促进预聚物和固化剂之间的反应。合适的催化剂包括,但不限于铋催化剂;辛酸锌;辛酸锡;锡催化剂如二月桂酸二丁锡(DABCO® T-12, Air Products and Chemicals, Inc. 制),二乙酸二丁锡(DABCO® T-1);辛酸锡(DABCO® T-9);氯化锡(II),氯化锡(IV),二甲氧化二丁锡(FASCAT® -4211),二甲基-双[1-十二烷酰基)氧基]锡烷(dimethyl-bis[1-oxonedecyl)oxy]stannane, FORMEZ® UL-28),巯基乙酸双异辛基酯二正辛锡(FORMEZ® UL-29);胺催化剂如三亚乙二胺(DABCC® 33-LV),三乙基胺,和三丁基胺;有机酸如油酸和乙酸;延迟催化剂如 POLYCAT™ SA-1, POLYCAT™ SA-2, POLYCAT™ 等;和它们的混合物。在一种实施方式中,催化剂为二月桂酸二丁锡。催化剂优选以足以催化反应性混合物中各组分的反应的量加入。在一种实施方式中,催化剂以组合物的约 0.001 重量%~约 5 重量%的量存在。例如,当使用锡催化剂如二月桂酸二丁锡时,催化剂优选以约 0.005%~约 1%的量存在。在另一种实施方式中,催化剂以约 0.05 重量%或更大的量存在。在另一种实施方式中,催化剂以约 0.5 重量%或更大的量存在。

[0136] 使用低水平的锡催化剂(典型地为约 0~约 0.04 重量%的总组合物)需要高温以达到合适的反应速率,这可导致预聚物降级。将催化剂的量提高到非常规的高水平能够降低工艺温度同时保持相当的固化级(stage)。使用较高的催化剂水平还使混合速度降低。因此,在一种实施方式中,锡催化剂以组合物的约 0.01 重量%~约 0.55 重量%的量存在。在另一种实施方式中,约 0.05%~约 0.4%的锡催化剂存在于组合物中。在又一种实

施方式中,锡催化剂以约 0.1%~约 0.25%的量存在。

[0137] 密度调节填料

[0138] 填料可加入本发明的聚氨酯和聚脲组合物中以影响流变和混合性质,比重(即密度改性填料),模量,撕裂强度,增强性等。填料通常为无机的,合适的填料包括多种金属,金属氧化物和盐,如氧化锌和氧化锡,以及硫酸钡,硫酸锌,碳酸钙,碳酸锌,碳酸钡,粘土,钨,碳化钨,二氧化硅阵列,再生料(regrind)(回收的芯材料,通常研磨至约 30 目的颗粒),高门尼粘度的橡胶再生料,和它们的混合物。

[0139] 例如,本发明的组合物可以通过共混多种密度调节填料来增强,所述密度调节填料例如,本领域技术人员已知的陶瓷,玻璃球(实心或空心的,和填充或未填充的),和纤维,无机颗粒,和金属颗粒,如金属片,金属粉,氧化物,和它们的衍生物。所述填料的选择取决于期望的高尔夫球类型,即单层的,两层的,多组件的,或缠绕的。通常,填料为密度大于 4g/cc 的无机填料,并以基于包含于所研究的层中的聚合物总重量的约 5~约 65 重量%的量存在。可用的填料的实例包括氧化锌、硫酸钡、氧化钙、碳酸钙和二氧化硅,以及它们的其它已知的相应盐和氧化物。

[0140] 对于特殊的球(例如,挥杆速度低的球手喜欢用较低重量的球)来说,填料还可用于调整芯或至少一个额外层的重量。

[0141] 光稳定剂

[0142] 用于制备壳的组分可含有至少一种光稳定组分以防止包含于其中的不饱和的组分的显著黄化。例如,光稳定剂的使用对于黄度差异(ΔY)为约 15 或更大的组合物来说是优选地,但也可加入黄度差异为约 12~约 15 的组合物。如这里使用的,光稳定剂可理解为包括位阻胺光稳定剂,紫外线(UV)吸收剂,和抗氧化剂。

[0143] 合适的光稳定剂包括,但不限于,TINUVIN® 292, TINUVIN® 328, TINUVIN® 213, TINUVIN® 765, TINUVIN® 770 和 TINUVIN® 622。TINUVIN® 产品可购自 Tarrytown, N. Y 的 Ciba Specialty Chemicals。在一种实施方式中,光稳定剂为 UV 吸收剂 TINUVIN® 328,其可用于芳族化合物。在另一种实施方式中,位阻胺光稳定剂 TINUVIN® 765 用于芳族或脂族化合物。此外,TINUVIN® 292 还可用于本发明的芳族或脂族组合物。

[0144] 染料以及光亮剂和荧光颜料也可包含于用根据本发明形成的聚合物制备的高尔夫球壳中。这样的附加成分可以实现它们期望的目的的任何量加入。

[0145] 在一种实施方式中,组合物优选仅包含饱和的组分,因为不饱和的组分随着时间黄化。虽然饱和组合物耐退色,但是,它们也不能免于老化后的机械性质上的劣化。UV 吸收剂和光稳定剂加入任何以上组合物可帮助保持拉伸强度,伸长率,和颜色稳定性。光稳定组分的使用还可有助于改进由于光降解造成的壳表面断裂。

[0146] 香味组分

[0147] 聚脲或聚氨酯组合物中使用的一些材料本身有异味,或在与其它材料或与氧的反应期间产生异味。例如,硬化剂 Ethacure 300 的异味归因于产物与氧反应时的二甲基二硫化物(DMDS)。如这里使用的,当异味阈值超过空气中 0.029mg/m³ 的阈值时,材料或组分是有异味的。香味组分或遮蔽组分可加入本发明的组合物以消除异味。香味组分优选以组合物的约 0.01%~约 1.5%重量的量加入。在一种实施方式中,香味组分以组合物的约 0.03 重量%或更大的量加入组合物。在另一种实施方式中,香味组分以组合物的约 1.2 重量%

或更少的量加入组合物。在又一种实施方式中,香味组分以组合物的约 0.5%~约 1%重量的量加入。例如,香味组分的最佳加载量可为组合物的约 0.08%重量,但如需要,可加入更多以增强效果。

[0148] 合适的香味组分包括,但不限于, Long Lasting Fragrance Mask#59672, Long Lasting Fragrance Mask#46064, Long Lasting Fragrance Mask#55248, Non-Descript Fragrance Mask#97779, Fresh and Clean Fragrance Mask#88177, 和 Garden Fresh Fragrance Mask#87473,均由 Mahwah, N. J 的 Flavor and Fragrance Specialties 制造。可加入本发明的组合物的香味组分的其它非限制性实例包括苯甲醛,苯甲酸苯甲基酯,丙酸苯甲酯,水杨酸苯甲酯,苯甲醇,肉桂醛,得自植物来源的天然油和精油,和它们的混合物。

[0149] 高尔夫球性质

[0150] 已知高尔夫球的性质如硬度,模量,芯直径,中间层厚度和壳层厚度对本发明的高尔夫球的击打特性如旋转,初始速度和触感是有影响的。例如,据信中间层的挠曲和 / 或拉伸模量对高尔夫球的“触感”有影响。应理解,本文中的范围是指彼此互混的,即一个范围的下限可以与另一范围的上限组合。

[0151] 组件尺寸

[0152] 高尔夫球组件的尺寸(即厚度和直径)可根据期望的性质改变。为了使用本文所述的聚脲组合物和异氰酸酯混合物以生产高尔夫球的目的,可采用任何层厚度。这里提供了关于层尺寸的各种实施方式的非限制性的实例。

[0153] 虽然 USGA 的规定限制了竞赛高尔夫球的大小为直径大于 1.68 英寸,但任何大小的高尔夫球都可用于打休闲高尔夫。高尔夫球的优选直径为约 1.68 英寸到约 1.8 英寸。更优选的直径为约 1.68 英寸到约 1.76 英寸。约 1.68 英寸到约 1.74 英寸的直径最优选地,但可以使用 1.7~约 1.95 英寸范围中的任何直径。优选地,芯和所有中间层的总直径为约 80%~约 98%的最终球的总直径。

[0154] 芯的直径可为约 0.09 英寸到约 1.65 英寸。在一种实施方式中,芯的直径为约 1.2 英寸到约 1.630 英寸。在另一种实施方式中,芯的直径为约 1.3 英寸到约 1.6 英寸,优选为约 1.39 英寸到约 1.6 英寸,和更优选为约 1.5 英寸到约 1.6 英寸。在又一种实施方式中,芯的直径为约 1.55 英寸到约 1.65 英寸。

[0155] 高尔夫球的芯还可相对于球的其余部分是特别大的。例如,在一种实施方式中,芯占球的约 90%~约 98%,优选球的约 94%~约 96%。在该实施方式中,芯的直径优选为约 1.54 英寸或更大,优选为约 1.55 英寸或更大。在一种实施方式中,芯的直径为约 1.59 英寸或更大。在另一种实施方式中,芯的直径为约 1.64 英寸或更少。

[0156] 当芯包括内芯层和外芯层时,内芯层优选为约 0.9 英寸或更大,外芯层的厚度优选为约 0.1 英寸或更大。在一种实施方式中,内芯层的直径为约 0.09 英寸到约 1.2 英寸,外芯层的厚度为约 0.1 英寸到约 0.8 英寸。在又一种实施方式中,内芯层直径为约 0.095 英寸到约 1.1 英寸,外芯层的厚度为约 0.20 英寸到约 0.03 英寸。

[0157] 壳典型地具有提供足够的强度、良好的性能特性、和耐久性的厚度。在一种实施方式中,壳厚度为约 0.02 英寸到约 0.35 英寸。壳的厚度优选为约 0.02 英寸到约 0.12 英寸,优选为约 0.1 英寸或更少。在一种实施方式中,外壳的厚度为约 0.02 英寸到约 0.07 英寸。在另一种实施方式中,壳的厚度为约 0.05 英寸或更少,优选为约 0.02 英寸到约 0.05 英寸。

在又一种实施方式中,所述高尔夫球的外壳层为约 0.02 英寸~约 0.045 英寸。在再一种实施方式中,外壳层为约 0.025 ~约 0.04 英寸厚。在一种实施方式中,外壳层为约 0.03 英寸厚。

[0158] 高尔夫球的中间层的厚度范围是大的,因为当使用中间层,即作为外芯层、内壳层、缠绕层、水分/蒸气阻隔层时有许多可能。中间层或内壳层的厚度可为约 0.3 英寸或更少。在一种实施方式中,中间层的厚度为约 0.002 英寸到约 0.1 英寸,优选为约 0.01 英寸或更大。在一种实施方式中,中间层的厚度为约 0.09 英寸或更少,优选为约 0.06 英寸或更少。在另一种实施方式中,中间层的厚度为约 0.05 英寸或更少,更优选为约 0.01 英寸到约 0.045 英寸。在一种实施方式中,中间层的厚度为约 0.02 英寸到约 0.04 英寸。在另一种实施方式中,中间层的厚度为约 0.025 英寸到约 0.035 英寸。在又一种实施方式中,中间层的厚度为约 0.035 英寸厚。在再一种实施方式中,内壳层为约 0.03 英寸到约 0.035 英寸厚。中间层和外壳层的这些厚度范围的各种组合可与这里所述的其它实施方式组合。

[0159] 中间层与外壳层的厚度之比优选为约 10 或更少,优选为约 3 或更少。在另一种实施方式中,中间层与外壳层的厚度之比为约 1 或更少。对于 1.68 英寸的球来说,芯和中间层一起形成直径优选为约 1.48 英寸或更大的内球。在一种实施方式中,1.68 英寸的球的内球的直径为约 1.52 英寸或更大。在另一种实施方式中,1.68 英寸球的内球的直径为约 1.66 英寸或更少。在又一种实施方式中,1.72 英寸(或更大)的球的内球直径为约 1.50 英寸或更大。在再一种实施方式中,1.72 英寸的球的内球直径为约 1.70 英寸或更少。

[0160] 硬度

[0161] 大多数高尔夫球由具有不同硬度例如硬度梯度的层组成以实现期望的性能特性。用本文中所述的组分制备的高尔夫球可用于制造在各层之间有硬度梯度的高尔夫球,以及各层具有相同硬度的那些高尔夫球。

[0162] 应理解,特别是对于本领域普通技术人员来说,“材料硬度”和“在高尔夫球上直接测得的硬度”之间有本质的区别。材料硬度由 ASTM-D2240 中给出的方法限定,通常包括测量由其硬度待测量的材料形成的平“板 (slab)”或“圆片 (botton)”的硬度。直接在高尔夫球(或其它球体表面)上测量的硬度为完全不同的测量,因此,得出不同硬度值。这种差异由多种因素导致,包括,但不限于,球构造(即芯的类型,芯和/或壳层的数量等),球(或球体)直径,和相邻层的材料组成。还应理解,两种测量技术不是直接相关的,因此,一种硬度值不可能简单地与另一种关联。

[0163] 芯可根据特定的高尔夫球构造而具有不同的硬度。在一种实施方式中,芯硬度为至少约 15 肖氏 A,优选为约 30 肖氏 A,其在成型的球体上测得。在另一种实施方式中,芯的硬度为约 50 肖氏 A ~约 90 肖氏 D。在又一种实施方式中,芯的硬度为为约 80 肖氏 D 或更少。在一些实施方式中,芯的硬度为约 30 ~约 65 肖氏 D,和更优选,芯的硬度为约 35 ~约 60 肖氏 D。

[0164] 中间层也可根据球的特定构造而具有不同的硬度。在一种实施方式中,中间层的硬度为约 30 肖氏 D 或更大。在另一种实施方式中,中间层的硬度为约 90 肖氏 D 或更少,优选为约 80 肖氏 D 或更少,和更优选为约 70 肖氏 D 或更少。在又一种实施方式中,中间层的硬度为约 50 肖氏 D 或更大,优选为约 55 肖氏 D 或更大。在一种实施方式中,中间层的硬度为约 55 肖氏 D ~约 65 肖氏 D。中间层还可为约 65 肖氏 D 或更大。

[0165] 当意图使中间层比芯层硬时,中间层硬度与芯硬度之比优选为约 2 或更少。在一种实施方式中,该比例为约 1.8 或更少。在又一种实施方式中,该比例为约 1.3 或更少。

[0166] 对于芯和中间层来说,壳硬度可根据高尔夫球的构造和期望的特性而变化。壳硬度与内球硬度之比为用于控制球的空气动力学、尤其是球的旋转的主要变量。通常,内球越硬则杆旋转越强,而壳越软则杆旋转越强。

[0167] 例如,当意图使中间层为球中的最硬点例如约 50 肖氏 D ~ 约 75 肖氏 D 时,壳材料的硬度可为约 20 肖氏 D 或更大,优选为约 25 肖氏 D 或更大,和更优选为约 30 肖氏 D 或更大,其在板上测量。在另一种实施方式中,壳本身的硬度为约 30 肖氏 D 或更大。尤其是,壳可为约 30 肖氏 D ~ 约 70 肖氏 D。在一种实施方式中,壳的硬度为约 40 肖氏 D ~ 约 65 肖氏 D,和在另一种实施方式中,为约 40 肖氏 D ~ 约 55 肖氏 D。在本发明的另一方面,壳的硬度为低于约 45 肖氏 D,优选低于约 40 肖氏 D,和更优选为约 25 肖氏 D ~ 约 40 肖氏 D。在一种实施方式中,壳的硬度为约 30 肖氏 D ~ 约 40 肖氏 D。

[0168] 在该实施方式中,当外壳层比中间层或内壳层软时,外壳材料与中间层材料的肖氏 D 硬度之比为约 0.8 或更少,优选为约 0.75 或更少,和更优选为约 0.7 或更少。在另一种实施方式中,该比例为约 0.5 或更少,优选为约 0.45 或更少。

[0169] 在又一种实施方式中,当壳和中间层材料具有基本相同的硬度时,该比例为约 0.1 或更少。当意图使壳层和中间层之间的硬度差不显著时,壳的硬度可为约 55 肖氏 D ~ 约 65 肖氏 D。在该实施方式中,外壳与中间层的肖氏 D 硬度之比为约 1.0 或更少,优选为约 0.9 或更少。

[0170] 壳硬度还可以肖氏 C 限定。例如,壳的硬度可为约 70 肖氏 C 或更大,优选为约 80 肖氏 C 或更大。在另一种实施方式中,壳的硬度为约 95 肖氏 C 或更少,优选为约 90 肖氏 C 或更少。

[0171] 在另一种实施方式中,壳层比中间层硬。在这种设计中,壳层与中间层的肖氏 D 硬度之比为约 1.33 或更少,优选为约 1.14 或更少。

[0172] 当构造两层球时,芯可比外壳软。例如,芯硬度的范围可在约 30 肖氏 D ~ 约 50 肖氏 D,壳硬度可为约 50 肖氏 D ~ 约 80 肖氏 D。在这种类型的构造中,壳硬度和芯硬度之比优选为约 1.75 或更少。在另一种实施方式中,该比例为约 1.55 或更少。根据材料,例如,如果本发明的组合物为酸官能的,其中酸基团至少被部分中和,则壳与芯的硬度之比优选为约 1.25 或更少。

[0173] 压缩值

[0174] 压缩值取决于所测量的组件的直径。采用这里描述的组分的高尔夫球的芯或部分芯的 Atti 压缩值优选低于约 80,更优选低于约 75。术语“Atti 压缩值”或“压缩值”定义为物体或材料相对于校正弹簧的弯曲(deflection)的弯曲值,用 Atti 压缩计测量,该压缩计可商购自 Union City, N.J 的 Atti Engineering Corp.。Atti 压缩值通常用于测量高尔夫球的压缩值。在另一种实施方式中,芯的压缩值为约 40 ~ 约 80,优选为约 50 ~ 约 70。在又一种实施方式中,芯的压缩值优选低于约 50,和更优选低于约 25。

[0175] 在一可替代的低压缩值的实施方式中,芯的压缩值为低于约 20,更优选低于约 10,和最优选为 0。但是,如本领域的普通技术人员已知的,根据本发明产生的芯可低于 Atti 压缩值计的测量值。

[0176] 高尔夫球芯还可具有软中心弯曲指数 (Soft Center Deflection Index, SCDI) 压缩值, 其为低于约 160, 更优选为约 40 ~ 约 160, 和最优选为约 60 ~ 约 120。

[0177] 在一种实施方式中, 高尔夫球的 Atti 压缩值优选为约 55 或更大, 优选为约 60 ~ 约 120。在另一种实施方式中, 高尔夫球的 Atti 压缩值为至少约 40, 优选为约 50 ~ 120, 和更优选为约 60 ~ 100。在又一种实施方式中, 高尔夫球的压缩值为约 75 或更大和约 95 或更少。例如, 高尔夫球的压缩值可优选为约 80 ~ 约 95。

[0178] 旋转速率

[0179] 如本领域的普通技术人员已知的, 高尔夫球的旋转速率根据高尔夫球构造而变化。在多层球例如芯、中间层、和壳中, 其中壳由本发明的聚脲或聚氨酯组合物形成, 球离开杆的旋转速率 (“杆旋转速率”) 优选为约 2700rpm 或更大。在一种实施方式中, 杆旋转速率为约 2800rpm ~ 约 3500rpm。在另一种实施方式中, 杆旋转速率为约 2900rpm ~ 约 3400rpm。在再一种实施方式中, 杆旋转速率可低于约 2700rpm。

[0180] 确定旋转速率的方法应为本领域的普通技术人员熟知的。确定旋转速率的方法的实例披露于美国专利 6, 500, 073, 6, 488, 591, 6, 286, 364, 和 6, 241, 622 中。

[0181] 挠曲模量

[0182] 通常高尔夫球的中间层的挠曲模量为约 500psi ~ 约 500, 000psi。更优选, 中间层的挠曲模量为约 1, 000psi ~ 约 250, 000psi。在进一步的实施方式中, 中间层的挠曲模量为约 2, 000psi ~ 约 200, 000psi。

[0183] 壳层的挠曲模量通常为约 2, 000psi 或更大, 和可为约 5, 000psi 或更大。在一种实施方式中, 壳的挠曲模量为约 10, 000psi ~ 约 150, 000psi。在进一步的实施方式中, 壳层的挠曲模量为约 15, 000psi ~ 约 120, 000psi。最优选地, 壳层的挠曲模量为约 18, 000psi ~ 约 110, 000psi。在另一种实施方式中, 壳层的挠曲模量为约 100, 000psi 或更少, 优选为约 80, 000 或更少, 和更优选为约 70, 000psi 或更少。例如, 壳层的挠曲模量可为约 10, 000psi ~ 约 70, 000psi, 约 12, 000psi ~ 约 60, 000psi, 或约 14, 000psi ~ 约 50, 000psi。

[0184] 在一种实施方式中, 当壳层的硬度为约 40 肖氏 D ~ 约 60 肖氏 D 和壳层的挠曲模量优选为约 55, 000psi ~ 约 65, 000psi。

[0185] 在一种实施方式中, 中间层与壳层的挠曲模量之比为约 0. 003 ~ 约 50。在另一种实施方式中, 中间层与壳层的挠曲模量之比为约 0. 006 ~ 约 4. 5。在又一种实施方式中, 中间层与壳层的挠曲模量之比为约 0. 11 ~ 约 4. 5。

[0186] 在一种实施方式中, 本发明的组合物用于具有硬度基本相同但挠曲模量不同的多壳层的高尔夫球中。在本发明的这一方面中, 两个壳层的挠曲模量之差优选为约 5, 000psi 或更少。在另一种实施方式中, 模量之差为约 500psi 或更大。在又一种实施方式中, 其中至少有一个被增强的两个壳层的模量之差为约 500psi ~ 约 10, 000psi, 优选为约 500psi ~ 约 5, 000psi。在一种实施方式中, 未增强的或未改性材料形成的两个壳层模量之差为约 1, 000psi ~ 约 2, 500psi。

[0187] 比重

[0188] 壳或中间层的比重优选为至少约 0. 7。在一种实施方式中, 中间层或壳的比重为约 0. 8 或更大, 优选为约 0. 9 或更大。例如, 在一种实施方式中, 高尔夫球的中间层的比重为约 0. 9 或更大和壳的比重为约 0. 95 或更大。在另一种实施方式中, 中间层或壳的比重为

约 1.00 或更大。在又一种实施方式中,中间层或壳的比重为约 1.05 或更大,优选为约 1.10 或更大。

[0189] 芯的比重可为约 1.00 或更大,优选为 1.05 或更大。例如,本发明高尔夫球的芯的比重可为约 1.10 或更大和壳的比重为约 0.95 或更大。

[0190] 粘合强度

[0191] 本发明的聚氨酯和聚脲组合物的粘合强度或剥离强度优选为约 51bf/in 或更大。在一种实施方式中,粘合强度为约 301bf/in 或更少。

[0192] 本领域技术人员知道测量粘合强度的方法。例如,十字划格测试 (cross-hatch test) 和重复球冲击测试可用于确定高尔夫球特定层的粘合强度。十字划格测试包括将材料在相互垂直方向上切割成小片,将一片玻璃纸胶带粘到该材料上,快速揭下胶带,和计数掉下的小片数。重复冲击测试包括使成品高尔夫球反复受到冲击,和目视检查从高尔夫球上剥离的覆盖膜。这些方法的实例提供在美国专利 5,316,730 中。

[0193] 耐水性

[0194] 由本发明的组合物形成的高尔夫球部分的耐水性可以在一段时间内的增重来表示。例如,在 100% 相对湿度和 72 °F 下 7 周时间内监测高尔夫球部分的重量变化有助于确定哪种球具有更好的耐水性。在一种实施方式中,本发明的高尔夫球部分在七周后的增重为约 0.15 克或更少。在另一种实施方式中,本发明高尔夫球在七周存储时间后的增重为约 0.13 克或更少。在再一种实施方式中,本发明高尔夫球在七周后的增重为约 0.09 克或更少。

[0195] 尺寸增加也可用作耐水性的指标。也就是说,高尔夫球吸收的水越多,则高尔夫球由于包含于高尔夫球部分最外层下的水而变得越大。优选地,高尔夫球不具有显著的尺寸增加。

[0196] 耐剪切性 / 耐切割性

[0197] 高尔夫球壳的耐切割性可使用等级为 1 ~ 5 的评估破坏和外观的剪切测试确定。在一种实施方式中,破坏等级为约 2 或更高。在进一步的实施方式中,剪切测试为约 3 或更高。在另一种实施方式中,破坏等级为约 4 或更高。高尔夫球的外观等级优选为约 3 或更高。在一种实施方式中,外观等级为约 4 或更高,最优选为约 5。

[0198] 光稳定性

[0199] 壳的光稳定性可通过黄度指数之差 (ΔYI) (即在预定的暴露时间之后测得的黄度—暴露之前的黄度) 来量化。在一种实施方式中,5 天 (120 小时) 的暴露之后的 ΔYI 为约 10 或更小。b 色彩维度中的差异 (Δb^* , 黄到蓝) 也是量化壳的光稳定性的方式。在一种实施方式中,5 天 (120 小时) 的暴露之后的 Δb^* 为约 4 或更小。

[0200] 热稳定性

[0201] 壳的热稳定性可通过壳在不同温度 (例如, -30°C ~ 50°C , 和更重要地 20°C ~ 50°C) 的硬度差异来量化。壳在给定温度下的硬度可通过 Durometer (ASTM D2240) 在该壳在该温度下老化 30 ~ 60 分钟来测量。然后,硬度下降 (即在 20°C 测得的硬度减去在 50°C 测得的硬度) 可以用于量化壳的热稳定性。高尔夫球的硬度下降优选为 10 或更小,更优选 6 或更小,和最优选 3 或更小。在一种实施方式中,硬度下降优选为约 8 或更小,更优选为约 6 或更小。

[0202] 实施例

[0203] 以下非限制性的实施例仅用于说明本发明的优选实施方式，并不解释为限制本发明，本发明的范围通过所附的权利要求限定。除非另有说明，百分比和份数以重量计。本发明将通过以下实施例而更明晰。

[0204] 反应性研究

[0205] 使用具有原位红外光谱仪 (FT-IR) 的 RC-1 反应器 / 量热计进行一组反应。将大约 1kg 的 2-乙氧基-乙醇 (2EE) 加入该反应器并使内容物平衡到期望的温度。然后将异氰酸酯注入并使用 FT-IR 监控 NCO 基团的消失以及氨基甲酸酯键的出现。过程中没有使用催化剂。使用了大量过量的羟基 ;OH : NCO 的典型摩尔比范围在 32 ~ 90。利用这样的配置测试各种二异氰酸酯 ;IPDI, H12MDI, HDI, 和 50/50 1,3-/1,4- 双 (异氰酸基甲基) 环己烷异构体 (ADI)。这些异氰酸酯的反应性的比较示于图 1。所有过程在相同的温度 (100°C) 和相似的 OH : NCO 摩尔比下进行。

[0206] 附图显示 HDI 是所检测的异氰酸酯中反应性最强的。IPDI 具有两个不同的 NCO 基团 : 伯基团和仲基团, 它们表现出不同的反应性。HMDI 是所检测的最慢的异氰酸酯, 其两个基团具有相同的反应性。1,3/1,4-ADI 是所检测的最快的环脂族异氰酸酯, 仅比 HDI 慢。发现异氰酸酯的反应性遵从 HDI > ADI > IPDI > H₁₂MDI 的顺序。

[0207] 各实施例中使用的原材料的详细情况如下。

[0208] 异氰酸酯 1-4,4-MDI, 可作为 ISONATE™ M125 购自 The Dow Chemical Company

[0209] 异氰酸酯 2-4,4-MDI 和 2,4-MDI 的 50/50 混合物, 可作为 ISONATE™500P 购自 The Dow Chemical company

[0210] 异氰酸酯 3- 为甲苯二异氰酸酯的 2,4- 和 2,6- 异构体的 80/20 共混物。

[0211] 异氰酸酯 4-4,4' - 亚甲基双 (环己基) 异氰酸酯, 也称作 H₁₂MDI, 可作为 DESMODUR™ W 购自 Bayer AG。

[0212] 异氰酸酯 5-HDI 的二聚体化脲二酮和 HDI 的三聚体化异氰酸酯的混合物, 作为 DESMODUR™ N3400 由 Bayer AG 供应。

[0213] 异氰酸酯 6-1,3- 双 (异氰酸基甲基) 环己烷和 1,4- 双 (异氰酸基甲基) 环己烷的 50/50 混合物。

[0214] 多胺 1- 多胺聚醚 JEFFAMINE™ SD 2001, 得自 Huntsman Corporation. (NN, - 双 (2- 丙基) 聚氧丙二胺)

[0215] 多胺 2- 多胺聚醚 VERSALINK™ 低聚物二胺 P1000, 得自 Air Product 多胺聚醚, (聚氧亚丁基 - 二对氨基苯甲酸酯)。

[0216] 多胺 3- 多胺烃, 胺封端的聚丁二烯多元醇, 分子量为约 2000。

[0217] 多胺 4- 多胺聚醚 JEFFAMINE™ XTJ 605, 得自 Huntsman Corporation. (环氧乙烷, 2- 甲基 -, 聚合物, 其具有 α - 氢 - ω - 羟基聚 (氧基 -1,4- 丁二基), 双 [甲基 -2-[(1- 甲基乙基) 氨基] 乙基] 醚)。

[0218] 固化剂 1-ETHACURE™ 100LC (二乙基甲苯二胺), 可购自 Albermarle Corporation.

[0219] 固化剂 2-ETHACURE™ SD 10 低色脂族胺, 可购自 Albermarle Corporation.

[0220] 固化剂 3-CLEARLINK™ 1000, 为脂族胺, 双 (4-N- 仲丁基氨基环己基) - 甲烷。

[0221] 固化剂 4-POLYCLEAR™ 136, 据报道其为脂族、改性异佛尔酮二胺 (3-(3-[2- 氰基乙基氨基) 甲基]-3,3,3- 三甲基- 环己基氨基丙腈, 可购自 BASF。

[0222] 固化剂 5- 二甲硫基甲苯二胺 (DMTDA), 可作为 ETHACURE™ 300 购自 Albermarle Corporation。

[0223] 预聚物实施例 1

[0224] 首先向反应器加入 20.33 克异氰酸酯 1。在氮气保护和搅拌下, 将 79.67 克多胺 1 逐步加入以避免超过 85°C 的放热条件。将所得混合物在搅拌下保持在约 75°C 的温度 5 小时以使反应完全。反应产物的 NCO 含量为 2.90%。然后将反应产物与异氰酸酯 4 以 87/13 的重量比共混。所得预聚物的 NCO 含量为 6.68%。

[0225] 预聚物实施例 2

[0226] 通过使 20.33 克异氰酸酯 1 与 79.67 克多胺 1 在与预聚物实施例 1 中相同的那些条件下反应来获得 MDI 聚脲预聚物。所得预聚物的 NCO 含量为 2.90%。然后将反应产物与异氰酸酯 5 以 80/20 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.68%。

[0227] 预聚物实施例 3

[0228] 通过使 20.33 克异氰酸酯 2 与 79.67 克多胺 1 在与预聚物实施例 1 中相同的那些条件下反应获得 MDI 聚脲预聚物。所得预聚物的 NCO 含量为 2.85%。然后将反应产物与异氰酸酯 5 以 80/20 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.63%。

[0229] 预聚物实施例 4

[0230] 使 40 克异氰酸酯 1 与 60 克多胺 1 在如预聚物实施例 1 中的那些条件下反应。反应产物的 NCO 含量为 10.52%。反应产物中的过量单体 MDI 通过短程蒸馏器在 140°C 的夹套温度和 0.2mbr 的真空下除去。所得预聚物测得具有 2.83% 的 NCO 含量, 含有低于 0.2% 的单体 MDI。然后, 经汽提的预聚物与异氰酸酯 5 以 80/20 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.65%。

[0231] 预聚物实施例 5

[0232] 通过使 14.30 克异氰酸酯 3 与 85.70 克多胺 1 在如预聚物实施例 1 中的那些条件下反应获得 TDI 聚脲预聚物。所得预聚物的 NCO 含量为 2.80%。然后, 该预聚物与异氰酸酯 5 以 80/20 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.60%。

[0233] 预聚物实施例 6

[0234] 通过使 16.75 克异氰酸酯 3 与 66.60 克多胺 1 和 16.65 克多胺 2 的共混物在如预聚物实施例 1 中的那些条件下反应获得 TDI 聚脲预聚物。所得预聚物的 NCO 含量为 3.65%。然后, 该预聚物与异氰酸酯 5 以 83/17 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.72%。

[0235] 预聚物实施例 7

[0236] 21.68 克异氰酸酯 3 与 78.32 克多胺 1 在如预聚物实施例 1 中的那些条件下反应。反应产物的 NCO 含量为 6.89%。反应产物中的过量单体 TDI 通过短程蒸馏器在 120°C 的夹套温度和 0.2mbr 真空下除去。所得预聚物的 NCO 含量为 2.86%, 含有低于 0.1% 的单体 TDI。然后, 经汽提的预聚物与异氰酸酯 5 以 80/20 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.89%。

[0237] 预聚物实施例 8

[0238] 23.68 克异氰酸酯 6 与 76.32 克多胺 1 在如预聚物实施例 1 中的那些条件下反应。

反应产物的 NCO 含量为 6.85%。反应产物中的过量单体 ADI 通过短程蒸馏器在 110°C 的夹套温度和 0.2mbr 的真空下除去。所得预聚物测得具有 2.84% 的 CO 含量,含有低于 0.1% 的单体 ADI。然后,经汽提的预聚物与异氰酸酯 5 以 80/20 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.71%。

[0239] 预聚物实施例 9

[0240] 23.68 克异氰酸酯 6 与 76.32 克多胺 3 在根据预聚物实施例 1 的条件下反应。反应产物的 NCO 含量为 6.88%。然后,反应产物中的过量单体 ADI 通过除去短程蒸馏器在 110°C 的夹套温度和 0.2mbr 的真空下。所得预聚物具有 2.86% 的 NCO 含量,含有低于 0.1% 的单体 ADI。然后,经汽提的预聚物与异氰酸酯 4 以 86/14 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.92%。

[0241] 预聚物实施例 10

[0242] 首先向反应器中加入 31.50 克异氰酸酯 1。在氮气保护和搅拌下,将 68.50 克多胺 4 逐步加入以避免超过 85°C 的放热条件。将所得混合物在搅拌下保持在约 75°C 的温度下 5 小时以使反应完全。反应产物的 NCO 含量为 6.68%。

[0243] 预聚物实施例 11

[0244] 通过使 22.78 克异氰酸酯 1 与 61.78 克多胺 1 和 15.44 克多胺 2 的共混物在根据预聚物实施例 1 的条件下反应获得 MDI 聚脲预聚物。所得预聚物的 NCO 含量为 3.71%。然后,该预聚物与异氰酸酯 5 以 83/17 的重量比共混。最终预聚物的 NCO 含量为 6.75%。

[0245] 比较预聚物实施例 1

[0246] 依照预聚物实施例 1 的工序,使 30.90 克异氰酸酯 4 与 69.10 克多胺 1 反应。所得预聚物的 NCO 含量为 6.90%。

[0247] 比较预聚物实施例 2

[0248] 依照预聚物实施例 1 的工序,使 43.00 克异氰酸酯 5 与 57.0 克多胺 1 反应。所得预聚物的 NCO 含量为 6.80%。

[0249] 高尔夫球实施例 1

[0250] 将 100 克 70°C 下的预聚物实施例 1 和 13.44 克室温的 Ethacure 100 LC 用在 2200rpm 下运行的 SpeedMixer DAC 400FV 混合 20 秒。然后将所得混合物倒入打开的压片模具中并倒入已被预加热到约 75°C 的多腔高尔夫球模具的上半部分中。在开始 10 秒后将另一相同混合物倒入该高尔夫球模具的下半部分。当模具上半部分的混合物凝胶到足以夹持高尔夫球芯时,将芯压入。然后将上半部分翻转并用下半部分匹配,这通过对齐用的销子辅助进行。在下半部分达到适于压缩模制的凝胶状态后,将两个半部分在压机中压在一起。然后将模具移至设定在 75°C 的加热炉中进行固化。35 分钟后,将球和压片从模具取出并放回炉中。在 75°C 下 4 小时后,将球和压片从炉中取出并置于室温下。在室温下老化约 7-10 天后,压片具有 59% 的回弹性和 47 肖氏 D 硬度。

[0251] 高尔夫球实施例 2

[0252] 依照高尔夫球实施例 1 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 2 与 13.44 克室温的 Ethacure 100 LC 混合。高尔夫球壳和压片以与高尔夫球实施例 1 中的那些类似的条件制造,不同的是球和压片仅在 75°C 固化 35 分钟后就脱模并置于室温。在室温下老化约 7-10 天后,所得弹性体具有 56% 的回弹性和 45 肖氏 D 硬度。

[0253] 高尔夫球实施例 3

[0254] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 3 与 13.33 克室温的 Ethacure 100 LC 混合。在室温下老化约 7-10 天,所得弹性体具有 52% 的回弹性和 46 肖氏 D 硬度。

[0255] 高尔夫球实施例 4

[0256] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 4 与 13.38 克室温的 Ethacure 100 LC 混合 35 秒。所得弹性体具有 61% 的回弹性和 47 肖氏 D 硬度。

[0257] 高尔夫球实施例 5

[0258] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 5 与 13.27 克室温的 Ethacure 100 LC 混合 35 秒。所得弹性体具有 60% 的回弹性和 45 肖氏 D 硬度。

[0259] 高尔夫球实施例 6

[0260] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 6 与 13.53 克室温的 Ethacure 100 LC 混合 25 秒。所得弹性体具有 59% 的回弹性和 46 肖氏 D 硬度。

[0261] 高尔夫球实施例 7

[0262] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 7 与 13.86 克室温的 Ethacure 100 LC 混合 45 秒。所得弹性体具有 61% 的回弹性和 48 肖氏 D 硬度。

[0263] 高尔夫球实施例 8

[0264] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 8 与 13.50 克室温的 Ethacure 100 LC 混合 45 秒。所得弹性体具有 56% 的回弹性和 46 肖氏 D 硬度。

[0265] 高尔夫球实施例 9

[0266] 依照高尔夫球实施例 1 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 9 与 13.90 克室温的 Ethacure 100 LC 混合 45 秒。高尔夫球壳和压片以与高尔夫球实施例 1 中那些类似的条件制造。所得弹性体具有 59% 的回弹性和 47 肖氏 D 硬度。

[0267] 高尔夫球实施例 10

[0268] 依照高尔夫球实施例 1 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 8 与 21.40 克室温的 Ethacure SD-10 混合 50 秒。高尔夫球壳和压片以与高尔夫球实施例 1 中那些类似的条件制造。所得弹性体具有 51% 的回弹性和 46 肖氏 D 硬度。

[0269] 高尔夫球实施例 11

[0270] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 8 与 24.53 克室温的 Clearlink 1000 混合 20 秒。所得弹性体具有 45% 的回弹性和 45 肖氏 D 硬度。

[0271] 高尔夫球实施例 12

[0272] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 8 与 21.25 克室温的 Polyclear 136 混合约 20 秒。所得弹性体具有 42% 的回弹性和 45 肖氏 D 硬度。

[0273] 高尔夫球实施例 13

[0274] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 10 与 16.16 克室温的 Ethacure 300 混合约 30 秒。所得弹性体具有 56% 的回弹性和 47 肖氏 D 硬度。

[0275] 高尔夫球实施例 14

[0276] 依照高尔夫球实施例 2 的工序,将 100 克 70°C 的预聚物实施例 11 与 15.87 克室温的 Ethacure 100 和 Ethacure 300 的共混物以 20/80 的重量比混合约 30 秒。所得弹性体

具有 58% 的回弹性和 48 肖氏 D 硬度。

[0277] 高尔夫球比较例 1

[0278] 依照高尔夫球实施例 1 的工序, 将 100 克 70°C 的比较预聚物实施例 1 与 13.88 克室温的 Ethacure 100 LC 混合 60 秒。高尔夫球壳和压片以与高尔夫球实施例 1 中那些类似的条件制造。所得弹性体具有 52% 的回弹性和 47 肖氏 D 硬度。

[0279] 高尔夫球比较例 2

[0280] 依照高尔夫球实施例 1 的工序, 将 100 克 70°C 的比较预聚物实施例 1 与 24.29 克室温的 Clearlink 1000 混合 20 秒。所得弹性体具有 40% 的回弹性和 45 肖氏 D 硬度。

[0281] 高尔夫球比较例 3

[0282] 依照高尔夫球实施例 1 的工序, 将 100 克 70°C 的比较预聚物实施例 2 与 24.13 克室温的 Clearlink 1000 混合 20 秒。所得弹性体具有 38% 的回弹性和 47 肖氏 D 硬度。

[0283] 高尔夫球比较例 4

[0284] 依照高尔夫球实施例 1 的工序, 将 100 克 70°C 的比较预聚物实施例 2 与 13.68 克室温的 Ethacure 100 LC 混合 30 秒。所得弹性体具有 46% 的回弹性和 48 肖氏 D 硬度。

[0285] 回弹性

[0286] 回弹性确定为根据 ASTM D 2632 的预定质量和形状的金属柱塞的回弹高度与下落高度之比, 其中使所述金属柱塞下落到弹性体试样上, 其中试样为至少 0.5 英寸厚并牢靠地固定以防止移动。在这样的测试中, 良好的高尔夫球壳材料应具有至少 40% 的回弹性。

[0287] 高尔夫球的剪切测试

[0288] 用两个并排放置的基于 PTMEG 的聚氨酯脲壳的市售高尔夫球 Titleist PRO V1 和 Callaway HX Tour 来测试高尔夫球。所有的球都由专业高尔夫选手用具有尖锐沟槽的劈起杆 (pitching wedge) 击打, 并标记球上的接触点。冲击速度为约 89 英里 / 小时, 在人工草皮垫上击打球以防止草或其它杂质进入球杆和球之间。对球的破坏以 0 到 5 的等级评分, 其中 5 表示根本没有痕迹的球, 3 表示对壳表面有显著破坏但没有损失材料的球, 0 表示壳被完全破坏的球。结果示于表 1。

[0289] 高尔夫球的热稳定性

[0290] 在室温 (23°C) 和 50°C 并在各温度下调适 60 分钟之后测量高尔夫球的硬度。记录 23°C 和 50°C 的硬度之差并示于表 1。

[0291] 表 1

[0292]

高尔夫球	剪切 评分	硬度, 肖氏 D	回弹性	热稳 定性	评价
实施例 1	4-	47	59%	5	壳上有轻微痕迹
实施例 2	4-	45	56%	4	壳上有细切痕
实施例 3	4	46	52%	4	壳上有轻微痕迹
实施例 4	4+	47	61%	3	非常好
实施例 5	4	45	60%	4	壳上有轻微痕迹
实施例 6	4+	46	59%	2	非常好
实施例 7	4	48	61%	3	壳上有轻微痕迹
实施例 8	4+	46	56%	2	非常好
实施例 9	4	47	59%	2	壳上有轻微痕迹
实施例 10	3~4	46	51%	8	壳上有小切痕
实施例 11	3	45	45%	7	壳上有小切痕
实施例 12	3	45	42%	8	壳上有微细切痕
实施例 13	4+	47	56%	2	非常好
实施例 14	4+	48	58%	2	非常好
球的比较例 1	0	47	52%	6	壳材料掉落
球的比较例 2	0	45	40%	9	壳材料掉落
球的比较例 3	1	47	38%	9	壳上有深切痕
球的比较例 4	1	48	46%	5	壳上有深切痕
Titleist PRO V1	3~4			2	壳上有微小切痕
Callaway HX Tour	4			2	壳上有轻微痕迹