



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101891629 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 201010243164. 9

C08G 18/32(2006. 01)

(22) 申请日 2005. 12. 30

(30) 优先权数据

60/665, 915 2005. 03. 28 US

(62) 分案原申请数据

200580049301. 2 2005. 12. 30

(71) 申请人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

(72) 发明人 约翰·Y.·李 大卫·W.·欧文斯

保罗·L.·文吉斯 朱迪特·奥加德

马哈茂德·萨巴西

韦尔农·O.·布兰特

(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 钟晶

(51) Int. Cl.

C07C 211/12(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 38 页

(54) 发明名称

二亚胺和仲二胺

(57) 摘要

本发明提供一种二亚胺和仲二胺, 并且提供具体的脂肪族仲二胺 N, N' - 二 - (3, 3- 二甲基 -2- 丁基) -1, 6- 二氨基己烷, 以及包含 N, N' - 二 - (3, 3- 二甲基 -2- 丁基) -1, 6- 二氨基己烷和 2, 4- 二乙基 -6- 甲基 -1, 3- 苯二胺与 4, 6- 二乙基 -2- 甲基 -1, 3- 苯二胺的混合物的增链剂。当使用本发明的增链剂, 或者与其它增链剂组合使用时, 本发明的增链剂表现出比目前所使用的增链剂更慢的固化速率。

1. 一种脂肪族仲二胺,其是 N,N' -二-(3,3-二甲基-2-丁基)-1,6-二氨基己烷。
2. 一种增链剂,其包含 N,N' -二-(3,3-二甲基-2-丁基)-1,6-二氨基己烷以及 2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺与 4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺的混合物。

二亚胺和仲二胺

[0001] 本申请是原申请的申请日为 2005 年 12 月 30 日,申请号为 200580049301.2,发明名称为《二亚胺和仲二胺》的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及由伯二胺制备二亚胺和仲二胺的方法,以及新型芳香族二亚胺和新型芳香族仲二胺。

背景技术

[0003] 有许多多官能化合物(包括二元醇和芳香族二胺)显示出可用于聚氨酯、聚脲、聚氨酯-脲聚合物的制备中的增链剂和/或用作环氧树脂的固化剂。这些化合物都没有使其普遍理想化的反应性,在通过使用其制备产物中,很多都不能提供令人满意的性质。因此,仍然需要寻找一种能够用作增链剂或固化剂的新型化合物。美国专利 4,806,616 教导使用某些 N,N'-二烷基苯二胺作为在聚氨酯和聚脲制备中的增链剂。在这点上,还可以参见例如 US 4,528,363,其教导使用脂肪族仲二胺作为树脂粘合剂的一部分;以及 US 6,218,480 B1,其公开了使用芳香族二胺作为聚氨酯的硬化剂。芳香族仲二胺也已经用作橡胶的抗降解剂,参见 US 4,900,868。

[0004] 亚胺通常是由伯胺与醛或酮的组合物制成的,这种亚胺可以用作香料(参见 US 3,625,710)或香味剂(参见 EP 1067116)。

[0005] 到目前为止,还没有发现可以由芳香族伯二胺制得具有 2 个或多个碳原子的基团的芳香族二亚胺的方法,其中该两个氨基在一个苯环上,或者在两个苯环上每个自有一个氨基,其中该两个苯环通过亚烷基桥连,其中位于每个氨基邻位的每个位置都连有烃基取代基。通过使这种伯二胺与乙醛或丙酮在有或没有催化剂存在下进行反应制备二亚胺的尝试都没有成功,参见美国专利 5,041,668 和 5,008,453。已经显示亚胺基的氮或碳上存在芳基使亚胺保持稳定;然而,已有报道以前对被认为是稳定的芳香族亚胺的至少一些化合物的认定是错误的,其实际上是由不稳定的亚胺形成的聚合物。在这点上,参见 Distefano 等人, J. Chem. Soc. Perkin Tran. II, 1985 年,第 1623-1627 页。

[0006] 将希望的是,有制备这种二亚胺的方法,以及具有可以由这种二亚胺制备芳香族仲二胺的方法。由于对具有较慢固化速率的增链剂的需求日益增加,因此,如果这些芳香族仲二胺表现出比目前所使用的增链剂更慢的固化速率,这将是更有利的。

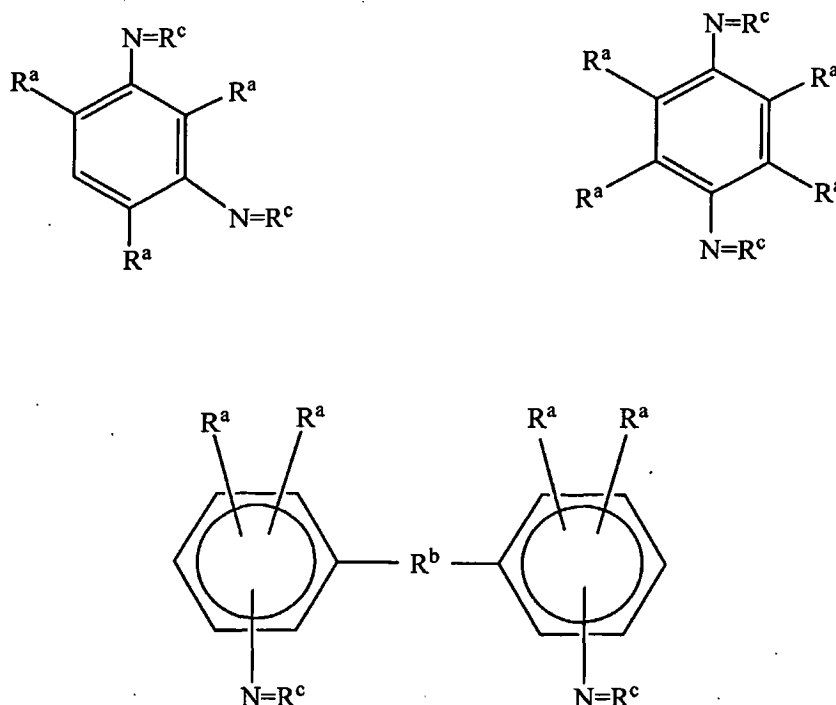
发明内容

[0007] 作为本发明的一部分,本发明提供一种制备二亚胺的方法,其中该亚氨基的亚烃基基团(imino hydrocarbylidene group)具有至少两个碳原子,其中该二亚胺为(a)一种芳香族二亚胺,其具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个亚氨基,其中位于亚氨基(-N=R)邻位的每个位置连有烃基;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个亚氨基,其中位于亚氨基邻位的每个位置连有烃基,(b)一种芳香族二亚

胺,其具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个亚氨基;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个亚氨基,其中位于每个亚氨基邻位的至少一个位置连有氢原子作为取代基,或(c)一种脂肪族二亚胺,其中该二亚胺是由伯二胺与至少一种酮和/或醛反应制备的。文献教导(a)类二亚胺是不能制备的,但令人惊奇地,这些二亚胺可以制备,其构成了本发明的组成部分。由(a)类芳香族二亚胺制备的芳香族仲二胺也是本发明的组成部分。令人惊奇地,这种芳香族仲二胺表现出比目前所使用的增链剂更低的固化速率。对于某些专有的商业应用,较慢的固化速率是所希望的。通过(a)类芳香族二亚胺的加氢(还原),形成了相应的本发明的新型芳香族仲二胺。本发明还提供了由伯二胺在一步中制备仲二胺(包括作为本发明组成部分的芳香族仲二胺)的方法。在本发明的所有方法中,使用了相对温和的压力和温度条件;有利地,可以使用常规工艺设备,因此不需要诸如高压反应所要求的特定设备。在使用氢气制备仲二胺的工艺中,这是特别重要的。本发明的工艺技术可以用来通过使伯二胺与酮或醛的反应制备广泛的已知二亚胺和仲二胺。

[0008] 作为新的合成物,本发明的一种实施方式提供了芳香族二亚胺,其中该二亚胺具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个亚氨基,其中该亚氨基位于彼此的间位或对位,其中位于亚氨基邻位的每个位置连有烃基;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个亚氨基,其中位于亚氨基邻位的每个位置连有烃基,以及其中每个亚氨基的亚烃基基团具有至少两个碳原子。本发明的芳香族二亚胺可由下面的结构表示:

[0009]

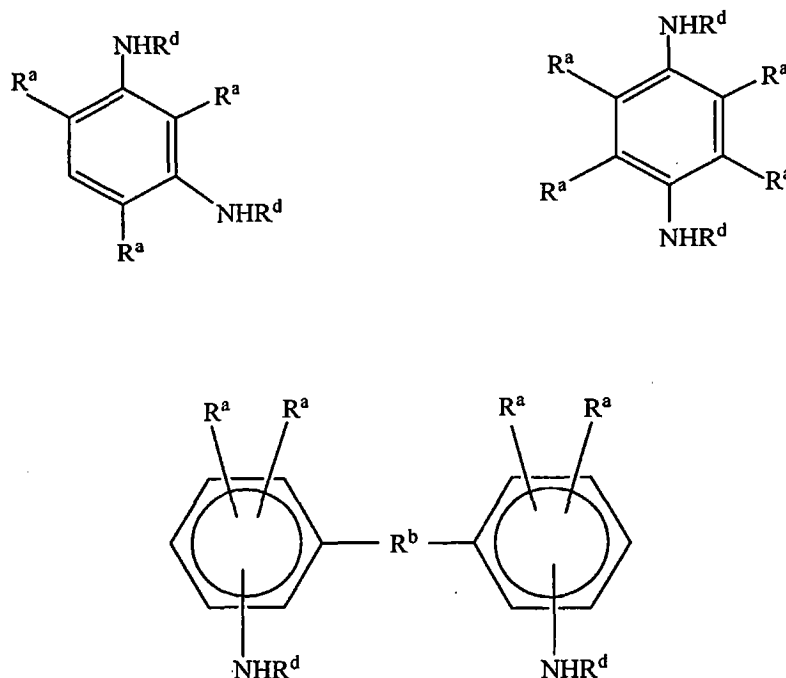


[0010] 其中每个 R^a 可以相同或不同,并且每个 R^a 都为烃基, R^b 为亚烷基桥,每个 R^c 都为具有至少两个碳原子的亚烃基。

[0011] 作为新的合成物质,本发明的另一种实施方式提供了芳香族仲二胺,其中该仲二胺具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个仲氨基,其中该氨基位于彼此的

间位或对位,其中位于仲氨基邻位的每个位置连有烃基;或者具有通过亚烷基桥相连的两个苯环,在每个环上具有一个仲氨基,其中位于仲氨基邻位的每个位置连有烃基,以及其中每个氨基的烃基基团(aminohydrocarbyl group)具有至少两个碳原子。本发明的芳香族仲二胺可由下面的结构表示:

[0012]



[0013] 其中每个 R^a 可以相同或不同,并且每个 R^a 都为烃基, R^b 为亚烷基桥,每个 R^c 都为具有至少两个碳原子的亚烃基。

[0014] 本发明的另一种实施方式是一种制备仲二胺的方法。该方法包括将至少一种酮或醛、至少一种酸离子交换树脂、至少一种加氢剂和至少一种伯二胺混合在一起,以制备仲二胺。该伯二胺为 I) 具有下述两种形式之一的芳香族伯二胺:具有一个苯环,在环上具有两个伯氨基;或者具有通过亚烷基桥相连的两个苯环,在每个环上具有一个伯氨基,其中位于每个伯氨基邻位的至少一个位置具有作为取代基的氢原子,或 II) 具有下述两种形式之一的芳香族伯二胺:具有一个苯环,在环上具有两个伯氨基,其中伯氨基位于彼此的间位或对位;或者具有通过亚烷基桥相连的两个苯环,在每个环上具有一个伯氨基,其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基,或 III) 脂肪族伯二胺。当该伯二胺为 I) 时,其加氢剂为氢负离子转移剂、溶解金属试剂、硼烷还原剂或具有加氢催化剂的氢气,其中所述加氢催化剂为碳上的硫化铂、碳上的硫化钨或其混合物。当该伯二胺为 II) 时,该加氢剂为溶解金属试剂或具有加氢催化剂的氢气,其中所述加氢催化剂为碳上的硫化铂、碳上的硫化钨或其混合物,或者在与硫化氢或至少一种强酸一起使用时,其选自碳上的钨、碳上的铂或其混合物。当该伯二胺为 III) 时,该加氢剂为氢负离子转移剂、溶解金属试剂、硼烷还原剂或具有加氢催化剂的氢气,其中所述加氢催化剂为碳上的硫化铂、碳上的硫化钨或其混合物。

[0015] 本发明的另一种实施方式是一种制备二亚胺的方法。该方法包括将至少一种酮或醛、至少一种酸离子交换树脂和至少一种伯二胺混合在一起,以制备二亚胺。该伯二胺为 I) 一种芳香族伯二胺,其具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个伯氨基;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个伯氨基,其中位于每个伯氨基

邻位的至少一个位置具有氢原子作为取代基,或 II) 一种芳香族伯二胺,其具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个伯氨基,其中伯氨基位于彼此的间位或对位;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个伯氨基,其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基,或 III) 一种脂肪族伯二胺。通常该方法进一步包括将至少一部分二亚胺与加氢剂混合在一起。当在制备二亚胺中所用的伯二胺为 I) 或 III) 时,该加氢剂为氢负离子转移剂、溶解金属试剂、硼烷还原剂或具有加氢催化剂的氢气,其中所述加氢催化剂为碳上的硫化铂、碳上的硫化钨或其混合物。当在制备二亚胺中所用的伯二胺为 II) 时,该加氢剂为溶解金属试剂或具有加氢催化剂的氢气,其中所述加氢催化剂为碳上的硫化铂、碳上的硫化钨或其混合物;或者在与硫化氢或至少一种强酸一起使用时,其选自碳上的钨、碳上的铂或两者的混合物组成的组,以制备仲二胺。

[0016] 本发明的另一实施方式是一种制备芳香族仲二胺的方法。该方法包括将至少一种酮或醛、氢气、选自碳上的硫化铂、碳上的硫化钨及其混合物的加氢催化剂和至少一种伯二胺混合在一起,以制备仲二胺。当该伯二胺为 I) 一种芳香族伯二胺,其具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个伯氨基;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个伯氨基,其中位于每个伯氨基邻位的至少一个位置具有作为取代基的氢原子时,该方法是在约 20°C~约 120°C 的温度、约 14~约 125 磅/平方英寸的氢气压力下进行的。当该伯二胺为 II) 一种芳香族伯二胺,其具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个伯氨基,其中伯氨基位于彼此的间位或对位;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个伯氨基,其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基时,该方法是在约 75°C~约 140°C 的温度、约 14~约 150 磅/平方英寸的氢气压力下进行的。当该伯二胺为 III) 一种脂肪族伯二胺时,该方法是在约 20°C~约 140°C 的温度、约 14~约 150 磅/平方英寸的氢气压力下进行的。

[0017] 本发明的另一种实施方式是一种配方,其由包含至少一种多元醇和/或至少一种聚醚胺、至少一种异氰酸酯和至少一种芳香族仲二胺的组分构成。该芳香族仲二胺是至少一种如上所述作为新型组成部分的芳香族仲二胺。

[0018] 本发明的另一种实施方式是一种制备聚氨酯、聚脲或聚脲-氨基甲酸酯(polyurea-urethane)的方法,该方法包括将至少一种多元醇和/或至少一种聚醚胺、至少一种异氰酸酯和至少一种芳香族仲二胺混合在一起。该芳香族仲二胺是至少一种如上所述作为新型组成部分的芳香族仲二胺。

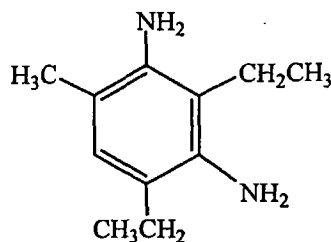
[0019] 由随后的描述和所附的权利要求,本发明的这些和其它实施方式及特征将进一步显而易见。

具体实施方式

[0020] 本领域常用的某些术语可以用于表示本发明的许多方面。作为伯二胺和羰基化合物的反应产物的二亚胺有时被称为席夫碱,这种二亚胺是通过本发明的至少一些方法制备的。当用于制备亚胺的羰基化合物是酮时,这种亚胺偶尔被称为酮亚胺;类似地,当用于制备亚胺的羰基化合物是醛时,这种亚胺偶尔被称为醛亚胺。由伯胺与醛或酮制备仲胺通常被称为还原烷基化或还原性胺化,术语“还原烷基化”和“还原性胺化”可以用于描述本发明的一些方法。

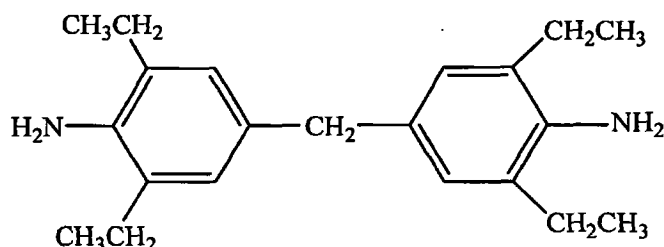
[0021] 本领域的技术人员可以认识到,有多种方法命名本发明的方法中所使用的芳香族伯二胺,以及作为本发明合成物的芳香族二亚胺和芳香族仲二胺。例如,以下结构

[0022]



[0023] 代表了本发明方法中特别优选的芳香族伯二胺,可以命名为 2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-亚苯基二胺、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,以下结构

[0024]



[0025] 代表了本发明方法中另一种特别优选的芳香族伯二胺,可以命名为 4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(4,4'-methylenebis(2,6-diethylbenzenamine)、4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(4,4'-methylenebis(2,6-diethylaniline)或 3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷。

[0026] 尽管在该文件中到处都使用术语“仲二胺”以表示通过本发明的方法制备的、其中两个氨基都是仲氨基的二胺,但应当理解本发明的方法也制备其中只有一个氨基是仲氨基(另一个氨基为伯氨基)的二胺,尽管通常只有少量的,因为本发明的方法不必以 100% 的产率制备其中两个氨基都是仲氨基的二胺。当术语“芳香族仲二胺”用于表示本发明的合成物时,其通常不包括其中一个氨基是仲氨基而另一个氨基是伯氨基的芳香族二胺,除非作为杂质(通常以少量)存在于芳香族仲二胺中。

[0027] 本发明的合成物

[0028] A. 芳香族二亚胺

[0029] 作为本发明合成物的芳香族二亚胺在每个亚氨基的亚烃基基团中具有至少两个碳原子,该二亚胺具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个亚氨基,其中该亚氨基位于彼此的间位或对位,其中位于亚氨基(-N=R)邻位(紧邻)的每个位置连有烃基;或者具有通过亚烷基桥相连的两个苯环,在每个环上具有一个亚氨基,其中位于亚氨基邻位(紧邻)的每个位置连有烃基。苯环上的烃基可以相同或不同。在芳香环上的合适烃基的例子包括甲基、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、苯甲基等。当该芳香族二亚胺具有通过亚烷基桥相连的两个苯环,在每个环上具有一个亚氨基,并且亚氨基与亚烷基桥相邻(邻位)时,该亚烷基桥被认为位于亚氨基邻位的烃基。在该芳香族二亚胺的苯环上的优选

烃基（位于亚氨基的邻位）为具有 1～约 6 个碳原子的直链或支链烷基；特别优选的烃基为甲基、乙基、异丙基、丁基以及这些基团中的两种或多种的混合物。此处，优选的丁基包括正丁基、仲丁基和叔丁基。双环二亚胺的亚烷基桥具有 1～约 6 个碳原子；优选地，该桥具有 1～约 3 个碳原子。更优选地，该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。

[0030] 该芳香族二亚胺的亚氨基的亚烃基通常具有 2～约 20 个碳原子；该亚烃基可以是脂肪族（直链、支链或环状）或芳香族的。优选地，该亚氨基的亚烃基基团是具有 3～约 6 个碳原子的直链或支链亚烃基。亚氨基的亚烃基基团的合适例子包括亚乙基、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、环亚戊基、2,5-二甲基环亚戊基、2-环戊烯亚基、亚己基、甲基环亚己基、亚庚基、亚紫罗基、亚佛尔基（phorylidene）、异亚佛尔基、亚庚基、2,6-二甲基-3-亚庚基、环亚辛基、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-苯基亚乙基、1-苯基亚戊基、1-亚萘基、2-亚萘基、1-萘基亚乙基等。特别优选的亚氨基的亚烃基基团是异亚丙基和仲亚丁基。

[0031] 在一个苯环上具有两个亚氨基的芳香族二亚胺优选具有位于彼此间位的亚氨基。在这些优选的二亚胺中，亚氨基的亚烃基基团优选为具有 3～约 6 个碳原子的直链或支链亚烃基。特别优选的是其中在两个间位亚氨基之间的烃基为甲基，而两个其余的烃基为乙基的芳香族二亚胺，以及其中在两个间位亚氨基之间的烃基为乙基，而剩余两个烃基中之一为甲基，另一个为乙基的芳香族二亚胺，以及它们的混合物，特别是当该亚氨基的亚烃基基团为异亚丙基或仲亚丁基时。

[0032] 优选的芳香族二亚胺是其中在两个苯环上均有一个亚氨基且两个苯环通过亚烷基桥相连的芳香族二亚胺，它具有分别位于该亚烷基桥对位的两个亚氨基。特别优选的这种芳香族二亚胺为其中位于亚氨基邻位的每个烃基为乙基且亚烷基桥为亚甲基的化合物，当该亚氨基的亚烃基基团为异亚丙基或仲亚丁基时，这是特别优选的。

[0033] 在一个苯环上具有两个亚氨基的本发明二亚胺包括但不限于 N, N' -二异亚丙基-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' -二异亚丙基-(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' -二异亚丙基-(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' -二环亚丁基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)、N, N' -二环亚戊基-(2,4-二异丙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N, N' -二异亚丙基-(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-苯基亚乙基)-2,3,5,6-四乙基-1,4-苯二胺。在一个苯环上具有两个亚氨基的芳香族二亚胺的特别优选例子为 N, N' -二异亚丙基-(2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N, N' -二异亚丙基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)及其混合物；N, N' -二仲亚丁基-(2,4-二乙基-6-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)及其混合物。

[0034] 在两个苯环上各有一个亚氨基的本发明芳香族二亚胺的例子包括 N,N' - 二异亚丙基 -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' - 二异亚丙基 -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' - 二异亚丙基 -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' - 二环亚丁基 -4,4' - 亚甲基双 (2- 异丙基 -6- 甲基苯胺)、N,N' - 二 (3- 甲基 -2- 环亚己烯基) -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' - 二环亚己基 -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。其中在两个苯环上各有一个亚氨基的芳香族二亚胺的特别优选的例子是 N,N' - 二异亚丙基 -4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺) 和 N,N' - 二仲亚丁基 -4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺)。

[0035] B. 芳香族仲二胺

[0036] 作为本发明的一种合成物的芳香族仲二胺是一种如下的仲二胺,在该仲二胺中,每个氨基的烃基基团具有至少两个碳原子,并且该仲二胺具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个仲氨基,其中该氨基位于彼此的间位或对位,其中位于仲氨基 (-NHR) 邻位 (紧邻) 的每个位置连有烃基;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个仲氨基,其中位于仲氨基邻位 (紧邻) 的每个位置连有烃基。在苯环上位于仲氨基邻位的烃基可以相同或不同。苯环上的合适烃基的例子包括甲基、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、苯甲基等。当该芳香族仲二胺为以下形式:具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个仲氨基,该仲氨基与亚烷基桥相邻 (邻位) 时,该亚烷基桥被认为是位于仲氨基邻位的烃基。在芳香族仲二胺的苯环上的烃基 (位于仲氨基的邻位) 优选为具有 1 ~ 约 6 个碳原子的直链或支链烷基;特别优选的烃基为甲基、乙基、异丙基、丁基以及这些基团中的两种或多种的混合物。此处,优选的丁基包括正丁基、仲丁基和叔丁基。双苯环仲二胺的亚烷基桥具有 1 ~ 约 6 个碳原子;优选地,该亚烷基桥具有 1 ~ 约 3 个碳原子。更优选地,该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。特别优选的氨基烃基基团是异丙基和仲丁基。

[0037] 在整个该文件中,术语“氨基的烃基基团”是指与芳香族仲二胺的氮原子相连的烃基,其中该烃基不是与氮原子连接以形成芳香族仲二胺的苯环。

[0038] 该芳香族仲二胺的氨基烃基基团通常具有 2 ~ 约 20 个碳原子,该氨基的烃基基团可以是脂肪族 (直链、支链或环状) 或芳香族的。优选地,该氨基的烃基基团是具有 3 ~ 约 6 个碳原子的直链或支链烷基。合适氨基烃基基团的例子包括乙基、丙基、异丙基、1- 环丙基

乙基、正丁基、仲丁基、环丁基、2-乙基丁基、3,3-二甲基-2-丁基、3-戊基、3-戊烯-2-基、环戊基、2,5-二甲基环戊基、2-环戊烯基、己基、甲基环己基、苄基、紫罗基、佛尔基、异佛尔基、庚基、2,6-二甲基-3-庚基、环辛基、5-壬基、癸基、10-十一碳烯基、十二烷基、苯甲基、2,4-二甲基苯甲基、2-苯基乙基、1-苯基戊基、1-萘基、2-萘基、1-萘基乙基等。特别优选的氨基烃基基团是异丙基和仲丁基。

[0039] 在一个苯环上具有两个仲氨基的芳香族仲二胺优选具有位于彼此间位的仲氨基。在这些优选的芳香族仲二胺中,氨基的烃基基团优选为具有3~约6个碳原子的直链或支链烷基。特别优选的是其中在两个间位的仲氨基之间的烃基为甲基,而两个其余的烃基为乙基的芳香族仲二胺,以及其中在两个间位的仲氨基之间的烃基为乙基,而两个剩余烃基其中之一为甲基,另一个为乙基的芳香族仲二胺,以及它们的混合物,特别是当该氨基的烃基基团为异丙基或仲丁基时。

[0040] 优选的芳香族仲二胺是其中在两个苯环上各有一个仲氨基且该两个苯环通过亚烷基桥相连的芳香族仲二胺,它具有两个分别位于该亚烷基桥对位的仲氨基。特别优选的这种芳香族仲二胺为其中位于仲氨基邻位的每个烃基为乙基且亚烷基桥为亚甲基的化合物,当该氨基的烃基基团为异丙基或仲丁基时,这是特别优选的。

[0041] 在一个苯环上具有两个仲氨基的本发明芳香族仲二胺包括但不限于N,N'-二异丙基-2,4,6-三乙基-1,3-苯二胺、N,N'-二仲丁基-2,4,6-三乙基-1,3-苯二胺、N,N'-二-2-戊基-2,4,6-三乙基-1,3-苯二胺、N,N'-二异丙基-(2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二仲丁基-(2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二异丙基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二仲丁基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(2-萘基)-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(2-环戊基)-(2,4-二异丙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二异丙基-(2-甲基-4,6-二仲丁基-1,3-苯二胺)、N,N'-二仲丁基-(2-甲基-4,6-二仲丁基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(1-环丙基乙基)-(2-甲基-4,6-二仲丁基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(3,3-二甲基-2-丁基)-(2-乙基-4-异丙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二异丙基-2,4,5,6-四正丙基-1,3-苯二胺、N,N'-二(3-戊烯-2-基)-2,4,5,6-四正丙基-1,3-苯二胺和N,N'-二(4-己基)-2,3,5,6-四乙基-1,4-苯二胺。在一个苯环上具有两个氨基的芳香族二胺的特别优选的例子为N,N'-二异丙基-(2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二异丙基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)及其混合物;N,N'-二仲丁基-(2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺)、N,N'-二仲丁基-(4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺)及其混合物。

[0042] 在两个苯环上各有一个仲氨基的本发明芳香族仲二胺的例子包括N,N'-二异丙基-2,2'-亚甲基双(6-正丙基苯胺)、N,N'-二仲丁基-2,2'-亚甲基双(3,6-二正丙基苯胺)、N,N'-二(2,4-二甲基苯甲基)-2,2'-亚甲基双(5,6-二己基苯胺)、N,N'-二异丙基-3,3'-亚甲基双(2,6-二正丁基苯胺)、N,N'-二(2,4-二甲基-3-戊基)-3,3'-亚甲基双(2,6-二正丁基苯胺)、N,N'-二异丙基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)、N,N'-二仲丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)、N,N'-二(2-己基)-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)、N,N'-二(1-萘基乙基)-4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯胺)、N,N'-二环丁基-4,4'-亚甲基双(2-异丙基-6-甲基苯胺)、N,

N' - 二 (1- 戊烯 -3- 基) -4,4' - 亚甲基双 (2- 甲基 -6- 叔丁基苯胺)、N, N' - 二仲丁基 -4,4' - (1,2- 乙二基) 双 (2,6- 二乙基苯胺)、N, N' - 二 (1- 环戊基乙基) -4,4' - (1,2- 乙二基) 双 (2,6- 二乙基苯胺)、N, N' - 二 (2- 乙基丁基) -4,4' - (1,2- 乙二基) 双 (2,6- 二异丙基苯胺)、N, N' - 二 (10- 十一碳烯基) -2,2' - 亚甲基双 (3,4,6- 三戊基苯胺)、N, N' - 二 (4- 庚基) -3,3' - 亚甲基双 (2,5,6- 三己基苯胺)、N, N' - 二 ~~基~~基 -4,4' - 亚甲基双 (2,3,6- 三甲基苯胺)、N, N' - 二苯甲基 -4,4' - 亚甲基双 (2,3,4,6- 四甲基苯胺) 等。其中在两个苯环上各有一个氨基的芳香族二胺的特别优选的例子为 N, N' - 二异丙基 -4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺) 和 N, N' - 二仲丁基 -4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯二胺)。

[0043] 本发明方法的组分

[0044] A. 酮和醛

[0045] 在本发明的方法中, 使用了烃基酮和烃基醛。酮或醛的烃基部分可以是脂肪族 (环状、支链或直链)、不饱和、芳香族或烷基芳香族。该烃基部分优选为脂肪族、烷基芳香族或芳香族的。更优选地, 该醛或酮的烃基部分为脂肪族直链或带支链的脂肪族基团; 特别优选的是脂肪族直链。对于酮, 这种对脂肪族直链的优选是指在羰基两侧的烃基部分。优选地, 用于实施本发明的酮和醛具有 3 ~ 约 20 个碳原子。更优选的是具有 3 ~ 约 15 个碳原子的酮和醛。特别优选的酮和醛具有脂肪族直链或带支链脂肪族基团的烃基部分, 并且具有 3 ~ 约 15 个碳原子。

[0046] 酮或醛与伯二胺的摩尔比通常为每摩尔氨基至少约 1 摩尔酮或醛, 即每摩尔二胺至少约 2 摩尔酮或醛。优选地, 使用过量的酮或醛, 更优选地, 使用相对于伯二胺过量至少约 10% 摩尔的酮或醛。在本发明的实施中大量过量的酮或醛也是可接受的; 该酮或醛可以, 并且优选以足够同时用作溶剂的量存在。实际上, 大量过量的酮或醛被认为是有益的, 因为如本领域公知的那样, 二亚胺的制备表现为一种平衡, 过量的酮和醛有助于该平衡向形成二亚胺的方向移动。

[0047] 合适的酮包括丙酮 (2- 丙酮)、甲基乙基酮 (2- 丁酮)、2- 戊酮、3- 戊酮、2- 己酮、3- 己酮、2- 庚酮、4- 庚酮、3- 辛酮、4- 辛酮、3- 壬酮、5- 壬酮、2- 十一烷酮、6- 十一烷酮、二正己基酮、8- 十五烷酮、9- 十七烷酮、10- 十九烷酮、环丁酮、环戊酮、环己酮、环丙基甲基酮 (1- (环丙基) 乙酮)、环丁基甲基酮、环戊基甲基酮、环己基甲基酮、3- 甲基 -2- 戊酮、4- 甲基 -2- 戊酮 (甲基异丁基酮)、2- 甲基 - 环戊酮、3- 甲基 - 环戊酮、5- 甲基 -2- 己酮、4- 甲基 -3- 庚酮、3,3- 二甲基 -2- 丁酮 (甲基叔丁基酮)、2,4- 二甲基 -3- 戊酮、2,6- 二甲基 -3- 庚酮、3,5- 二甲基 -4- 庚酮、2- 甲基环己酮、2,5- 二甲基环戊酮、薄荷酮、乙基乙基酮 (1- 戊烯 -3- 酮)、3- 戊烯 -2- 酮、2- 环戊烯酮、 α - 紫罗酮、 β - 紫罗酮、氟尔酮 (2,6- 二甲基 -2,5- 庚二烯 -4- 酮)、异佛尔酮、1,3- 二苯基丙酮、苯基丙酮 (苯基 -2- 丙酮)、1- 苯基 -2- 丁酮、苯乙酮、异丁酰苯、戊酰苯 (1- 苯基 -1- 戊酮)、己酰苯、1- 萘乙酮等。优选的酮包括丙酮、甲基乙基酮、3,3- 二甲基 -2- 丁酮、4- 甲基 -2- 戊酮、环己酮、4- 庚酮和 5- 壬酮。在本发明的实施中, 丙酮、甲基乙基酮、4- 庚酮、3,3- 二甲基 -2- 丁酮和 4- 甲基 -2- 戊酮是特别优选的。

[0048] 可用于本发明实施中的醛包括乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、异戊醛、己醛、环己烷甲醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛、2- 乙基丁醛、巴豆醛、十一烯醛 (10- 十一烯醛)、肉

桂醛、苯乙醛、苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、甲苯甲醛、~~苯~~醛、1-萘甲醛等。优选的醛包括乙醛和丙醛。

[0049] 尽管优选使用一种酮或一种醛,但也可以使用混合物。这种混合物可以包括两种或更多种酮、两种或更多种醛、或者至少一种酮和至少一种醛。酮和/或醛的混合物的使用可能产生混合产物。

[0050] 通常,当用于本发明的方法时,酮和/或醛为液态。对于一些酮和醛,升高的温度和/或升高的压力将使酮或醛液化。如果不使用这种条件,可以使用溶剂以提供液态的酮或醛。

[0051] B. 酸离子交换树脂

[0052] 本领域公知的是,强酸(例如 H_2SO_4) 通常会使脂肪族酮二聚和/或聚合。因此,本发明的一个特征是使用酸离子交换树脂作为制备本发明二亚胺的酸催化剂。酸离子交换树脂通常是含有质子酸官能团的聚合物,其中该质子酸官能团可以提供质子,至少在理论上可以提供质子。使用酸离子交换树脂提供了用于制备二亚胺所需要的酸。由于酸离子交换树脂通常是固态,因此可以使酮的二聚和聚合最小化。此外,另一个优点是酸离子交换树脂不会给系统添加大量的水,因为水(特别是大量的水)可以使平衡向酮和伯二胺方向转移。此外,可以干燥酸离子交换树脂,以除去树脂中所存在的水,酸离子交换树脂可以循环使用。一种特别优选的酸离子交换树脂是磺化的二乙烯基苯/苯乙烯共聚物,它以 H^+ 离子形式,作为 Amberlyst-15 (Rohm and Haas Company) 销售,其中该质子酸官能团为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。在其应用的本发明方法中,该酸离子交换树脂通常以相对于伯二胺的约 1wt%~约 10wt% 的量存在。优选地,酸离子交换树脂的用量相对于伯二胺为约 3wt%~约 7wt%。

[0053] C. 加氢剂

[0054] 在本发明的方法中可以使用各种加氢剂。根据本发明方法中所使用的伯二胺,选用合适的加氢剂。可以使用的加氢剂的类型包括:氢负离子转移剂,例如氰基硼氢钠、硼氢化钠、氢化铝钠、氢化铝锂等;“溶解金属”试剂,例如具有醇的 Al ;具有 HCl 的 Al/Hg 、 Al/Pd ;具有醇的 Na 、 Na/Hg 、具有醇的 Mg ;具有 HCl 的 Fe ;具有 HCl 的 Zn ;具有 HCl 的 Zn/Cu ;具有 HCl 的 Zn/Hg ;具有 HCl 的 Zn/Pd ;具有 HCl 的 $\text{Zn}/\text{Cu}/\text{Pd}$ 等;硼烷还原剂,包括 BH_3 -吡啶和 BH_3 -二甲胺;带有加氢催化剂的氢气,其中该加氢催化剂可以是碳上的硫化铂、碳上的硫化钯或其混合物。所有这些加氢剂通常适用于以下的本发明方法,在该方法中,伯二胺是脂肪族二胺或者其中位于每个伯氨基邻位的至少一个位置是作为取代基的氢原子的芳香族伯二胺(参见下面)。一种优选类型的加氢剂是带有加氢催化剂的氢气;一种特别优选的加氢催化剂是碳上的硫化铂。

[0055] 当伯二胺是其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基的芳香族伯二胺时,一些上述加氢剂似乎是无效的(参见下面)。特别地,氢负离子转移剂与其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基的芳香族伯二胺反应非常慢,有时会形成凝胶;此外,到目前为止,当使用其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基的芳香族伯二胺时,碳上的钯和碳上的铂(未硫化或没有强酸存在下)没有生产出可探测到的产物。在硫化氢或强酸如硫酸、盐酸、磷酸等存在的条件下,对于使用其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基的芳香族伯二胺的方法,碳上的钯和碳上的铂可能是有效的加氢催化剂。因此对于其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基的芳香族伯二胺,加氢剂通常是溶解的金属试剂或带有加氢催化剂的氢气,

其中该加氢催化剂是碳上的硫化铂、碳上的硫化钨或其混合物,或者在与硫化氢或至少一种强酸一起使用时,它选自碳上的钨、碳上的铂或其混合物。在本发明的实施中,对于其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基的芳香族伯二胺,已经发现碳上的硫化铂 (Pt (S) /C) 是特别有效的加氢催化剂;因此对于使用其中位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基的芳香族伯二胺的方法,带有碳上的硫化铂的氢气是特别优选的加氢剂。

[0056] 加氢催化剂的合适用量可以相对低,即在相对于伯二胺的约 0.5wt%~约 10wt% 范围内。更合适地,相对于伯二胺的量,可以使用在约 0.75wt%~约 6wt% 范围内的加氢催化剂。目前已经发现,用更大的加氢催化剂,反应进行得进行。因此,伯二胺与催化剂的重量比在约 20 : 1~约 1 : 20 的范围内是合适的,伯二胺与加氢催化剂的重量比在约 10 : 1~约 1 : 10 的范围内是优选的。更优选的是伯二胺与加氢催化剂的重量比在约 1 : 1~约 1 : 5 的范围内。使用优选范围内的催化剂量在相对短的反应时间内提供高产率的仲二胺,在至少一些情况中,在实验室时间量程上小于半小时或几分钟的时间内提供高产率的仲二胺。

[0057] 该加氢催化剂可以是粉末状或颗粒状。颗粒状的加氢催化剂比粉末状更容易从溶液中沉淀出来,颗粒状形式通常比粉末状形式具有较慢的反应速率。然而,当加氢催化剂是颗粒状时,会使副反应最小化。因此,加氢催化剂的优选形式可以根据所选择的特定伯二胺和酮或醛而变化,因为在一些系统中使副反应最小化是更重要的,而在另一些系统中增加反应速度是更重要的。

[0058] 当选择加氢剂,特别是与酸一起使用的“溶解金属”试剂,以及存在有酸的带有加氢催化剂的氢气时,应当牢记,如上所述,强酸会使一些酮发生二聚和 / 或聚合。

[0059] D. 芳香族伯二胺

[0060] 用于本发明方法中的一种芳香族伯二胺在位于每个伯氨基邻位的至少一个位置具有一个作为取代基的氢原子,该芳香族伯二胺具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个伯氨基;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个伯氨基。该苯环可以在苯环上具有但不必具有一个或多个烃基。当在苯环上存在多个烃基时,这些烃基可以相同或不同。当两个伯氨基在一个苯环上时,这些伯氨基相对于彼此可以位于环上的任何位置;优选地,这些伯氨基位于彼此的间位或对位。当这些伯氨基位于通过亚烷基桥相连的两个苯环上时,它可以位于环上的任何位置;优选地,每个伯氨基位于亚烷基桥的间位或对位。该双苯环伯二胺的亚烷基桥具有 1~约 6 个碳原子;优选地,该亚烷基桥具有 1~约 3 个碳原子。更优选地,该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。如果有烃基存在于苯环上,则这些烃基与如上所述的芳香族二胺中相同。当在苯环上存在一个或多个烃基时,该烃基可以具有 1~约 20 个碳原子;优选地,该烃基具有 1~约 6 个碳原子。

[0061] 在一个苯环上具有两个伯氨基的合适芳香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。在一个苯环上具有两个伯氨基且在位于每个伯氨基邻位的至少一个位置上具有一个作为取代基的氢原子的芳香族伯二胺的优选例子包括 1,3- 苯二胺

和 1,4- 苯二胺。

[0062] 在两个苯环上各有一个伯氨基的芳香族伯二胺的合适例子包括 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- 二苯基苯胺)、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。在两个苯环上各具有一个伯氨基且在位于每个伯氨基邻位的至少一个位置上具有作为取代基的氢原子的优选芳香族伯二胺包括 4,4' - 亚甲基双(苯胺)和 4,4' - 亚甲基双(2- 甲基苯胺)。

[0063] E. 优选的芳香族伯二胺

[0064] 用于本发明的方法中的另一种芳香族伯二胺是一种优选类型的芳香族伯二胺,该芳香族伯二胺在位于伯氨基邻位(紧邻)的每个位置连有烃基,且该芳香族伯二胺具有下述两种形式之一:具有一个苯环,该环上具有两个伯氨基,这两个伯氨基位于彼此的间位或对位;或者具有通过亚烷基桥相连的两个苯环,在每个环上具有一个伯氨基。苯环上的烃基(与氨基相邻)通常具有最高约 20 个碳原子,这些烃基可以相同或不同。双苯环伯二胺的亚烷基桥具有 1 ~ 约 6 个碳原子;优选地,该亚烷基桥具有 1 ~ 约 3 个碳原子。更优选地,该亚烷基桥具有一个或两个碳原子;非常优选的亚烷基桥是亚甲基。特别优选的苯环上烃基为甲基、乙基、异丙基、丁基以及这些基团中的两种或多种的混合物。此处,丁基包括正丁基、仲丁基和特丁基。

[0065] 更优选的在一个苯环上具有两个伯氨基的芳香族伯二胺具有位于彼此间位的伯氨基。在这些更优选的芳香族伯二胺中,其氨基的烃基基团优选为具有 1 ~ 约 6 个碳原子的直链或支链烷基。非常优选的烃基为甲基、乙基、异丙基、丁基以及这些基团中的两种或多种的混合物,其中,优选的丁基包括正丁基、仲丁基和叔丁基。特别优选的是其中在两个间位伯氨基之间的烃基为甲基,而两个其余的烃基为乙基的芳香族伯二胺;以及其中在两个间位伯氨基之间的烃基为乙基,而剩余两个烃基其中之一为甲基,另一个为乙基的芳香族伯二胺;及其混合物。更优选的芳香族伯二胺也是那些其中在两个苯环上各有一个伯氨基且该两个苯环通过亚烷基桥相连,且两个苯环都具有位于亚烷基桥对位的伯氨基的芳香族伯二胺。这种类型的一种特别优选的芳香族伯二胺是其中位于伯氨基邻位的每个烃基为乙基且亚烷基桥为亚甲基的化合物。更优选的芳香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香族伯二胺中,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-苯二胺的混合物(DETDA)。在整个该文件中,当使用术语“更优选的芳香族伯二胺”时,它是指在该段中所述类型的芳香族伯二胺。在本发明的方法中,使用更优选的芳香族伯二胺制备本发明的合成物。

[0066] F. 脂肪族伯二胺

[0067] 用于本发明方法中的脂肪族伯二胺是其中该二胺的烃基部分为脂肪族的烃基伯二胺。脂肪族二胺的烃基部分可以是环状、直链或支链的。优选地,该脂肪族伯二胺具有约2~约20个碳原子;更优选地,该脂肪族伯二胺具有约4~约10个碳原子。特别优选的脂肪族二胺具有环状或直链烃基部分,并且具有约4~约10个碳原子。合适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-环己二胺、4,6-二乙基-2-甲基-1,3-环己二胺、1,3-环己烷二(甲胺)、1,4-环己烷二(甲胺)、异佛尔酮二胺、二(p-氨基环己基)甲烷、二(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、1,8-二氨基-p-薄荷烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二碳烷和3(4),8(9)-双(氨甲基)-三环[5.2.1.0(2,6)]癸烷(TCD二胺;也称为八氢-4,7-亚甲基茛-1(2),5(6)-二甲胺或八氢-4,7-亚甲基-1H-茛二甲基胺)。优选的芳香族伯二胺包括异氟尔酮二胺、1,6-二氨基己烷、1,8-二氨基辛烷和TCD二胺。本发明的方法中特别优选的组合是异氟尔酮二胺与5-壬酮一起使用、异氟尔酮二胺与4-庚酮一起使用、异氟尔酮二胺与环己酮一起使用、异氟尔酮二胺与4-甲基-2-戊酮一起使用、异氟尔酮二胺与3,3-二甲基-2-丁酮一起使用、1,6-二氨基己烷与3,3-二甲基-2-丁酮一起使用、TCD二胺与3,3-二甲基-2-丁酮一起使用。

[0068] G. 溶剂

[0069] 通常优选使用足够多过量的酮或醛,使得酮或醛可以在本发明的方法中用作溶剂;然而,在本发明的方法过程中可以存在一种或多种溶剂。对于存在酸离子交换树脂的方法,包括溶剂通常被认为是不必的。可以用于存在酸离子交换树脂的方法的溶剂包括但不限于液态芳香族烃、液态脂肪族烃、液态卤代脂肪族烃、醚、酯、醇以及两种或更多种溶剂的混合物。对于存在加氢剂的方法,不要求存在溶剂,但包括溶剂是推荐和优选的。尽管在没有溶剂存在下该方法将制备所需的产物,但是所制成的混合物通常是非常浓的、粘稠的混合物,该混合物通常难于进一步处理。在选择溶剂中的重要考虑是其不妨碍选定的加氢剂的功能;例如,所选择的溶剂应当不会使加氢催化剂中毒。当存在加氢剂时可以使用的溶剂类型包括但不限于液态芳香族烃、液态脂肪族烃、液态卤代脂肪族烃、醚、酯、醇以及两种或更多种溶剂的混合物。当在同一方法中同时存在酸离子交换树脂和加氢剂时,选择同时符合上述两种限定的溶剂。

[0070] 合适的液态烃包括苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、异丙基苯、甲基异丙基苯、

戊烷、己烷、异己烷、环己烷、甲基环己烷、庚烷、辛烷、环辛烷、壬烷等。可以使用的液态卤代脂肪族烃的例子包括二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1-溴-2-氯乙烷、(氯甲基)环丙烷、1-溴丁烷、环丁基氯、新戊基氯、1-溴-5-氯戊烷、环戊基溴、1,6-二溴己烷、反式-1,2-二氯环己烷、1-氯庚烷、1,8-二氯辛烷等。适用于本发明的醚包括二乙基醚、二正丙基醚、二异丙基醚、二正丁基醚、丁基乙基醚、环己基甲基醚、四氢呋喃、1,3-二噁烷、1,3-二氧戊环、甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、2-甲氧基乙基醚(二甘醇二甲醚)等。可以使用的酯的例子包括乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯等。可以用于本发明实施中的醇包括甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-甲基-1-丙醇、环丙基甲醇、环丁醇、环戊醇、顺式-2-甲基环己醇等。当存在加氢剂时优选的溶剂包括二氯甲烷、乙酸乙酯和甲苯。

[0071] H. 脱水剂

[0072] 如下所述,在本发明方法中大量水的存在通常是不希望的。不希望局限于理论,认为大量水的存在会造成二亚胺的水解。然而,目前发现在本发明的方法中,或者至少在使用氢气和加氢催化剂的本发明的方法中,特别是可以在反应产物混合物中形成两相(例如水相和有机相)时,水的存在的危害比之前认为的要低。

[0073] 一种使反应混合物中水的含量最小化的方法是使用脱水剂。脱水剂可以包括在反应混合物中,以在该方法中产生水时将水除去。唯一条件是该脱水剂不能对该反应或其产物产生不利的影响。合适的脱水剂包括分子筛、硅胶、氯化钙等。在本发明的实施中,分子筛是一种优选的脱水剂。

[0074] 对使用脱水剂的一种替代方式是包含溶剂或足够多过量的用作溶剂的酮或醛以有效稀释水,这是推荐且优选的。当使用溶剂时,能够与水形成共沸物并且由此将在该方法期间所产生的水去除的溶剂是一种优选的操作方法。特别优选的脱水溶剂是己烷和甲苯。当使用溶剂时,另一种优选的操作方法是使用将水带入与发生反应的相分开的相中的溶剂;用于这种操作方法的溶剂包括甲苯和二氯甲烷。可以同时使用包括溶剂或足够过量的用作溶剂的酮或醛和使用脱水剂,以使水的含量最小化。一种特别优选的操作方式是使用足够过量的酮或醛来稀释水。

[0075] 本发明的方法

[0076] 通常,当使用芳香族伯二胺时,本发明方法中所制备的芳香族二亚胺和/或芳香族仲二胺的芳香环上的烃基和环上的氨基的位置与在本发明中所使用的芳香族伯二胺中的烃基和氨基位置相对应。

[0077] 由于在二亚胺形成过程中会产生水,因此在本发明的方法中大量的水通常是不希望的,因为这种水会使平衡向酮或醛和伯二胺的方向移动,不希望局限于理论,在其中由伯二胺制备仲二胺的本发明的方法中,认为二亚胺作为中间物质制备;因此,在这种方法中大量的水通常是不希望的。然而,在本发明的方法中,水的存在(特别是少量水的存在)不是有害的。因此,使用能够与水形成共沸物并且由此将在方法过程中所生成的水去除的溶剂是一种优选的操作方式。特别优选的脱水溶剂是己烷和甲苯。当使用溶剂时,另一种优选的操作方法是使用将水带入与发生反应的相分开的相的溶剂;用于这种操作方法的优选溶剂包括甲苯和二氯甲烷。加氢溶剂的存在是不要求的,但包括溶剂或足够过量的酮或醛是

推荐和优选的,因为如在上述溶剂的讨论中所描述的产物混合物的粘性。

[0078] 在本发明的方法中,氧气的存在通常不是有害的。通常优选存在由一种或多种惰性气体如例如氮气、氦气或氩气构成的惰性气氛,特别是在不包含氢气的加氢过程中。当加氢剂是氢气和加氢催化剂时,优选在氢气覆盖层下操作。

[0079] A. 使用酸离子交换树脂制备二亚胺的方法

[0080] 通过将酮或醛与伯二胺在存在酸离子交换树脂的条件下,可以制备包括本发明合成物的芳香族二亚胺的二亚胺。将酮、酸离子交换树脂、伯二胺和任选的溶剂加入用于制备二亚胺的反应区的顺序被认为是不重要的。优选地,在加入酸离子交换树脂和溶剂(如果使用)之前,将伯二胺和酮混合在一起。通常,在存在酸离子交换树脂的条件下由伯二胺制备二亚胺的过程中,温度保持在约 35℃~约回流温度的范围内;优选地,该温度为这样的,使得该混合物在约回流温度下。实验室规模的反应时间为约 4 小时~约 60 小时。

[0081] 可以将该方法中所制备的二亚胺中的至少一部分加氢,以制成仲二胺。可以将该二亚胺与在加氢之前其中形成二亚胺的反应介质相隔离;然而,可以在该二亚胺与其中形成二亚胺的反应介质不隔离的情况下成功进行加氢。

[0082] 可以通过将适当的加氢剂与所述二亚胺混合在一起来制备仲二胺。对于仲二胺的加氢,不必去除水。二亚胺加氢制备仲二胺的温度通常在约 20℃~约 130℃的范围内;优选地,该温度在约 20℃~约 60℃的范围内。在实验室规模,反应温度通常为约 4 小时~约 20 小时。当使用氢气和加氢催化剂时,氢气压力优选在约 14 磅/平方英寸(psi)~约 300psi ($9.65 \times 10^4 \sim 2.07 \times 10^6$ Pa) 的范围内;更优选地,该压力在约 50psi ~约 150psi ($3.45 \times 10^5 \sim 1.03 \times 10^6$ Pa) 的范围内。

[0083] 由二亚胺制备仲二胺的特别优选的方法是将二亚胺、加氢催化剂(特别是碳上的硫化铂)和溶剂放入反应容器中,然后在氢气压力下密封该反应容器。然后在搅拌该反应混合物的同时,根据需要加热该容器。

[0084] B. 使用酸离子交换树脂和加氢剂制备仲二胺的方法

[0085] 通过将酮或醛、伯二胺、酸离子交换树脂和加氢剂在同一个反应区中混合在一起,可以由一步来制备仲二胺。通常,在由伯二胺一步制备仲二胺的过程中,温度保持在约 20℃~约 140℃的范围内;优选地,该温度在约 50℃~约 130℃的范围内。更优选地,该温度在约 80℃~约 130℃的范围内。当使用氢气和加氢催化剂时,氢气压力优选在约 14psi ~约 300psi ($9.65 \times 10^4 \sim 2.07 \times 10^6$ Pa) 的范围内;更优选地,该压力在约 50psi ~约 150psi ($3.45 \times 10^5 \sim 1.03 \times 10^6$ Pa) 的范围内。在实验室规模的反应时间为约 2 小时~约 8 小时。在工厂规模的反应温度为约 7 小时~约 24 小时。

[0086] C. 使用氢气和加氢催化剂制备仲二胺的方法

[0087] 一步制备仲二胺的另一种方法是通过将至少一种酮或醛、氢气、加氢催化剂和至少一种伯二胺混合在一起,所述加氢催化剂是碳上的硫化铂、碳上的硫化钨或其混合物。该方法的压力和温度条件根据该方法中所使用的伯二胺的性质而变化。如本领域所公知的,脂肪族伯二胺通常比芳香族伯二胺反应更容易,因此脂肪族二胺可以使用较温和的条件,尽管在与氨基紧邻的位置具有取代基的某些脂肪族伯二胺可能需要较强的条件。类似地,众所周知,与其中位于氨基邻位的每个位置具有烃基的芳香族伯二胺相比,其中位于每个氨基邻位的至少一个位置具有作为取代基的氢原子的芳香族伯二胺具有更高的活性,因此

其中位于氨基邻位的每个位置具有烃基的芳香族伯二胺通常需要更强的条件。到目前为止,在本发明的实施中,该方法制备了仲二胺;但没有观测到叔二胺的形成。

[0088] 当伯二胺是其中位于每个氨基邻位的至少一个位置具有作为取代基的氢原子的芳香族伯二胺时,该方法是在约 20℃~约 120℃的温度和约 14~约 125 磅/平方英寸 ($9.65 \times 10^4 \sim 8.62 \times 10^5 \text{Pa}$) 的压力下进行的。优选地,该温度在约 20℃~约 80℃的范围,压力优选在约 50~约 125 磅/平方英寸 ($3.45 \times 10^5 \sim 8.62 \times 10^5 \text{Pa}$) 的范围。

[0089] 当伯二胺是其中位于氨基邻位的每个位置具有烃基的芳香族伯二胺(即该伯二胺是更优选的芳香族伯二胺)时,该方法是在约 22℃~约 140℃的温度和约 14~约 150 磅/平方英寸 ($9.65 \times 10^4 \sim 1.03 \times 10^6 \text{Pa}$) 的压力下进行的。优选地,该温度在约 50℃~约 130℃的范围内,压力优选在约 50~约 125 磅/平方英寸 ($3.45 \times 10^5 \sim 8.62 \times 10^5 \text{Pa}$) 的范围内。所述范围的较高端的温度是优选的,因为反应速率通常会更快。更优选地,当使用所述范围的较低端温度时(例如在约 22℃~约 50℃的范围内),该方法通常会制备单取代芳香族二胺和双取代芳香族二胺的混合物。随着该温度的增加,例如增加至约 50℃~约 130℃的范围,会形成更多量的双取代芳香族二胺。此处,术语“单取代芳香族二胺”是指其中一个氨基是仲氨基(即取代的)并且其中另一个氨基保持为伯氨基的芳香族二胺。类似地,术语“双取代芳香族二胺”是指其中两个氨基都是仲氨基的芳香族二胺。

[0090] 当伯二胺是脂肪族伯二胺时,该方法是在约 20℃~约 140℃的温度和约 14~约 150 磅/平方英寸 ($9.65 \times 10^4 \sim 1.03 \times 10^6 \text{Pa}$) 的压力下进行的。优选地,该温度在约 20℃~约 80℃的范围内,压力优选在约 50~约 125 磅/平方英寸 ($3.45 \times 10^5 \sim 8.62 \times 10^5 \text{Pa}$) 的范围内。

[0091] 制备仲二胺的特别优选的方法是,将伯二胺、加氢催化剂和溶剂放入反应容器中,然后在氢气压力下密封该反应容器。然后在搅拌该反应混合物的同时,按照需要加热该容器。在实验室规模,反应时间通常为约 5 小时~约 20 小时。

[0092] 在制备仲二胺的另一种特别优选方法中,将 i) 单独进料和/或以任意组合进料的至少一种酮或醛和至少一种伯二胺和 ii) 氢气同时加入到存在加氢催化剂的反应区中。在进行同时进料的所有或基本所有时间内,连续地或基本上连续地保持所述温度和所述氢气压力,以制备仲二胺。该方法可以以间歇方式、半连续方式或优选地以连续方式进行。通常和优选地,在将含有伯二胺、酮或醛和氢气的进料加入之前,将加氢催化剂加入到反应区中。尽管可以在开始氢气进料之前开始酮或醛和伯二胺的进料,但推荐和优选氢气进料与酮或醛和伯二胺的进料同时开始或几乎同时开始,因为已经观察到这样会使杂质的生成最小化。一旦开始同时的适当比例的进料,通常在几分钟内就开始形成产物。在间歇操作中,进料通常持续到反应器装填到所希望的水平。通常在此点停止进料,通常通过蒸馏或再结晶将形成的仲二胺从反应混合物中分离出来。

[0093] 在伯二胺、酮或醛、氢气和加氢催化剂接触的位置形成反应区。通常和优选地,将加氢催化剂放入预期的反应区中,将伯二胺、酮或醛、和氢气加入到加氢催化剂的位置。优选地,将伯二胺、酮或醛、和氢气同时加入到包含至少一个如下反应器的反应区中,在所述反应器中,所述伯二胺、酮或醛、和氢气在存在加氢催化剂的条件下全部首次聚集在一起。所述反应区可以是常规的反应器、混合容器、管道等。合适反应器的例子包括填充床反应器和喷淋床反应器。在特别优选的连续操作中,所述反应区是具有足够用于在其中发生反应

的长度和体积的管式反应器。

[0094] 在进行同时进料的所有或基本所有时间内,连续或基本上连续保持所希望的温度和氢气压力,以制备仲二胺。该氢气进料使得一旦开始氢气进料,连续或基本上连续地保持反应区中所希望的氢气压力。从该反应区中形成的反应混合物可以经过另外的步骤,例如从该反应混合物中分离出至少一部分仲二胺产物。如果需要,可以将该反应混合物循环到反应区中;优选地在将至少一部分产物从反应混合物中取出后发生这种循环。由于仲二胺的形成通常很快,因此通常不需要长的反应时间。在长期使用后该加氢催化剂会变得失活;这种失活的催化剂可以并且优选进行再活化和再使用。

[0095] 优选所述同时进料是连续进料。还优选的是,该进料至少是共同进料,即使用至少两种进料,即 (i) 伯二胺与酮或醛的混合物,和 (ii) 氢气。然而,非常优选进行三进料工艺,其中该进料是 (a) 伯二胺或伯二胺与酮或醛的混合物, (ii) 氢气,和 (iii) 酮或醛。进行其它多进料工艺也在本发明的范围内。例如可以具有附加进料,例如酮或醛,尽管这种操作不会带来特别的优点。在所有情况下,该进料成如下比例,该比例使得酮或醛在反应区中相对于伯二胺是过量的。更优选地,存在足够的酮或醛作为该方法的溶剂。单独或者与伯二胺和 / 或酮或醛组合,或者以所述两者形式添加溶剂也是可以的,而且在本发明的范围内。然而,优选该酮或醛用作该方法的溶剂。

[0096] 当在连续模式下操作并且一旦连续进料开始时,可以通过在精细调整操作中调节进料,以建立和保持用于稳态操作所需要的操作条件。这种操作通常可以在停工之前没有长时期意外状况(例如设备维修)的情况下进行。为了进一步使该方法中的意外最小化,可以使用一组两个或更多个反应区,使得当在一个反应区中的加氢催化剂不再有活性时,可以将伯二胺、酮或醛、和氢气的进料切换到另一个具有活性加氢催化剂的反应区中。因此,一旦在连续工艺中达到稳态条件,可以以适当比例在连续状态下加入单一进料,将反应区在适当反应条件下保持实际上无限的时间。同时,通常和优选地将一部分反应混合物连续地从反应区中取出。

[0097] 术语“同时”的使用不排除在进料过程中发生的不连贯中断的可能性。该术语并不意味着该进料必须以非常准确的同一时刻开始。在共进料工艺的情况下,两种进料的开始可以在这种开始之间存在间隔,只要该间隔足够短不会对整个过程产生实质性的不利影响即可。同样地,在三进料或多进料操作的情况下,在不同进料之间可以存在一种或两种不同的时间间隔,只要该时间间隔足够短不会对整个过程产生实质性的不利影响即可。

[0098] 该方法的一个重要特征就是如上所述的单独进料的同时送进。再次强调该术语“同时”并不意味着进料必须精确地同时开始或其必须以精确的时间停止。相反地,该术语所用的含义为在基本整个进料周期内,保持指定的进料。也应当理解当这些同时进料优选为连续同时进料时,在进料中的稍微间断是可接受的,只要间断的持续时间足够短不会对反应产生实质性的中断即可。因此,此处所用的“同时”和“连续”应当理解为包括如上所述的微小间断。自然地,本领域的技术人员将努力使用尽可能小的非同时的同时进料。同样地,在进行操作的特定环境下,本领域的技术人员当然会寻求保持在尽可能小的间断下的连续进料。

[0099] 不论这些方法是在间歇方式、半连续方式或连续模式下进行,都优选以如下方式进行,使得在反应期间“连续地”发生诸如进料、反应和保持特定温度和氢气压力的情况。然

而,不能过分强调这种连续,使人们不必获得在一种或多种这种情况中不能发生无关紧要的中断的印象。不会实质上影响到该方法的实施的中断并不排除在本发明的范围内。为了确保超技术范畴的法律语言解释,在对本发明的描述中希望谨慎地使用术语例如“基本连续”。但无论是否使用该术语,该方法应当如以下方式实施,即本领域的技术人员在彻底、无偏差地阅读整个说明书之后并且在与由阅读所得到的本发明精神保持一致的情况下实施该方法。

[0100] 从本发明方法中的分离(workup)和回收

[0101] 由本发明的方法制备的二亚胺通常为液态。如果需要可以分离该二亚胺。本领域中公知的液体分离方法都可以用于将至少一部分的二亚胺从反应混合物的其它组分中分离出来。这种方法包括例如色谱法和蒸馏法。当然,二亚胺不必从反应混合物中分离出来;相反地,二亚胺可以进一步反应,例如以制备仲二胺。由本发明方法所制备的仲二胺通常为液态,可以如上述一样将二亚胺分离出来,或者以未分离的形式使用。对于仲亚胺,蒸馏是优选的分离方法。当制备的二亚胺或仲二胺是固态时,可以使用标准的固液分离方法如离心、过滤或重结晶,以将至少一部分产物与反应混合物的液体部分分离开。

[0102] 通常回收和循环利用过量的酮或醛是经济的,特别是当该酮或醛以足够用作反应混合物的溶剂的量使用时。将酮或醛从反应混合物中分离可以通过蒸馏进行,分离任何得到的恒沸物的含水部分,或者移注含水层然后蒸馏酮或醛层。一旦从反应混合物中移出至少一部分产物二亚胺或仲二胺,可以将未反应的原料循环至反应器,以形成进料原料的一部分。

[0103] 本发明方法的产物

[0104] 当使用更优选的本发明芳香族伯二胺(即具有下述两种形式之一的芳香族伯二胺:具有一个苯环,在环上具有两个伯氨基,其中伯氨基位于彼此的间位或对位,并且位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基;或者具有通过亚烷基桥相连的两个苯环,在每个环上具有一个伯氨基,并且位于伯氨基邻位的每个位置连有烃基时,生产出以下的芳香族二亚胺或芳香族仲二胺,该芳香族二亚胺或芳香族仲二胺相应于如上所列出的、作为本发明合成物的芳香族二亚胺或芳香族仲二胺。

[0105] A. 芳香族二亚胺

[0106] 可以通过本发明的方法制备的、非本发明组成部分的芳香族二亚胺包括但不限于N,N'-二异亚丙基-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'-二环亚戊基-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-环亚戊基)-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-亚丁基)-4,5,6-三己基-1,3-苯二胺、N,N'-二(2,5-二甲基环亚戊基)-2,2'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二亚甲基-2,3'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二异亚丙基-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)二苯胺、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(亚佛尔基)-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'-二亚甲基-4,4'-亚甲基双(3-仲丁基苯胺)、N,N'-二(1-环戊基亚乙基)-4,4'-(1,2-乙二基)双(2-甲基苯胺)和N,N'-二(1-戊烯-3-亚基)-4,4'-亚甲基双(2,3-二仲丁基苯胺)。

[0107] B. 芳香族仲二胺

[0108] 可以通过本发明方法制备的、非本发明组成部分的芳香族仲二胺包括但不限于N,N'-二异丙基-1,2-苯二胺、N,N'-二仲丁基-1,3-苯二胺、N,N'-二(2-丁烯基)-1,4-苯二胺、N,N'-二环戊基-(4-乙基-1,2-苯二胺)、N,N'-二仲丁基-(4-叔丁基-1,3-苯二胺)、N,N'-二(1-环丙基乙基)-2-戊基-1,4-苯二胺、N,N'-二(4-己基)-(4-甲基-5-庚基-1,3-苯二胺)、N,N'-二环戊基-4,6-二正丙基-1,3-苯二胺、N,N'-二仲丁基-(2,3-二乙基-1,4-苯二胺)、N,N'-二(1-戊烯-3-基)-4,5,6-三己基-1,3-苯二胺、N,N'-二(3-己基)-2,2'-亚甲基二(苯胺)、N,N'-二(2-环戊基)-2,3'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二异丙基-2,4'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二仲丁基-3,3'-亚甲基双(苯胺)、N,N'-二(3-甲基-2-环己基)-3,4'-亚甲基二(苯胺)、N,N'-二(3,3-二甲基-2-丁基)-4,4'-亚甲基二(苯胺)、N,N'-二(10-十一碳烯基)-4,4'-(1,2-乙二基)二苯胺、N,N'-二(佛尔基)-3,4'-(1,3-丙二基)双(苯胺)、N,N'-二(2,4-二甲基-3-戊基)-2,2'-亚甲基双(5-叔丁基苯胺)、N,N'-二(2,5-二甲基环戊基)-3,3'-亚甲基双(2-甲基苯胺)、N,N'-二(亚佛尔基)-3,3'-亚甲基双(5-戊基苯胺)、N,N'-二(2-己基)-3,3'-亚甲基双(6-异丙基苯胺)、N,N'-二环己基-4,4'-亚甲基双(3-仲丁基苯胺)、N,N'-二(1-环戊基乙基)-4,4'-(1,2-乙二基)双(2-甲基苯胺)、N,N'-二异丙基-3,3'-亚甲基双(2,4-二戊基苯胺)、N,N'-二仲丁基-3,3'-亚甲基双(5,6-二异丙基苯胺)和N,N'-二(亚基)-4,4'-亚甲基双(2,3-二仲丁基苯胺)。

[0109] C. 脂肪族二亚胺

[0110] 可以通过本发明的方法制备的脂肪族二亚胺包括但不限于N,N'-二异亚丙基-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'-二环亚己基-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-环己烷二(甲胺)、N,N'-二(1-戊烯-3-亚基)-1,4-环己烷二(甲胺)、N,N'-二异亚丙基-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)-1,12-二氨基十二碳烷、N,N'-二(3-甲基-2-环亚己烯基)-1,2-二氨基丙烷、N,N'-二(2,5-二甲基环亚戊基)-1,4-二氨基丁烷、N,N'-二(亚异佛尔基)-1,5-二氨基戊烷、N,N'-二(亚基)-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。

[0111] D. 脂肪族仲二胺

[0112] 可以通过本发明方法制备的脂肪族仲二胺包括但不限于 N, N' - 二异丙基乙二胺、N, N' - 二仲丁基 -1,2- 二氨基丙烷、N, N' - 二 (2- 丁烯基) -1,3- 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- 环亚己基二 (甲胺)、N, N' - 二 (1- 戊烯 -3- 基) -1,4- 环己烷二 (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- 二氨基十二碳烷、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 (异佛尔基) -1,5- 二氨基戊烷、N, N' - 二 (萘基) -2,5- 二甲基 -2,5- 己二胺、N, N' - 二 (十一烷基) -1,2- 二氨基环己烷、N, N' - 二 2-(4- 甲基戊基) - 异佛尔酮二胺和 N, N' - 二 (5- 壬基) - 异佛尔酮二胺。

[0113] 本发明的配方

[0114] 当作为本发明合成物的芳香族仲二胺被用作聚氨酯、聚脲或聚氨酯 - 脲聚合物的制备中的增链剂时,它们用于取代之前用于这种方法中的增链剂,或者与一种或多种已知的增链剂一起组合使用。所述已知的增链剂例如如上所述的芳香族伯二胺;美国专利 3,428,610、4,218,543、4,595,742 和 4,631,298 中的芳香族多胺;包含 2 ~ 6 个碳原子和 2 ~ 3 个羟基的多羟基烷烃,例如乙二醇、1,2- 丙二醇和 1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,2- 丁二醇和 2,3- 丁二醇、1,5- 戊二醇、新戊二醇、1,6- 己二醇、丙三醇、1,2,4- 丁三醇、1,2,6- 己三醇;以及前述任意两种或多种的混合物。因此,增链剂或增链剂的混合物与有机聚异氰酸酯和活性含氢有机化合物或与具有至少大约 0.1wt. % 自由 -NCO 基团的预聚物进行反应,以制备所想要的聚合物。使用本发明的芳香族仲二胺代替其它增链剂还是与其结合使用部分取决于目标产物所想要的物理性质。在例如 US 4,595,742 中教导了可以使用的聚异氰酸酯和活性含氢有机化合物的例子。

[0115] 当作为本发明合成物的芳香族仲二胺被用作环氧树脂的固化剂时,它们使用替代之前用于固化这种树脂的固化剂,或者与一种或多种已知的固化剂(例如芳香族多胺和/或多羟基烷烃)结合使用。使用本发明的芳香族仲二胺替代其它固化剂还是与其结合使用部分取决于目标产物所想要的物理性质。所述环氧树脂可以是任何环氧树脂,即可以是饱和或不饱和的、脂肪族、脂环族、芳香族或杂环的。在 Lee 等人的“环氧树脂手册 (Handbook of Epoxy Resins), McGraw-Hill (New York), 1967”教导了这种树脂的例子。

[0116] 本发明的配方由至少一种多元醇和/或至少一种聚醚胺(有时称为胺封端的多元醇)、至少一种异氰酸酯和至少一种芳香族仲二胺构成,所述芳香族仲二胺是本发明的合成物,即如下的芳香族仲二胺,其中每个氨基的烃基基团具有至少两个碳原子,其中位于仲氨基邻位的每个位置连有烃基,其中该芳香族仲二胺具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个仲氨基,其中仲氨基位于彼此的间位或对位;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个仲氨基。如本领域所公知的,在该配方中也可以包含其它组分,例如一种或多种阻燃剂、热稳定剂和/或表面活性剂。

[0117] 在本发明的方法中,通过如下方式制备聚氨酯、聚脲或聚脲 - 氨基甲酸酯聚合物,

即通过将至少一种多元醇和 / 或至少一种聚醚胺、至少一种异氰酸酯和至少一种芳香族仲二胺混和在一起,所述芳香族仲二胺是本发明的合成物,即如下的芳香族仲二胺,其中每个氨基的烃基基团具有至少两个碳原子,其中位于仲氨基邻位的每个位置连有烃基,其中该芳香族仲二胺具有下述两种形式之一:具有一个苯环,在环上具有两个仲氨基,其中仲氨基位于彼此的间位或对位;或者具有两个通过亚烷基桥相连的苯环,在每个环上具有一个仲氨基。通常,将该多元醇或聚醚胺、芳香族仲二胺和任选试剂(当使用时)混合在一起以形成第一混合物,然后将该第一混合物与异氰酸酯混合以形成第二混合物。让第二混合物固化。

[0118] 以下实施例用于解释本发明的目的,但并不打算对本发明的范围强加限制。

[0119] 在以下实施例中,除非另有说明,Pt(S)/C(Engelhard Corporation) 为粉末状。

[0120] 实施例 1

[0121] 在 22℃ 下,将 4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(4.0g)、Pt(S)/C(0.2g)、磺化的二乙烯基苯/苯乙烯共聚物(0.2g;H 离子型,由 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA 以 Amberlyst-15 销售)、甲基乙基酮(50g)装入 100mL 的金属高压釜中。用 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气在 22℃ 下冲洗密闭的高压釜 3 次,以去除微量的空气。然后在 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气下和在 95℃ 下将该反应混合物加热 3 小时(直到不再观察到氢气上升)。将该产物混合物冷却到 22℃,然后放气。用气相色谱仪(GC;180℃,5 分钟,以 10℃/分钟的速率;最终温度 270℃)分析该稀释的产物样品。GC 数据(归一法)显示出 4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)的转化率为 100%、N,N'-二仲丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)的产率为 94%。纯产物样品的 NMR 分析(采用内部标准)显示其纯度为 94.75%。

[0122] 实施例 2

[0123] 在 22℃ 下,将二乙基(甲基)-1,3-苯二胺(作为其 2,4-二乙基-6-甲基-和 4,6-二乙基-2-甲基-异构体的混合物(10.0g;Ethacure[®] 100, Albemarle Corporation))、Pt(S)/C(0.5g)、Amberlyst-15(0.5g)、甲基乙基酮(50g)装入 100mL 的金属高压釜中。用 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气在 22℃ 下冲洗密闭的高压釜 3 次,以去除微量的空气。然后在 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气下和在 120℃ 下将该反应混合物加热 5.5 小时(直到不再观察到氢气上升)。将该产物混合物冷却到 22℃,然后放气。用 GC(100℃,5 分钟,以 10℃/分钟的速率;最终温度 270℃)分析该稀释的产物样品。GC 数据(归一法)显示出二乙基(甲基)-1,3-苯二胺的转化率为 100%,N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]的产率为 96.5%。

[0124] 实施例 3

[0125] 在 22℃ 下,将 4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(3g)、Pt(S)/C(0.3g)、Amberlyst-15(0.3g)、甲基乙基酮(25g)和四氢呋喃(THF;25g)装入 100mL 的金属高压釜中。用 90psig(7.22×10^5 Pa) 的氢气在 22℃ 下冲洗密闭的高压釜 3 次。然后在 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气下和在 100-120℃ 下将该反应混合物加热 5 小时(直到不再观察到氢气上升)。将该产物混合物冷却到 22℃,然后放气。用 GC(180℃,5 分钟,以 10℃/分钟的速率;最终温度 270℃)分析该稀释的产物样品。GC 数据(归一法)显示出 4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)的转化率为 100%,N,N'-二仲丁基-4,4'-亚甲

基双(2,6-二乙基苯胺)的产率为86%。

[0126] 实施例 4

[0127] 通过将二乙基(甲基)-1,3-苯二胺(作为其2,4-二乙基-6-甲基-和4,6-二乙基-2-甲基-异构体的混合物, **Ethacure**[®] 100) 根据已知程序进行加氢, 制备二乙基(甲基)-1,3-环己二胺(作为其2,4-二乙基-6-甲基-和4,6-二乙基-2-甲基-异构体的混合物), 参见例如美国专利 4,161,492。

[0128] 在 22°C 下, 将二乙基(甲基)-1,3-环己二胺(作为其2,4-二乙基-6-甲基-和4,6-二乙基-2-甲基-异构体的混合物)(3.0g)、Pt(S)/C(0.4g)、Amberlyst-15(0.4g)、甲基乙基酮(45g) 装入 100mL 金属高压釜中。用 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气在 22°C 下冲洗密闭的高压釜 3 次, 以去除微量的空气。然后在 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气下和在 130°C 下加热该反应混合物 6 小时(直到不再观察到氢气上升)。将该产物混合物冷却到 22°C, 然后放气。用 GC(100°C, 5 分钟, 以 10°C / 分钟的速率; 最终温度 270°C) 分析该稀释的产物样品。GC 数据(归一法) 显示出二乙基(甲基)-1,3-环己二胺的转化率为 100%, N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-环己二胺] 的产率为 95-97%。

[0129] 实施例 5

[0130] 如实施例 4 中所述的方式制备二乙基(甲基)-1,3-环己二胺(作为其2,4-二乙基-6-甲基-和4,6-二乙基-2-甲基-异构体的混合物)。在 22°C 下, 将二乙基(甲基)-1,3-环己二胺(作为其2,4-二乙基-6-甲基-和4,6-二乙基-2-甲基-异构体的混合物)(10g)、Pt(S)/C(0.5g)、Amberlyst-15(0.5g) 和丙酮(50g) 装入 100mL 的金属高压釜中。用 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气在 22°C 下冲洗密闭的高压釜 3 次, 以去除微量的空气。然后在 125psig(9.65×10^5 Pa) 的氢气下和在 110-130°C 下将该反应混合物加热 8 小时(直到不再观察到氢气上升)。将该产物混合物冷却到 22°C, 然后放气。用 GC(100°C, 5 分钟, 以 10°C / 分钟的速率; 最终温度 270°C) 分析该稀释的产物样品。GC 数据(归一法) 显示出二乙基(甲基)-1,3-环己二胺的转化率为 100%, N,N'-二异丙基-[二乙基(甲基)-1,3-环己二胺] 的产率为 95-97%。

[0131] 实施例 6

[0132] 两升的三颈圆底烧瓶装备有加热套、热电偶、玻璃塞和冷凝器。将 4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(200g, 0.644mol) 和丙酮(200mL, 158g, 2.72mol) 加入该烧瓶中。在 4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺) 溶解于丙酮之后, 将分子筛(200g) 和 Amberlyst-15(20g) 加入该烧瓶中。分子筛用于去除在反应中形成的水。将该混合物加热以回流。周期性取出样品, 用 GC 分析。在 24 小时之后, 还剩下 18% 的原料二胺。过滤该反应混合物, 将其返回到反应烧瓶中。将新的分子筛(200g) 和新的 Amberlyst-15(20g) 加入到该反应混合物中。更多的丙酮(170mL) 也加入到该反应混合物中。该混合物的 GC 分析显示出 N,N'-二异亚丙基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺) 为 94.4 面积%、N-异亚丙基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺) 为 3.7 面积%、4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺) 为 0.2 面积%。

[0133] 将 N,N'-二异亚丙基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(2.6g) 和 Pt(S)/C(0.35g) 加入到高压釜中的乙醇(20g) 和乙酸乙酯(20g) 的混合物中。用 125psig(9.63×10^5 Pa) 的氢气在 22°C 下冲洗密闭的高压釜 3 次, 以去除微量的空气。然

后在 22℃下和在 0-125psi (0-8.62×10⁵Pa) 的氢气下将该反应混合物保持 1.2 小时,形成 70%产率的相应 N, N' - 二异丙基 -4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺) 和 25%不完全加氢的二亚胺。二亚胺的转化率为 95%。

[0134] 实施例 7

[0135] 将二乙基 (甲基) -1,3- 苯二胺 (Ethacure[®] 100 ;30g,0.17mol)、丙酮 (150mL, 117g,2.0mol)、Amberlyst-15(2g) 和分子筛 (64.1g) 加入到 1 品脱的烧瓶中。偶尔,摇晃该烧瓶,用 GC 分析该混合物。在 19 天之后,GC 分析显示出 N,N' - 二异亚丙基 -[二乙基 (甲基) -1,3- 苯二胺] (包括两种异构体) 为 88.5 面积%、N- 异亚丙基 -[二乙基 (甲基) -1,3- 苯二胺] (包括三种异构体) 为 10.1 面积%。

[0136] 将 N,N' - 二异亚丙基 -[二乙基 (甲基) -1,3- 苯二胺] (3.17g) 和 Pt(S)/C(0.3g) 加入到高压釜中的乙醇 (20g) 和乙酸乙酯 (20g) 的混合物中。用 125psig(9.63×10⁵Pa) 的氢气在 22℃下冲洗密闭的高压釜 3 次,以去除微量的空气。然后在 22℃下和在 0-125psi (0-8.62×10⁵Pa) 的氢气下将该反应混合物保持 1.2 小时,形成 94%产率的相应 N, N' - 二异丙基 -[二乙基 (甲基) -1,3- 苯二胺],6%的二亚胺为不完全加氢的。二亚胺的转化率为 100%。

[0137] 实施例 8

[0138] 两升的三颈圆底烧瓶装备有磁搅拌器、加热套、热电偶、玻璃塞和安装有冷凝器的迪安斯达克榻分水器 (Dean Stark trap)。将 4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺) (310.5g, 1.00mol) 和甲基乙基酮 (450mL,350g,4.85mol) 加入该烧瓶中。。在 40℃下搅拌该混合物,以使 4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺) 溶解。将己烷 (300mL) 和 Amberlyst-15(15.54g) 加入到该烧瓶中。将该混合物加热以回流。在迪安斯达克榻分水器中以共沸物除去水。周期性取出样品,用气相色谱仪 (GC) 分析。以 94.7%的产率形成 N, N' - 二仲亚丁基 -4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺)。GC 结果总结于表 1;二胺、单亚胺和二亚胺的单位是 GC 面积%。

[0139] 在高压釜中的丙酮 (34.0g) 中,添加 N, N' - 二仲亚丁基 -4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺) (22.53g) 和 Pt(S)/C(2.65g)。用 125psig(9.63×10⁵Pa) 的氢气在 22℃下冲洗密闭的高压釜 3 次。在 125psi (8.62×10⁵Pa) 的氢气下和在 21℃下将该反应混合物保持 6.5 小时,定量形成相应的 N, N' - 二仲丁基 -4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基苯胺)。

[0140] 表 1

[0141]

回流时间	收集的水	二胺	单亚胺	二亚胺
0 小时	0g	95.8	4.0	0
3 小时	9.0g	64.6	31.6	3.6
19 小时	33.0g	4.5	33.1	62.1
22 小时	36.0g	2.0	24.9	72.9

26 小时	39.6g	1.1	16.8	81.8
26 小时	39.7g	0.7	14.8	84.3
29 小时	41.1g	0.3	9.6	89.9
49 小时	42.3g	0.5	4.4	94.7

[0142] 实施例 9

[0143] 两升的三颈圆底烧瓶装备有磁搅拌器、加热套、带有热量计 (thermowatch) 的热电偶、装备有氮气入口的冷凝器。将 3,5-二乙基(甲基)-1,3-苯二胺 (Ethacure® 100; 100g, 0.562mol) 和甲基乙基酮 (200g, 2.77mol) 加入该烧瓶中。在该烧瓶中添加 Amberlyst-15 (20g) 和分子筛 (200g)。将该混合物加热以回流; 烧瓶内温度为 85℃。周期性取出样品, 用 GC 分析。表 2 中总结了随时间的 GC 面积%转化率。在 6 小时后, 再添加 50g 分子筛。通过烧结的玻璃漏斗过滤该反应产物混合物, 以去除 Amberlyst-15 和分子筛。通过蒸馏去除甲基乙基酮, 以获得 138g 的 N,N'-二仲亚丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]。

[0144] 在高压釜中的丙酮 (30g) 中, 添加 N,N'-二仲亚丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺] (28g) 和 Pt(S)/C (2.8g)。用 125psig (9.63×10^5 Pa) 的氢气在 22℃ 下冲洗密闭的高压釜 3 次。在 125psi (8.62×10^5 Pa) 的氢气下和在 21℃ 下将该反应混合物保持 12 小时, 定量形成相应的 N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]。

[0145] 表 2

[0146]

	二胺		单亚胺			二亚胺	
异构体:	2,4-	2,6-	2,4-	2,4-	2,6-	2,4-	2,6-
回流时间							
0.25 小时	48.8	6.4	10.3	14.7	12.3	2.4	2.3
3 小时	3.6	0.2	14.1	27.7	4.9	31.1	15.9
6 小时	0.3	--	6.0	15.4	1.4	56.2	18.9
7 小时	0.3	--	4.5	11.5	1.2	62.0	18.8
12 小时	0.2	--	3.9	6.8	1.5	67.5	18.1
28 小时	--	--	2.7	2.6	1.1	72.7	18.2
最终产物	--	--	2.4	2.3	0.9	72.9	18.2

[0147] 实施例 10

[0148] 第一试验 (试验 1) 是在 2 升的帕尔反应器 (Parr reactor) 中进行的, 试验 2-5 是在 10 加仑的不锈钢反应器 (Autoclave Engineers, Erie, PA) 中进行的。将二乙基(甲

基)-1,3-苯二胺(作为其2,4-二乙基-6-甲基和4,6-二乙基-2-甲基-异构体的混合物, **Ethacure**[®] 100, Albermale Corporation) 加入反应器中, 然后添加甲基乙基酮 (MEK), 然后是 Pt(S)/C, 然后添加 Amberlyst-15。在每个试验中所使用的试剂的用量列于表 3。将该反应器密封, 用 H₂ 清洗 3 次, 然后用 H₂ 将该反应器加压至 75 ~ 130psig ($6.18 \times 10^5 \sim 9.98 \times 10^5$ Pa)。在 115 ~ 130℃ 下和在 75 ~ 135psig ($6.18 \times 10^5 \sim 1.03 \times 10^6$ Pa) 下, 将反应器中的物质搅拌 9 ~ 24 小时。每个试验中的特定压力和温度范围列于表 3。冷却反应器中的反应物质, 将反应器排气, 用氮气清洗 3 次。将源自 10 加仑反应器的反应物质加压通过一对 10 英寸 (25.4cm) 的 0.5 微米的滤筒过滤器, 以去除 Pt(S)/C 和 Amberlyst-15。由于试验 2 和 3 的反应物质的较高浓度, 在将该反应物质加压通过滤筒过滤器之前加入另外的 MEK, 以较少过滤 (去除催化剂) 所需要的时间。结果总结于表 3。表 3 中所报告的转化率、产率和部分反应量是由 GC (100℃, 5 分钟, 以 10℃ / 分钟的速率; 最终温度 270℃) 测定的。

[0149] 如果空间允许, 将试验 2、3、4 和 5 的反应物质与试验 1 的 1000g 最终反应物质混合到 100 升的反应器中。用 10 英寸 0.5 微米的滤筒过滤器将各反应物质过滤到 100 升的反应器中。在大气压力下去除大多数 MEK。在小于 1 托 (133Pa) 的压力下和在 134 ~ 141℃ 下蒸馏该混合产物, 以获得 2.189g 的前段馏分、30.0kg 的主馏分和 2370g 的黑色蒸馏罐底物。通过 GC 面积% 分析, 显示出大多数的蒸馏罐底物是产物 N, N' - 二仲丁基 - [二乙基 (甲基) - 1,3-苯二胺]。使用刮膜式蒸发器 (wiped film evaporator) 将该蒸馏罐底物闪蒸两次, 以获得另外 2.254kg 的产品, 将其加入到 30.0kg 的主馏分中。

[0150] 通过刮膜式蒸发器将该前段馏分两次送回; 第一路用于去除低沸点的杂质, 第二路用于获得另外的产物 (1408g)。将该另外的产物与 30kg 和 2.254kg 产物相混合, 以得到 33.6kg 的最终产物, 它为黄色液体 (94% 产率, 未校正纯度)。该物质的组成为 78.85 面积% 的 N, N' - 二仲丁基 - [2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺] 和 16.67 面积% 的 N, N' - 二仲丁基 - [4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺]。

[0151] 表 3

[0152]

化合物	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5
Ethacure [®] 100	252 g	4756 g	5064 g	3980 g	4020 g
MEK	1.0 kg	14.01 kg	15.09 kg	16.57 kg	16.5 kg
Pt(S)/C	12.5 g	254 g	256 g	200 g	204 g
Amberlyst-15	12.5 g	250 g	250 g	200 g	200 g
反应后添加的 MEK		5.0 kg	5.0 kg	无	无
MEK 冲洗		5.0 kg	4.9 kg	4.96 kg	9367 kg
H ₂ 压力	76-125 psig (6.25×10^5 - 9.63×10^5 Pa)	120-127 psig (9.29×10^5 - 9.77×10^5 Pa)	120-132 psig (9.29×10^5 - 1.01×10^6 Pa)	119-120 psig (9.22×10^5 - 9.29×10^5 Pa)	120-193 psig (9.29×10^5 - 1.43×10^6 Pa)
温度	121-132°C	126-133°C	118-130°C	115-117°C	125-127°C
搅拌时间	24 小时	22 小时	19 小时	19 小时	9 小时
转化率	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
产率	96.5 %	94 %	96.0 %	95.9 %	95.5 %
部分反应*	3.5 %	3.3 %	1.7 %	1.8 %	1.7 %

[0153] * 在 GC 中发现的部分反应物质确定为二亚胺（未加氢的）或者具有一个仲氨基和一个亚氨基的化合物（部分加氢的）。

[0154] 实施例 11

[0155] 在 22°C 下，将异佛尔酮二胺 (10g)、5-壬酮 (20g)、Amberlyst-15 (0.3g) 和 Pt(S)/C (0.7g) 装入 100mL 的金属高压釜中。用 111psig (8.67×10^5 Pa) 的 H₂ 在 22°C 下冲洗高压釜 3 次。然后在 111psig 的 H₂ 下和在 116-121°C 下将该反应混合物加热 10 小时。GC 显示出未完全加氢，因此向该高压釜再添加 Amberlyst-15 (0.3g) 和 Pt(S)/C (0.5g)。在 93psig (7.43×10^5 Pa) 的 H₂ 下和在 110-130°C 下将该反应混合物搅拌 24 小时。GC 显示出原料的转化率为 100%，产物 N,N'-二(5-壬基)-异佛尔酮二胺的产率为 93.6%。

[0156] 实施例 12

[0157] 在 22°C 下，将二乙基(甲基)-1,3-苯二胺（作为其 2,4-二乙基-6-甲基-和 4,6-二乙基-2-甲基-异构体的混合物）(5g; Ethacure[®] 100, Albemarle Corporation)、Pt(S)/C (0.5g)、水 (1g) 和甲基乙基酮 (50g) 装入 100mL 的金属高压釜中。用 125psig (9.63×10^5 Pa) 的 H₂ 在 22°C 下将该高压釜冲洗 3 次。然后在 125psig (9.63×10^5 Pa) 的 H₂ 下和在 130°C 下加热该反应混合物。在 30-45 分钟之后，观察到 H₂ 上升。在 130°C 下将该反应混合物搅拌 8 小时（直到不再观察到氢气上升）。将该产物混合物冷却到 22°C，然后放气。用 GC (100°C, 5 分钟, 以 10°C / 分钟的速率; 最终温度 270°C) 分析该稀释的产物样品。GC 数据（归一法）显示出二乙基(甲基)-1,3-苯二胺的转化率为 100%、N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺] 的产率为 88.8%。

[0158] 实施例 13

[0159] 将 4,4'-亚甲基二(苯胺) (1.98g, 10mmol)、丙酮 (10.0g, 172mmol)、Pt(S)/C (0.2g) 和甲苯 (50.0g) 装入反应器中。用 110psig (8.60×10^5 Pa) 的 H₂ 在 22°C 下将该反应器冲洗 3 次。然后在 110psig 的 H₂ 下和在 60°C 下将该反应混合物搅拌 2 小时。GC (条件：

180℃ /5 分钟 /10℃ / 分钟速率 /270℃ /RT = 9.37 分钟) 显示出 4,4' - 亚甲基二(苯胺)的转化率为 100%、N,N' - 二异丙基-4,4' - 亚甲基二(苯胺)的产率为 97%。通过 GC-MS 确认了该产物的结构。通过 GC 或 GC-MS 都没有检测到叔二胺。

[0160] 实施例 14

[0161] 将 4,4' - 亚甲基二(苯胺)(8.0g,40mmol)、丙酮(10.0g,172mmol)、Pt(S)/C(0.5g) 和甲苯(50.0g) 装入反应器中。用 110psig(8.60×10^5 Pa) 的 H_2 在 22℃ 下将该反应器冲洗 3 次。然后在 110psig 的 H_2 下和在 22℃ 将该反应混合物搅拌整个晚上。GC(条件: 180℃ /5 分钟 /10℃ / 分钟速率 /270℃ /RT = 9.37 分钟) 显示出 4,4' - 亚甲基二(苯胺)的转化率为 100%, N,N' - 二异丙基-4,4' - 亚甲基二(苯胺)的产率为 98%。通过 GC-MS 确认了该产物的结构。通过 GC 或 GC-MS 都没有检测到叔二胺。

[0162] 实施例 15

[0163] 将 4,4' - 亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)(1.25g)、甲基乙基酮(15g)、Pt(S)/C(0.10g) 和甲苯(40.0g) 装入反应器中。用 110psig(8.60×10^5 Pa) 的 H_2 在 22℃ 下将该反应器冲洗 3 次。然后在 110psig 的 H_2 下和在 22℃ 下将该反应混合物搅拌 4.5 小时。GC(条件: 100℃ /5 分钟 /10℃ / 分钟速率 /270℃) 显示出 4,4' - 亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)的转化率为 35%。然后将该混合物在 60℃ 在搅拌 4 小时,此后 GC 显示出 4,4' - 亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)的转化率为 79.5%。然后将该混合物在 130℃ 下搅拌 11 小时,此后 GC 显示出 4,4' - 亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)的转化率为 100%、N,N' - 二仲丁基-4,4' - 亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)的产率为 96%;剩余的 4% 经检测为 N-仲丁基-4,4' - 亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)。观察该产物的颜色为水白色,通过 GC-MS 确认了该产物的结构。

[0164] 实施例 16

[0165] 将 4,4' - 亚甲基二(苯胺)(MDA;1.20g)、Pt(S)/C(1.20g) 和 2-丁酮(甲基乙基酮,MEK;50.0g) 装入高压釜中。用 H_2 在 22℃ 将该高压釜去气 3 次,然后在 14psig(1.98×10^5 Pa) 的 H_2 下和在不搅拌的情况下将该反应混合物加热到 120℃。在 120℃ 下,随着搅拌,用 H_2 将该高压釜加压到 85psig(6.87×10^5 Pa) 超过 20 分钟。然后将反应混合物冷却到 22℃。GC 分析显示出 MDA 的转化率为 100%,N,N' - 二(2-丁基)-4,4' - 亚甲基二(苯胺)的产率为 96%。

[0166] 实施例 17

[0167] 异佛尔酮二胺(12.0g)、4-甲基-2-戊酮(甲基异丁基酮,50.0g)、Pt(S)/C(0.5g,相对于异佛尔酮二胺为 4.25wt%) 和甲苯加入 100mL 的金属高压釜中。用 110psig(8.60×10^5 Pa) 的 H_2 在 22℃ 下将高压釜冲洗 3 次。然后在 110psig 的 H_2 下和在 120℃ 下将该反应混合物加热 8 小时。GC 显示出异佛尔酮二胺的转化率为 100%,产物 N,N' - 二(4-甲基-2-戊基)-异佛尔酮二胺的产率为 95%。N,N' - 二(4-甲基-2-戊基)-异佛尔酮二胺在与实施例 29-32(参见下面)中类似的聚脲配方中的胶凝时间为 22 秒。

[0168] 实施例 18

[0169] 将异佛尔酮二胺(9.0g)、4-甲基-2-戊酮(50.0g) 和 Pt(S)/C(0.09g,相对于异佛尔酮二胺为 1wt%)。用 111psig(8.67×10^5 Pa) 的 H_2 在 22℃ 将高压釜冲洗 3 次。然后在

111psig 的 H_2 下将该反应混合物加热到 135℃ 并且在 135℃ 下搅拌 7 小时。GC 显示出异佛尔酮二胺的转化率为 100%，产物 N, N' - 二 (4- 甲基 -2- 戊基) - 异佛尔酮二胺的产率为 98%。GC (条件: 70℃ / 5 分钟 / 10℃ / 分钟速率 / 270℃ / RT = 16.3-16.9 分钟) 显示出原料的转化率为 100%，N, N' - 二 (4- 甲基 -2- 戊基) - 异佛尔酮二胺的产率为至少 98%。

[0170] 实施例 19

[0171] 将异佛尔酮二胺、4- 甲基 -2- 戊酮和 Pt (S) /C (相对于异佛尔酮二胺为 10wt%) 装入 100mL 的高压釜中。用 111psig (8.67×10^5 Pa) 的 H_2 在 22℃ 下将高压釜冲洗 3 次。然后在 111psig 的 H_2 下将该反应混合物加热到 136℃ 并且在 135℃ 下搅拌 1 小时。GC 显示出原料的转化率为 100%，产物 N, N' - 二 - (4- 甲基 -2- 戊基) - 异佛尔酮二胺的产率接近测量值。

[0172] 实施例 20

[0173] 异佛尔酮二胺 (1.0g)、Pt (S) /C (1.0g) 和 4- 甲基 -2- 戊酮 (甲基异丁基酮, MIBK; 50g) 装入 100mL 的高压釜中。用 H_2 (14psig; 1.98×10^5 Pa) 在 22℃ 下将高压釜脱气, 并且该混合物被加热至 135℃ 约 30 分钟。当该混合物达到 135℃ 时, 用 H_2 将该反应釜加压到 111psig (8.67×10^5 Pa)。在 111psig 的 H_2 下和在 135-140℃ 下将该反应混合物保持 3.5 分钟。通过用冰水使其骤冷来停止反应。GC 分析 (70℃ / 5 分钟 / 10℃ / 分钟加热速率) 显示出异佛尔酮二胺的转化率为 100%，还有微量的伯二胺、微量的酮亚胺, N, N' - 二 [2- (4- 甲基戊基)] - 异佛尔酮二胺的产率为 96%。通过 GC 没有检测到叔胺。

[0174] 实施例 21

[0175] 重复实施例 20 的过程, 除了使用 5.0g 的异佛尔酮二胺、5.0g 的 Pt (S) /C 和 50g 的 MIBK。在达到 135℃ 之后的反应时间为 24 分钟。GC 分析显示出异佛尔酮二胺的转化率为 100%，还存在一些伯胺、一些酮亚胺, N, N' - 二 [2- (4- 甲基戊基)] - 异佛尔酮二胺的产率为 95%，没有叔胺。

[0176] 实施例 22

[0177] 将异佛尔酮二胺 (5g)、Pt (S) /C (5g) 和 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK; 54g) 装入 100mL 的高压釜中。用 H_2 (111psig; 8.67×10^5 Pa) 在 22℃ 下将高压釜脱气 3 次, 在约 30 分钟内将该混合物加热到 135℃。将反应混合物冷却到 22℃ 并脱气。通过用冰水使其骤冷来停止反应。GC 分析显示出异佛尔酮二胺的转化率为 100%，N, N' - 二 [2- (4- 甲基戊基)] - 异佛尔酮二胺的产率为 98%。

[0178] 实施例 23

[0179] 重复实施例 22 的过程, 除了使用 10g 的异佛尔酮二胺、5g 的 Pt (S) /C 和 54g 的 MIBK。GC 分析显示出 4% 的异佛尔酮二胺、2.3% 的酮亚胺、93.7% 的 N, N' - 二 [2- (4- 甲基戊基)] - 异佛尔酮二胺; 没有发现叔胺。

[0180] 实施例 24

[0181] 将异佛尔酮二胺 (10.0g, 58.7mmol)、5- 壬酮 (20.0g, 140.5mmol)、甲苯 (35g)、Amberlyst-15 (相对于异佛尔酮二胺为 6wt%) 和 Pt (S) /C (相对于异佛尔酮二胺为 12wt%) 装入反应器中。用 H_2 冲洗反应器 3 次。然后在 111-113psig ($8.67 \times 10^5 \sim 8.82 \times 10^5$ Pa) 的 H_2 压力下, 将该反应混合物加热到 116-130℃ 并搅拌 39 小时。GC 显示出异佛尔酮二胺的转化率为 100%，所需要产物的产率为 97 面积%，然后通过 GC-MS 进行了鉴

别和确认。N,N'-二-5-壬基-异佛尔酮二胺在与实施例 29-32(参见下面)中类似的聚脲配方中的胶凝时间为 59 秒。

[0182] 实施例 25

[0183] 将异佛尔酮二胺 (17g, 100mmol)、4-庚酮 (34.2g, 300mmol)、Pt(S)/C(0.85g) 和甲苯 (20g) 加入 100mL 的高压釜中。用 H₂ 将该高压釜脱气 3 次。然后在 112psig (8.74×10⁵Pa) 的 H₂ 压力下, 将该反应混合物加热至 120-130℃ 约 30 小时, 然后将反应混合物冷却到 22℃ 并脱气。GC 分析显示出 N,N'-二-(4-庚基)-异佛尔酮二胺的产率为 96%, 通过 GC-MS 确定了该产物的结构。N,N'-二-(4-庚基)-异佛尔酮二胺在与实施例 29-32(参见下面)中类似的聚脲配方中的胶凝时间为 55 秒。

[0184] 实施例 26

[0185] 将 4,4'-亚甲基二(苯胺)(MDA; 2.0g)、颗粒状 Pt(S)/C(1.0g, JohnsonMatthey) 和甲基乙基酮 (50.0g) 装入 100mL 的高压釜中。用 H₂ 将该高压釜脱气 3 次, 然后在 85psig (6.87×10⁵Pa) 的 H₂ 压力下, 将该反应混合物加热至 121℃ 约 2 小时, 然后将反应混合物冷却到 22℃ 并脱气。一旦停止搅拌, 该颗粒状 Pt(S)/C 催化剂沉积于反应器底部, 可以更容易地移出产物溶液, 并回收催化剂。GC 分析显示出 N,N'-二(2-丁基)-4,4'-亚甲基二(苯胺)的产率为 95%, 过分烷基化的副产物小于 0.4 面积%。

[0186] 实施例 27

[0187] 将 4,4'-亚甲基二(苯胺)(19.8g, 0.1mol)、甲基乙基酮 (20.0g, 0.28mol)、Pt(S)/C(2.0g) 和水 (28.0g; 形成第二相) 装入反应器中。用 H₂ 在 22℃ 下将反应器冲洗 3 次。然后在 H₂ 存在下, 将该反应混合物在 136℃ 以 800rpm 搅拌 2.5 小时。GC 分析显示出 4,4'-亚甲基二(苯胺)的转化率为 100%, N,N'-二仲丁基-4,4'-亚甲基二(苯胺)的产率为 96-97%。

[0188] 实施例 28

[0189] 使用加热的不锈钢管状上流反应器。用 Pt(S)/C 填充反应器。将异佛尔酮二胺和 4-甲基-2-戊酮共同进料到反应器中。异佛尔酮二胺的进料速率为 0.5g/分钟, 4-甲基-2-戊酮的进料速率为 5g/分钟。同时将氢气与异佛尔酮二胺和 4-甲基-2-戊酮共同进料到反应器中。反应器中的条件为 100psig 和 140℃。N,N'-二[2-(4-甲基戊基)]-异佛尔酮二胺的产率为 96%; 没有发现叔胺。

[0190] 实施例 29

[0191] 制备包含以下的聚氨酯配方: 异氰酸酯 (15.2% 的 NCO, **Rubinate**[®] 9480, Huntsman Chemical)、多元醇 (分子量为 5000 的三醇, **Voranol**[®] 4703, Dow Chemical Company)、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 (**Ethacure**[®] 100, Albemarle Corporation)、N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]、和二月桂酸二丁基锡 (**DABCO**[®] T-12, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.); 制备一种不含 N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺] 的配方, 用于对比。将除异氰酸酯之外的所有组分于混合器中一起混合 5 分钟, 然后在炉子中脱气; 该混合物中的各组分的量列于表 4。将该混合物放在双筒注射器的一个筒中; 将异氰酸酯放在另一个筒中。通过将其经过静态混合器推到一钢板上将其混合, 并在室温下固化。异氰酸酯与通过注射器中的物质的混合而得到的混合物的体积比为 1:1。然后将固化的配

方进行测试。该配方的性质总结于表 4。

[0192] 表 4

[0193]

组分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
多元醇	69.3 wt%	63.0 wt%	60.5 wt%	56.6 wt%
Ethacure [®] 100	30.5 wt%	24.5 wt%	19.5 wt%	16.5 wt%
N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]	0	12.4 wt%	20.0 wt%	26.8 wt%
二月桂酸二丁基锡	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%
静态混合器单元	48	48	48	48
胶凝时间 (固化速率)	3	4	4	
肖氏 D (Shore D) 硬度, 0 秒	49	46	42	35
肖氏 D 硬度, 10 秒	43	41	36	30
抗张强度	2940 psi (2.03×10^7 Pa)	2840 psi (1.96×10^7 Pa)	1850 psi (1.28×10^7 Pa)	1430 psi (9.9×10^6 Pa)
拉伸比	360 %	400 %	350 %	360 %
模量 (100 %)	1470 psi (1.0×10^7 Pa)	1250 psi (8.6×10^6 Pa)	960 psi (6.6×10^6 Pa)	760 psi (5.2×10^6 Pa)
模量 (300 %)	2540 psi (1.8×10^7 Pa)	2250 psi (1.6×10^7 Pa)	1640 psi (1.1×10^7 Pa)	1280 psi (8.8×10^6 Pa)
撕裂强度	440 pli	350 pli	290 pli	230 pli

[0194] 实施例 30

[0195] 如实施例 29 所述的方式制备包含以下组分的聚脲配方: 异氰酸酯 (14.9% 的 NCO, Rubinate[®] 9480, Huntsman Chemical)、Jeffamine[®] D-2000 和 Jeffamine[®] T-5000 (胺终端的多元醇或聚醚胺, Huntsman Chemical)、Ethacure[®] 100 和 N, N' - 二仲丁基 - [二乙基 (甲基) - 1, 3- 苯二胺]; 制备一种不含 N, N' - 二仲丁基 - [二乙基 (甲基) - 1, 3- 苯二胺] 的配方, 用于对比。在各配方中与异氰酸酯混合的该混合物中各组分的含量列于表 5。将该固化的配方进行测试。配方的性质总结于表 5。

[0196] 表 5

[0197]

组分	配方 1	配方 2	配方 3
胺终端的多元醇 (Jeffamine® D-2000)	66.1 wt%	61.8 wt%	58.9 wt%
胺终端的多元醇 (Jeffamine® T-5000)	5.8 wt%	5.3 wt%	5.3 wt%
Ethacure® 100	28.1 wt%	22.0 wt%	17.9 wt%
N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]	0	11.0 wt%	17.9 wt%
混合温度	71℃	68℃	59℃
胶凝时间(固化速率)	1 秒	5 秒	5 秒
Shore D 硬度, 0 秒	49	44	39
Shore D 硬度, 10 秒	43	38	32
抗张强度	1880 psi (1.30×10^7 Pa)	1950 psi (1.33×10^7 Pa)	1640 psi (1.13×10^7 Pa)
拉伸比	340 %	440 %	420 %
模量(100 %)	1180 psi (8.1×10^6 Pa)	950 psi (6.6×10^6 Pa)	870 psi (6.0×10^6 Pa)
模量(300 %)	1750 psi (1.2×10^7 Pa)	1500 psi (1.03×10^7 Pa)	1330 psi (9.2×10^6 Pa)
撕裂强度	400 pli	370 pli	340 pli

[0198] 实施例 31

[0199] 如实施例 29 所述的方式制备包含以下组分的聚脲配方:异氰酸酯(Rubinate® 9480, Huntsman Chemical)、Jeffamine® D-2000、Jeffamine® T-5000 和 N, N' - 二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]。各配方中的组分的量列于表 6。所列出的 N- 仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]的量是在 N, N' - 二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]中所存在的量。将该配方进行测试。配方的性质总结于表 6。

[0200] 表 6

[0201]

组分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
胺终端的多元醇 (Jeffamine® D-2000)	61.8 wt%	61.9 wt%	62.0 wt%	61.4 wt%	61.5 wt%
胺终端的多元醇 (Jeffamine® T-5000)	5.3 wt%	5.3 wt%	5.3 wt%	5.3 wt%	5.3 wt%
Ethacure® 100	21.9 wt%	21.8 wt%	21.9 wt%	22.5 wt%	22.4 wt%
N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]	11.0 wt%	11.0 wt%	10.9 wt%	10.9 wt%	10.9 wt%
在仲二胺中存在的伯胺的量*	0.5 %	2.9 %	6.0 %	13.7 %	21.2 %
胶凝时间 (固化速率)	9 秒	8 秒	7 秒	8 秒	10 秒
抗张强度	1700 psi (1.17×10^7 Pa)	1730 psi (1.19×10^7 Pa)	1470 psi (1.01×10^7 Pa)	1270 psi (8.76×10^6 Pa)	1120 psi (7.72×10^6 Pa)
拉伸比	390%	400%	300%	260%	220%
模量 (100 %)	940 psi (6.5×10^6 Pa)	950 psi (6.6×10^6 Pa)	980 psi (6.8×10^6 Pa)	960 psi (6.6×10^6 Pa)	930 psi (6.4×10^6 Pa)
模量 (300 %)	1450 psi (1.0×10^7 Pa)	1460 psi (1.0×10^7 Pa)	1510 psi (1.0×10^7 Pa)	1350 psi (9.3×10^6 Pa)	
撕裂强度	370 pli	370 pli	350 pli	340 pli	330 pli

[0202] * 该伯胺是 N-仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]; 该仲二胺是 N,N'-二仲丁基-[二乙基(甲基)-1,3-苯二胺]。

[0203] 实施例 32

[0204] 如实施例 29 所述的方式制备包含以下组分的聚脲配方: 异氰酸酯 (Rubinate® 9480, Huntsman Chemical)、Jeffamine® D-2000、Jeffamine® T-5000、Ethacure® 100 和 N,N'-二仲丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)。各配方中的组分的量列于表 7。所列出的 N-仲丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)的量是在 N,N'-二仲丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)中所存在的量。将该配方进行测试。所述配方的性质总结于表 7 中。

[0205] 表 7

[0206]

组分	配方 1	配方 2	配方 3
胺终端的多元醇 (Jeffamine® D-2000)	57.1 wt%	51.6 wt%	41.6 wt%
胺终端的多元醇 (Jeffamine® T-5000)	5.9 wt%	5.9 wt%	5.9 wt%
Ethacure® 100	24.3 wt%	21.2 wt%	15.6 wt%
N,N'-二仲丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)	12.7 wt%	21.3 wt%	36.9 wt%
在仲二胺中存在的伯胺 的量*	3.2 %	3.2 %	3.2 %
性质			
胶凝时间(固化速率)	7 秒	10 秒	15 秒
Shore D 硬度, 0 秒	47	46	43
Shore D 硬度, 10 秒	42	40	36
抗张强度	2010 psi (1.39×10^7 Pa)	2040 psi (1.41×10^7 Pa)	1390 psi (9.6×10^6 Pa)
拉伸比	350 %	410 %	420 %
模量(100 %)	1170 psi (8.1×10^6 Pa)	1050 psi (7.2×10^6 Pa)	810 psi (5.6×10^6 Pa)

[0207]

模量(300 %)	1890 psi (1.3×10^7 Pa)	1680 psi (1.2×10^7 Pa)	1180 psi (8.1×10^6 Pa)
撕裂强度	425 pli	400 pli	310 pli

[0208] * 该伯胺是 N-仲丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺), 是一种单取代产物; 该仲二胺是 N,N'-二仲丁基-4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)。

[0209] 用 N,N'-二异丙基-4,4'-亚甲基双(苯胺)和 N,N'-二-5-壬基-异佛尔酮二胺, 制备与实施例 29~32 类似的配方。N,N'-二异丙基-4,4'-亚甲基二(苯胺)配方的胶凝时间(固化时间)为 300 秒, N,N'-二-5-壬基-异佛尔酮二胺的胶凝时间为 59 秒。用 N,N'-二 2-(4-甲基戊基)-异佛尔酮二胺, 制备与实施例 29~32 中类似的另一配方; 该配方的胶凝时间为 22 秒。用 N,N'-二-(3,3-二甲基-2-丁基)-TCD 二胺, 制

备与实施例 29 ~ 32 中类似的另一配方 ; 该配方的胶凝时间为 25 秒。用 N, N' - 二 - (3, 3- 二甲基 -2- 丁基) -1,6- 二氨基己烷, 制备与实施例 29 ~ 32 中类似的另一配方, 该配方的胶凝时间在室温下为 25 秒。此外, 已经发现, 在与实施例 29 ~ 32 中那些相类似的配方中, 具有最高达约 10% (或甚至 15%) 的相应单仲二胺 (其中一个氨基为仲氨基, 另一个氨基为伯氨基) 的固化剂是有效的。

[0210] 实施例 33

[0211] 如实施例 29 所述的方式制备包含以下组分的聚脲配方 : 异氰酸酯 (**Rubinate**[®] 9480, Huntsman Chemical)、**Jeffamine**[®] D-2000、**Jeffamine**[®] T-5000、**Ethacure**[®] 100、N, N' - 二乙基 -4,4' - 亚甲基二 (苯胺)、含 29% 的三胺 (N, N' , N'' - 三乙基 -4-(甲基 -4' - 苯胺) -2-(甲基 -4'' - 苯胺) -1- 氨基苯) 的 N, N' - 二乙基 -4,4' - 亚甲基 - 二 (苯胺) 或 N, N' - 二 [2-(4- 甲基戊基)] 异佛尔酮二胺。只用 **Ethacure**[®] 100 制备一种配方, 用于对比。各配方中的组分的量列于表 8。将该配方进行测试。该配方的性质总结于表 8。

[0212] 表 8

[0213]

组分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
胺终端的多元醇 (Jeffamine® D-2000)	66.1 wt%	51.5 wt%	51.5 wt%	37.7 wt%
胺终端的多元醇 (Jeffamine® T-5000)	5.8 wt%	5.3 wt%	5.3 wt%	5.2 wt%
Ethacure® 100	28.1 wt%	0	0	0
芳香族仲二胺的量	0	43.2 wt%	43.2 wt%	57.1 wt%
芳香族仲二胺		N,N'-二乙 基-4,4'-亚甲 基-二(苯胺)	N,N'-二乙 基-4,4'-亚甲 基二(苯 胺)+三胺	N,N'-二 [2-(4-甲基 戊基)]异佛 尔酮二胺
三胺	0	0	(29%)	0
胶凝时间 (固化速率)	<2 秒	61 秒	61 秒	97 秒
Shore D 硬度, 0 秒	45	28	38	44
Shore D 硬度, 10 秒	40	23	34	38
抗张强度	2310 psi	1060 psi	1960 psi	2030 psi
拉伸比	370 %	470 %	280 %	370 %
模量 (100 %)	1300 psi	520 psi	1045 psi	990 psi
模量 (300 %)	2030 psi	800 psi	2070 psi	1720 psi
撕裂强度	460 pli	240 pli	300 pli	470 pli

[0214] 实施例 34

[0215] 如实施例 29 所述的方式制备包含以下组分的聚脲配方:异氰酸酯 (Rubinate® 9480, Huntsman Chemical)、Jeffamine® D-2000、Jeffamine® T-5000、Ethacure® 100、N, N' -二乙基-4,4' -亚甲基二(苯胺)、含 29% 的三胺 (N, N' , N'' -三乙基-4-(甲基-4' -苯胺)-2-(甲基-4'' -苯胺)-1-氨基苯) 的 N, N' -二乙基-4,4' -亚甲基二(苯胺)或 N, N' -二[2-(4-甲基戊基)]异佛尔酮二胺。制备一种不含本发明仲二胺的配方,用于对比。各配方中的组分的量列于表 9 中。将该配方进行测试。该配方的性质总结于表 9 中。

[0216] 表 9

[0217]

组分	配方 1	配方 2	配方 3
胺终端的多元醇 (Jeffamine® D-2000)	60.0 wt%	60.0 wt%	57.2 wt%
胺终端的多元醇 (Jeffamine® T-5000)	5.4 wt%	5.4 wt%	5.2 wt%
Ethacure® 100	17.3 wt%	17.3 wt%	18.8 wt%
芳香族仲二胺的量	17.3 wt%	17.3 wt%	18.8 wt%
芳香族仲二胺	N,N'-二乙基 -4,4'-亚甲基二 (苯胺)	N,N'-二乙基 -4,4'-亚甲基二 (苯胺)+三胺	N,N'-二[2-(4-甲 基戊基)]异佛尔 酮二胺
胶凝时间 (固化速率)	11 秒	10 秒	14 秒
Shore D 硬度, 0 秒	36	36	45
Shore D 硬度, 10 秒	33	34	41
抗张强度	1740 psi	2530 psi	2670 psi
拉伸比	330 %	340 %	390 %
模量 (100 %)	1080 psi	1310 psi	1360 psi
模量 (300 %)	1650 psi	2280 psi	2350 psi
撕裂强度	370 pli	390 pli	520 pli

[0218] 实施例 35

[0219] 如实施例 28 所述的方式制备包含以下组分的聚脲配方:异氰酸酯 (Rubinate® 9480 或 Rubinate® 9009, Huntsman Chemical)、Jeffamine® D-2000、Jeffamine® T-5000 和 N,N'-二乙基-4,4'-亚甲基二(苯胺)。各配方中的组分的量列于表 10 中。将该配方进行测试。该配方的性质总结于表 10 中。

[0220] 表 10

[0221]

组分	配方 1	配方 2
异氰酸酯	Rubinate [®] 9480	Rubinate [®] 9009
胺终端的多元醇 (Jeffamine [®] D-2000)	51.5 wt%	50.4 wt%
胺终端的多元醇 (Jeffamine [®] T-5000)	5.3 wt%	5.4 wt%
N,N'-二乙基-4,4'-亚甲基二(苯胺)的量	43.2 wt%	44.3 wt%
胶凝时间(固化速率)	53 秒	17 秒
Shore D 硬度, 0 秒	29	50
Shore D 硬度, 10 秒	20	44
抗张强度	920 psi	2280 psi
拉伸比	420 %	130 %
模量(100 %)	518 psi	2080 psi
模量(300 %)	770 psi	
撕裂强度	250 pli	440 pli

[0222] 实施例 36

[0223] 如实施例 29 所述的方式制备包含以下组分的聚脲配方:异氰酸酯(Rubinate[®] 9480, Huntsman Chemical)、Jeffamine[®] D-2000、Jeffamine[®] T-5000、Ethacure[®] 100 和/或 N,N' -二(3,3-二甲基-2-丁基)-TCD 二胺。仅使用 Ethacure[®] 100 制备一种配方,用于对比。各配方中的组分的量列于表 11 中。经观察,具有 N,N' -二(3,3-二甲基-2-丁基)-TCD 二胺而不含 Ethacure[®] 100 的配方较脆。将该配方进行测试。该配方的性质总结于表 11 中。

[0224] 表 11

[0225]

组分	配方 1	配方 2	配方 3
胺终端的多元醇 (Jeffamine® D-2000)	66.1 wt%	49.5 wt%	31.3 wt%
胺终端的多元醇 (Jeffamine® T-5000)	5.8 wt%	5.8 wt%	5.7 wt%
Ethacure® 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 秒	11 秒	50 秒
Shore D 硬度, 0 秒	45	47	57
Shore D 硬度, 10 秒	40	43	55
抗张强度	2310 psi	2500 psi	2410 psi
拉伸比	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

[0226] 应当理解的是,在该文件中用化学名称或分子式表示的反应物和组分,无论其是以单数还是复数形式表示,都与在其与其它通过化学名称或化学形式表示的另一组分(例如另一反应物、溶剂等)接触之前存在的相同。其与在形成的混合物或溶液或反应介质中发生的预先化学变化、转化和/或反应(如果有)无关,因为这种变化、转化和/或反应是在依照本发明公开内容所要求的反应条件下将特定的反应物和/或组分结合在一起的自然结果。因此,该反应物和组分与用于与进行所需的化学操作或反应有关或在形成用于进行所需操作或反应的混合物中结合在一起的试剂相同。而且,即使一种实施方式可以以现在时态表示物质、组分和/或成分(“由……构成”、“包括”、“是”等),这种描述也是针对在依照本发明将其第一次与一种或多种其它物质、组分和/或成分进行接触、掺杂或混合之前的时刻存在的物质、组分和/或成分。

[0227] 而且,即使可以以现在时态表示物质,该表述也是针对在依照本发明将其第一次与一种或多种其它物质进行接触、掺杂或混合之前的时刻存在的物质。

[0228] 除非另有说明,如果使用和当使用时,此处所使用的冠词“a”或“an”并不打算用于限定以及不应当被解释为限定该描述为该冠词所表示的单一要素。相反地,如果使用和当使用时,此处所使用的冠词“a”或“an”用于包括一个或多个这种要素,除非文中另有说明。

[0229] 在该说明书的任何部分中所参考的各种或所有专利或其它公布或出版文件都完全引入本发明公开内容中作为参考,如同在此完全阐述一样。

[0230] 本发明能够在实施中进行相当多的变化。