



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121270402 A

(43) 申请公布日 2026.01.06

(21) 申请号 202511450824.3

C09D 175/02 (2006.01)

(22) 申请日 2025.10.11

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区重庆大街59号

(72) 发明人 滕向 李鑫 刘大伟 张聪颖

孙立冬 赵国平 牟昌盛

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250

专利代理师 周淑歌

(51) Int. Cl.

C07C 211/50 (2006.01)

C07C 209/26 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

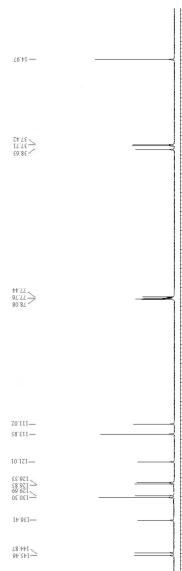
权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

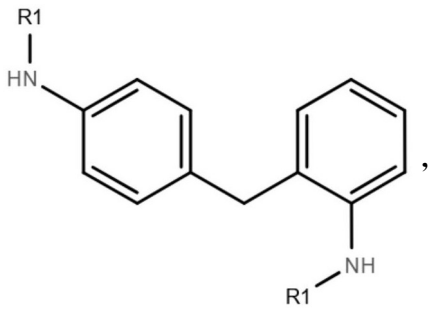
一种非对称胺类化合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请属于有机化学技术领域,具体涉及一种非对称胺类化合物及其制备方法和应用。本申请提供的非对称胺类化合物,其为2,4'-体结构,活性更低,应用于聚氨酯或聚脲体系中能够延长操作期;其非对称结构,结晶性降低,避免了在体系中形成结晶,影响材料加工的均匀性和最终性能,最终制品的柔韧性、断裂伸长率等指标更好。另外,本申请中所述非对称胺类化合物还带来了意想不到的效果,其和HDI三聚体反应,前期明显放热,可搭配温敏性催化剂,实现低温环境可固化。



1. 一种非对称胺类化合物,其特征在于,具有如下所示结构:



其中,R1为C2-C5的烷基。

2. 根据权利要求1所述的非对称胺类化合物,其特征在于,所述R1选自乙基、异丙基、异丁基、戊基中的至少一种。

3. 一种权利要求1或2所述非对称胺类化合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
将2,4'-二氨基二苯甲烷在氢气和第一催化剂存在下与乙醛或C3-C5的酮反应,得到所述非对称胺类化合物。

4. 根据权利要求3所述的非对称胺类化合物的制备方法,其特征在于,所述2,4'-二氨基二苯甲烷与乙醛或C3-C5的酮的摩尔比为1:3.0-5.0,可选地为1:3.5-4.5;

和/或,所述第一催化剂包括钨/氢型沸石催化剂中的至少一种;

和/或,所述第一催化剂的用量占2,4'-二氨基二苯甲烷质量的1%-4%,可选地为2%-3%;

和/或,所述反应压力为2-5MPa,可选地为2.5-4.0MPa;

和/或,所述反应温度为100-150°C,可选地为110-140°C。

5. 一种组合物,其特征在于,包括组分A、组分B和第二催化剂,其中,所述组分A包含如下重量份的组分:

第一多元醇0-90份;

第一增塑剂0-30份;

多异氰酸酯5-30份;

所述组分B中包括如下重量份的组分:

第二多元醇0-20份;

第二增塑剂0-50份;

非对称胺类化合物1-10份;

扩链剂0-10份;

无机填料0-70份;

所述非对称胺类化合物包括权利要求1或2所述的非对称胺类化合物或权利要求3或4所述的制备方法制备得到的非对称胺类化合物中的至少一种;

所述第二催化剂的用量占组分B质量的0~1%;

异氰酸酯指数R值范围为0.95-1.30。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其特征在于,所述组分A包含如下重量份的组分:

第一多元醇0-80份;

第一增塑剂0-20份;

多异氰酸酯10-25份;

所述组分B中包括如下重量份的组分：

第二多元醇0-15份；

第二增塑剂0-40份；

非对称胺类化合物2-8份；

扩链剂0-5份；

无机填料0-65份；

所述第二催化剂的用量占组分B质量的0~0.8%；

异氰酸酯指数R值范围为1.00-1.25。

7. 根据权利要求5所述的组合物,其特征在于,所述组合物为聚氨酯组合物或聚脲组合物。

8. 根据权利要求5-7任一项所述的组合物,其特征在于,所述第一多元醇、第二多元醇独立地选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、蓖麻油多元醇中的至少一种；

和/或,所述第一增塑剂、第二增塑剂的酸值独立地为0.05-0.30mgKOH/g,分子量独立地为200-500；

和/或,所述多异氰酸酯包括芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯或他们的衍生物中的至少一种；

和/或,所述扩链剂包括液体芳香胺类扩链剂或脂肪胺类扩链剂中的至少一种；

和/或,所述第二催化剂包括有机金属类催化剂、胺类催化剂中的至少一种；

和/或,所述无机填料包括碳酸钙、滑石粉、硫酸钡中的至少一种。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其特征在于,所述第一多元醇、第二多元醇的羟值独立地为20-300mgKOH/g,官能度独立地为2-4；

和/或,所述第一增塑剂、第二增塑剂独立地包括乙酰柠檬酸三丁酯、对苯二甲酸二辛酯中的至少一种；

和/或,所述多异氰酸酯包括4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、IPDI三聚体、HDI三聚体、HDI缩二脲中的至少一种；

和/或,所述扩链剂包括二甲硫基二氨基甲苯、二乙基甲苯二胺、4,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷、N,N'-二仲丁基对苯二胺、异佛尔酮二胺、二氨基二环己基甲烷、N,N'-(亚甲基二-4,1-环己烷二基)二天冬氨酸四乙酯、N,N'-(亚甲基二-4,1-环己烷二基)二天冬氨酸四乙酯、N,N'-(2-甲基-1,5-戊二烯基)二天冬氨酸四乙酯中的至少一种；

和/或,所述第二催化剂包括有机锌催化剂、有机铋催化剂、有机锡催化剂、三乙烯二胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯中的至少一种。

10. 一种权利要求5-9任一项所述的组合物在聚氨酯铺装材料、聚脲涂料或低温可固化地坪涂料中的应用。

一种非对称胺类化合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请属于有机化学技术领域,具体涉及一种非对称胺类化合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在聚氨酯和聚脲材料的制备过程中,扩链剂的选择直接影响材料的工艺性能和最终性能。胺类扩链剂(如二乙基甲苯二胺(DETDA))因其分子结构中含有高活性的伯胺基(-NH₂),与异氰酸酯(-NCO)反应迅速,能够赋予材料优异的机械强度、耐热性和快速固化等特性,因而在需要高强度、高耐候性的应用场景中得到广泛应用。然而,伯胺类扩链剂的高反应活性也导致体系操作期(Pot life)过短,尤其在大型构件浇注或复杂喷涂工艺中,操作时间的不足会严重影响材料的加工性能和适用范围。

[0003] 为解决上述问题,现有技术主要采用两种方法:

1. 溶剂稀释法:通过添加有机溶剂(如丙酮、二甲苯等)降低体系粘度并延缓反应速度,从而延长操作期。然而,该方法会引入挥发性有机化合物(VOC),导致环境污染和职业健康风险,不符合绿色化学的发展趋势。

[0004] 2. 仲胺化改性:将高活性的伯胺基转化为反应活性较低的仲胺基(如4,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷(MDBA)或聚天门冬氨酸树脂类产品),以降低体系反应速率。然而,目前工业上常用的仲胺扩链剂多为对称的4,4'-体结构(如4,4'-亚甲基双(N-仲丁基苯胺)),其在某些特殊配方体系中仍无法满足对超长操作期的需求。此外,现有仲胺扩链剂容易在体系中形成结晶,影响材料加工的均匀性和最终性能。

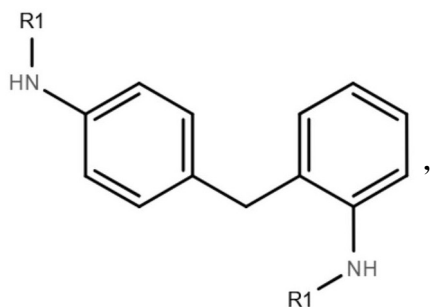
[0005] 因此,亟需开发新型扩链剂,通过分子结构设计,在保证材料性能的同时,实现操作期的灵活调控以及产品的最终性能提升和环境友好性。

发明内容

[0006] 因此,本申请要解决的技术问题在于克服现有技术中的胺类扩链剂的活性较高,现有解决方法不环保或者会影响加工性能或最终产品性能等缺陷,从而提供一种非对称胺类化合物及其制备方法和应用。

[0007] 为此,本申请提供如下技术方案:

根据本申请的一个方面,提供一种非对称胺类化合物,具有如下所示结构:



其中,R1为C2-C5的烷基。

[0008] 在一种可选地实施方式中,所述R1选自乙基、异丙基、异丁基、戊基中的至少一种。

[0009] 根据本申请的又一方面,提供一种上述非对称胺类化合物的制备方法,包括如下步骤:

将2,4'-二氨基二苯甲烷在氢气和第一催化剂存在下与乙醛或C3-C5的酮反应,得到所述非对称胺类化合物。

[0010] 在一种可选地实施方式中,所述2,4'-二氨基二苯甲烷与乙醛或C3-C5的酮的摩尔比为1:3.0-5.0,可选地为1:3.5-4.5;

作为示例,所述2,4'-二氨基二苯甲烷与乙醛或C3-C5的酮的摩尔比可以为1:3.0,1:3.3,1:3.5,1:3.8,1:4.0,1:4.3,1:4.5,1:4.8,1:5.0,或处于以上任何数值所组成的范围内。

[0011] 和/或,所述第一催化剂包括钨/氢型沸石催化剂中的至少一种;

和/或,所述第一催化剂的用量占2,4'-二氨基二苯甲烷质量的1%-4%,可选地为2%-3%;

作为示例,所述第一催化剂的用量占2,4'-二氨基二苯甲烷质量的1%,1.5%,2%,2.5%,3%,3.5%,4%,或处于以上任何数值所组成的范围内。

[0012] 和/或,所述反应压力为2-5MPa,可选地为2.5-4.0MPa;

和/或,所述反应温度为100-150℃,可选地为110-140℃。

[0013] 本申请中,反应之后还包括对产物进行减压蒸馏脱除轻组分和水的步骤,可选地,所述减压蒸馏的温度为80-120℃,压力为1KPa-3KPa,时间为2-5h。

[0014] 根据本申请的又一方面,提供一种组合物,包括组分A、组分B和第二催化剂,其中,所述组分A包含如下重量份的组分:

第一多元醇0-90份;

第一增塑剂0-30份;

多异氰酸酯5-30份;

所述组分B中包括如下重量份的组分:

第二多元醇0-20份;

第二增塑剂0-50份;

非对称胺类化合物1-10份;

扩链剂0-10份;

无机填料0-70份;

所述非对称胺类化合物包括上述的非对称胺类化合物或上述的制备方法制备得到的非对称胺类化合物中的至少一种;

所述第二催化剂的用量占组分B质量的0~1%;

作为示例,所述第二催化剂的用量占组分B质量的0%,0.2%,0.4%,0.5%,0.7%,0.9%,1%,或处于以上任何数值所组成的范围内。

[0015] 异氰酸酯指数R值范围为0.95-1.30。

[0016] 作为示例,异氰酸酯指数R值可以为0.95,1.0,1.05,1.1,1.15,1.2,1.25,1.3,或处于以上任何数值所组成的范围内。

[0017] 在一种可选地实施方式中,所述组分A包含如下重量份的组分:

第一多元醇0-80份;

第一增塑剂0-20份;

多异氰酸酯10-25份;

所述组分B中包括如下重量份的组分:

第二多元醇0-15份;

第二增塑剂0-40份;

非对称胺类化合物2-8份;

扩链剂0-5份;

无机填料0-65份;

所述第二催化剂的用量占组分B质量的0~0.8%;

异氰酸酯指数R值范围为1.00-1.25。

[0018] 在一种可选地实施方式中,所述组合物为聚氨酯组合物或聚脲组合物。

[0019] 在一种可选地实施方式中,所述第一多元醇、第二多元醇独立地选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、蓖麻油多元醇中的至少一种;

和/或,所述第一增塑剂、第二增塑剂的酸值独立地为0.05-0.30mgKOH/g,分子量独立地为200-500;

作为示例,所述第一增塑剂、第二增塑剂的酸值独立地为0.05mgKOH/g,0.1mgKOH/g,0.15mgKOH/g,0.2mgKOH/g,0.25mgKOH/g,0.3mgKOH/g,或处于以上任何数值所组成的范围内;分子量独立地为200,250,300,350,400,450,500,或处于以上任何数值所组成的范围内。

[0020] 和/或,所述多异氰酸酯包括芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯或他们的衍生物中的至少一种;

和/或,所述扩链剂包括液体芳香胺类扩链剂或脂肪胺类扩链剂中的至少一种;

和/或,所述第二催化剂包括有机金属类催化剂、胺类催化剂中的至少一种;

和/或,所述无机填料包括碳酸钙、滑石粉、硫酸钡中的至少一种。

[0021] 在一种可选地实施方式中,所述第一多元醇、第二多元醇的羟值独立地为20-300mgKOH/g,官能度独立地为2-4;

作为示例,所述第一多元醇、第二多元醇的羟值独立地为20mgKOH/g,50mgKOH/g,100mgKOH/g,150mgKOH/g,200mgKOH/g,250mgKOH/g,300mgKOH/g,或处于以上任何数值所组成的范围内;官能度独立地为2,2.5,3,3.5,4,或处于以上任何数值所组成的范围内。

[0022] 和/或,所述第一增塑剂、第二增塑剂独立地包括乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)、对苯二甲酸二辛酯(DOTP)中的至少一种;

和/或,所述多异氰酸酯包括4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、IPDI三聚体、HDI三聚体、HDI缩二脲中的至少一种;

和/或,所述扩链剂包括二甲硫基二氨基甲苯(DMTDA)、二乙基甲苯二胺(DETDA)、4,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷(MDBA)、N,N'-二仲丁基对苯二胺(CAS:101-96-2)、异佛尔酮二胺、二氨基二环己基甲烷、N,N'-(亚甲基二-4,1-环己烷二基)二天冬氨酸四乙酯、N,N'-(亚甲基二-4,1-环己烷二基)二天冬氨酸四乙酯(CAS:136210-30-5)、N,N'-(2-甲基-1,5-

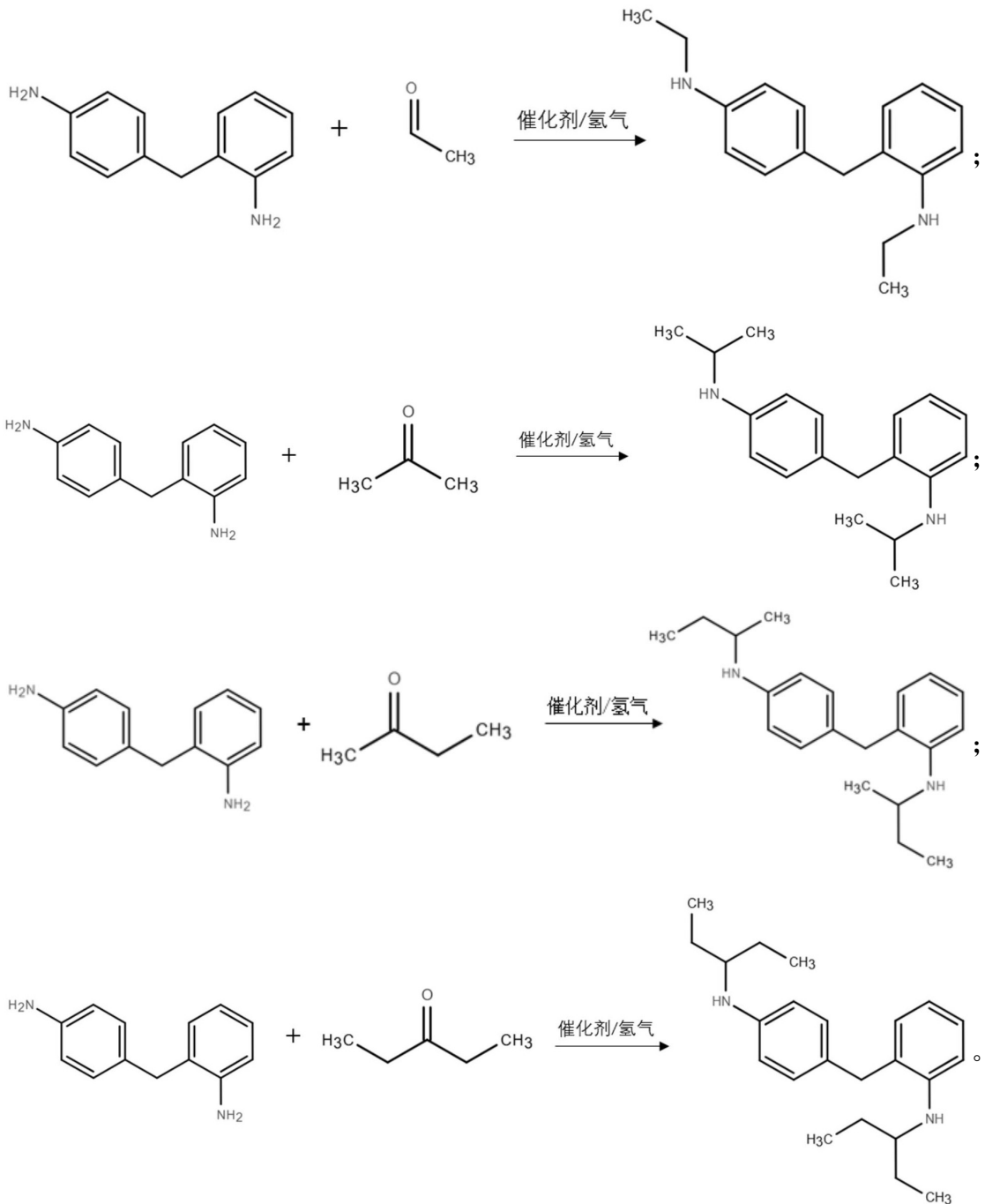
戊二烯基)二天冬氨酸四乙酯(CAS:136210-32-7)中的至少一种;

和/或,所述第二催化剂包括有机锌催化剂、有机铋催化剂、有机锡催化剂、三乙烯二胺(TEDA)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)中的至少一种。

[0023] 根据本申请的又一方面,提供一种上述的组合在聚氨酯铺装材料、聚脲涂料或低温可固化地坪涂料中的应用。

[0024] 本申请中,非对称胺类化合物制备过程中的反应时间为10-20h;可选地为11-18h。

[0025] 具体地,本申请中所述非对称胺类化合物的制备方法为:将2,4'-双氨基二苯基甲烷与乙醛水溶液(采用水溶液主要是为了避免其危害)、丙酮、甲基乙基酮、3-戊酮反应生成2,4'-双乙氨基二苯基甲烷、2,4'-双异丙氨基二苯基甲烷、2,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷或2,4'-双(3-戊基)氨基二苯基甲烷;上述反应依次对应的反应式示意如下:



[0026] 需要说明的是,本申请中的反应压力是指“表压”。

[0027] 本申请中,所述非对称胺类化合物,其为2,4'-体结构,活性更低,应用于聚氨酯或聚脲体系中能够延长操作期;其非对称结构,结晶性降低,避免了在体系中形成结晶,影响材料加工的均匀性和最终性能,最终制品的柔韧性、断裂伸长率等指标更好。

[0028] 本申请中,所述非对称胺类化合物带来的意想不到的效果是,其和HDI三聚体反应,前期明显放热,可搭配温敏性催化剂,实现低温环境可固化。

[0029] 本申请中,所述组合物中还可包括功能助剂,包括但不限于颜料、防尘剂等,本领域技术人员可根据实际性能需求进行选择添加。

[0030] 本申请中,组分A、组分B以及组合物的制备方法均为领域内常规地,本申请不做具体限定。

[0031] 本申请中,当所述组合物为聚氨酯组合物时,包括组分A、组分B和第二催化剂,其中,所述组分A包含如下重量份的组分:

第一多元醇0-90份;

第一增塑剂0-30份;

多异氰酸酯5-30份;

所述组分B中包括如下重量份的组分:

第二多元醇1-20份;

第二增塑剂0-50份;

非对称胺类化合物1-10份;

扩链剂0-10份;

无机填料0-70份;

所述第二催化剂的用量占组分B质量的0~1%;

异氰酸酯指数R值范围为0.95-1.30。

[0032] 本申请中,当所述组合物为聚脲组合物时,包括组分A、组分B,其中,所述组分A包含如下重量份的组分:

第一多元醇0-90份;

第一增塑剂0-30份;

多异氰酸酯5-30份;

所述组分B中包括如下重量份的组分:

第二增塑剂0-50份;

非对称胺类化合物1-10份;

扩链剂0-10份;

无机填料0-70份;

异氰酸酯指数R值范围为0.95-1.30。

[0033] 本申请技术方案,具有如下优点:

本申请提供的非对称胺类化合物,其为2,4'-体结构,活性更低,应用于聚氨酯或聚脲体系中能够延长操作期;其非对称结构,结晶性降低,避免了在体系中形成结晶,影响材料加工的均匀性和最终性能,最终制品的柔韧性、断裂伸长率等指标更好。另外,本申请中所述非对称胺类化合物还带来了意想不到的效果,其和HDI三聚体反应,前期明显放热,

可搭配温敏性催化剂,实现低温环境可固化。

[0034] 本申请的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本申请的实践了解到。

附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本申请的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0036] 图1为本申请实施例1产物2,4'-双乙氨基二苯基甲烷的核磁谱图;
图2为本申请实施例2产物2,4'-双异丙氨基二苯基甲烷的核磁谱图;
图3为本申请实施例3产物2,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷的核磁谱图;
图4为本申请实施例4产物2,4'-双(3-戊基)氨基二苯基甲烷的核磁谱图。

具体实施方式

[0037] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本申请,并不局限于所述最佳实施方式,不对本申请的内容和保护范围构成限制,任何人在本申请的启示下或是将本申请与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本申请相同或相近似的产品,均落在本申请的保护范围之内。

[0038] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同;本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本申请;本申请文本中的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含。

[0039] 在本申请实施例的描述中,技术术语“第一”、“第二”等仅用于区别不同对象,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量、特定顺序或主次关系。

[0040] 在本文中提及“实施例”意味着,结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例,也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是,本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定,给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的,选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的,并且可以进行任意地组合,即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。在本申请中,除非有其他说明,数值范围“a-b”表示a到b之间的任意实数组合的缩略表示,其中a和b都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数,“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外,当表述某个参数为 ≥ 2 的整数,则相当于公开了该参数可以为例如整数2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12等。

[0041] 在本申请实施例的描述中,术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三

种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0042] 在本申请实施例的描述中,术语“至少一种”指的是一种或两种以上(包括两种)。

[0043] 如果没有特别的说明,本申请的所有步骤可以顺序进行,也可以随机进行,优选是顺序进行的。例如,所述方法包括步骤(a)和(b),表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b),也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如,所述提到所述方法还可包括步骤(c),表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法,例如,所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c),也可包括步骤(a)、(c)和(b),也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

[0044] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0045] 下面参考具体实施例,对本申请进行描述,需要说明的是,这些实施例仅仅是描述性的,而不以任何方式限制本申请。

[0046] 实施例1

本实施例提供一种非对称胺类化合物,其组成和制备方法如下:

将150g的2,4'-二氨基二苯甲烷(厂家:万华化学)、351g的37%乙醛水溶液(厂家:盛鑫源伟业)和3.15g的钨/氢型沸石催化剂(厂家:上海择里化工)加入高压反应釜中,通入氮气置换反应釜内的空气,然后再通入氢气置换反应釜内的氮气。充入氢气至表压压力2.5MPa,开启搅拌,逐渐升温至110℃。在此过程中应该注意补充氢气并保持氢气压力。反应10h,停止加热并降温出料。在80℃和2KPa下,将产物进行减压蒸馏2h,除去多余乙醛水溶液和轻组分,得到目标产物2,4'-双乙氨基二苯基甲烷。采用 Bruker AVANCE III 400Hz 核磁共振波谱仪进行碳谱分析,溶剂为 CDCl_3 ,结果如图1所示,证明得到了目标结构的产物。

[0047] 实施例2

本实施例提供一种非对称胺类化合物,其组成和制备方法如下:将200g的2,4'-二氨基二苯甲烷(厂家:万华化学)、255g的丙酮(厂家:恒力石化)和4.3g的钨/氢型沸石催化剂(厂家:上海择里化工)加入高压反应釜中,通入氮气置换反应釜内的空气,然后再通入氢气置换反应釜内的氮气。充入氢气至表压压力3.0MPa,开启搅拌,逐渐升温至115℃。在此过程中应该注意补充氢气并保持氢气压力。反应12h,停止加热并降温出料。在80℃和2KPa下,将产物进行减压蒸馏2h,除去轻组分和水,得到目标产物2,4'-双异丙氨基二苯基甲烷。采用 Bruker AVANCE III 400Hz 核磁共振波谱仪进行碳谱分析,溶剂为 CDCl_3 ,结果如图2所示,证明得到了目标结构的产物。

[0048] 实施例3

本实施例提供一种非对称胺类化合物,其组成和制备方法如下:

将200g的2,4'-二氨基二苯甲烷(厂家:万华化学)、290g的甲基乙基酮(厂家:恒力石化)和4.5g的钨/氢型沸石催化剂(厂家:上海择里化工)加入高压反应釜中,通入氮气置换反应釜内的空气,然后再通入氢气置换反应釜内的氮气。充入氢气至表压压力3.0MPa,开启搅拌,逐渐升温至115℃。在此过程中应该注意补充氢气并保持氢气压力。反应12h,停止加热并降温出料。在80℃和2KPa下,将产物进行减压蒸馏2h,除去轻组分和水,得到目标产物2,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷。采用 Bruker AVANCE III 400Hz 核磁共振波谱仪进行碳谱分析,溶剂为 CDCl_3 ,结果如图3所示,证明得到了目标结构的产物。

[0049] 实施例4

本实施例提供一种非对称胺类化合物,其组成和制备方法如下:

将160g的2,4'-二氨基二苯甲烷(厂家:万华化学)、310g的3-戊酮(厂家:南京试剂)和4.32g的钨/氢型沸石催化剂(厂家:上海择里化工)加入高压反应釜中,通入氮气置换反应釜内的空气,然后再通入氢气置换反应釜内的氮气。充入氢气至表压压力4.0MPa,开启搅拌,逐渐升温至130℃。在此过程中应该注意补充氢气并保持氢气压力。反应15h,停止加热并降温出料。在80℃和2KPa下,将产物进行减压蒸馏2h,除去轻组分和水,得到目标产物2,4'-双(3-戊基)氨基二苯基甲烷。采用 Bruker AVANCE III 400Hz 核磁共振波谱仪进行碳谱分析,溶剂为 CDCl_3 ,结果如图4所示,证明得到了目标结构的产物。

[0050] 以下是聚氨酯组合物、聚脲组合物及其应用的实施例和对比例:

部分原料来源和性能信息如下:

- 聚醚多元醇C2020,羟值56mgKOH/g,官能度为2;
- 聚醚多元醇F3056D,羟值56mgKOH/g,官能度为3;
- 聚醚多元醇F3135,羟值35mgKOH/g,官能度为3;
- 聚醚多元醇F3128,羟值28mgKOH/g,官能度为3;
- 聚醚多元醇WHP-208,羟值56mgKOH/g,官能度为2;
- 聚四氢呋喃多元醇PTMG1000,羟值112mgKOH/g,官能度为2;
- 聚四氢呋喃多元醇PTMG2000,羟值56mgKOH/g,官能度为2;
- 聚醚多元醇C2004,羟值140mgKOH/g,官能度为2;
- 蓖麻油多元醇AC-008,羟值180mgKOH/g,官能度为2.5;
- 增塑剂对苯二甲酸二辛酯(DOTP),酸值为0.09mgKOH/g;
- 增塑剂52#氯化石蜡,酸值为0.05mgKOH/g,平均分子量为419;
- 增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)酸值为0.20mgKOH/g;
- 扩链剂二乙基甲苯二胺(DETDA),东营海瑞宝;
- 扩链剂二甲硫基甲苯二胺(DMTDA),东营海瑞宝;
- 扩链剂F420,深圳飞扬化工;
- 扩链剂4,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷,万华化学;
- 多异氰酸酯MDI-50,万华化学;
- 多异氰酸酯HT-600,万华化学;
- 多异氰酸酯HT-300,万华化学;
- 催化剂二月桂酸二甲基锡(DBTL);
- 催化剂1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。

[0051] 为方便实施例配方的实际操作,使用质量来表达用量,将其换算成百分比后,即对应上述限定的各组分的份数。

[0052] 实施例5

本实施例提供一种聚氨酯组合物及其在铺装材料中的应用,其中,聚氨酯弹性体组合物包括组分A、组分B和催化剂,组分A的组成如下表所示:

表1 组分A的组成

原料	牌号/名称	质量/g
聚醚多元醇	C2020	400
聚醚多元醇	F3056D	260
增塑剂	DOTP	50
多异氰酸酯	MDI-50	290
	总量	1000

[0053] 组分A的制备方法:按上述配方将聚醚多元醇C2020、F3056D加入烧瓶中,105℃真空脱水2h。降温至70℃加入MDI-50,升温至80℃后反应2h,加入DOTP,降温至50℃出料,得到组分A。

[0054] 组分B的组成如下表所示:

表2 组分B的组成

原料	牌号/名称	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	对比例1
		质量/g	质量/g	质量/g	质量/g	质量/g
聚醚多元醇	F3135	80	80	80	80	80
聚醚多元醇	C2020	120	120	120	120	80
增塑剂	52#氯化石蜡	200	200	200	200	200
增塑剂	DOTP	170	170	170	170	170
扩链剂	DETDA	6	6	6	6	6
非对称 胺类化 合物扩 链剂	实施例1	25				0
	实施例2		25			
	实施例3			25		
	实施例4				25	
扩链剂	4,4'- 双仲丁氨基二 苯基甲烷					25
防沉剂	BYK-410	9	9	9	9	9
颜料	铁红	15	15	15	15	15
无机填料	400目滑石粉	120	120	120	120	120
无机填料	800目碳酸钙	755	755	755	755	755
异氰酸酯指数		1.15	1.20	1.25	1.29	1.25

[0055] 注:表格中空白处代表没有添加该组分。

[0056] 组分B的制备方法:按上述配方将聚醚多元醇F3135、C2020,增塑剂52#氯化石蜡、DOTP加入烧瓶中,升温至60℃分散20min,加入铁红、滑石粉、碳酸钙后加热至105℃,真空脱水2h,降温至60℃后加入扩链剂组分、防沉剂,分散1h后出料备用。实施例5-实施例8与对比例1的区别见上表。

[0057] 催化剂主要选用有机锌、有机铋复合催化剂。本实施例选用比利时优美科的Valikat14H2。

[0058] 聚氨酯组合物的制备方法:按照质量比组分A:组分B:催化剂=1:5:0.03,将三组份料搅拌均匀后进行浇注,制备8mm厚的样块进行相关性能测试。

[0059] 体系的操作时间按照《GB/T 19250-2013》中6.8要求的流平性试验方法测试,以体系不满足上述要求时作为操作时间测试终点。

[0060] 对材料冲击吸收及垂直变形性能的测试,按照《GB 36246-2018》中的要求进行测试。

[0061] 具体测试结果见下表:

表3 测试结果

组别	操作期/min	样板厚度/mm	冲击吸收/%	垂直变形/mm
《GB36246-2018》对8mm厚球场材料的要求	--	≥8	20~50	0.6~3
实施例5	34	8	29.6	0.78
实施例6	36	8	33.5	0.86
实施例7	43	8	36.7	0.93
实施例8	50	8	39.3	1.12
对比例1	30	8	26.8	0.85

[0062] 由上表的测试结果可知,实施例5-8较对比例1的操作期延长较为明显,分别延长13.3%、20.0%、43.3%、66.7%,明显拓展了施工人员的操作窗口。实施例5-8较对比例1,其冲击吸收能力明显提升,分别为10.4%、25.0%、36.9%、46.6%,具备更好的运动保护功能、更满足标准的要求。另实施例5至实施例8,垂直变形逐渐增大。

[0063] 实施例9

本实施例提供一种聚脲组合物及其在聚脲涂料中的应用,其中,聚氨酯弹性体组合物包括组分A、组分B,组分A的组成如下表所示:

表4 组分A的组成

原料	牌号/名称	质量/g
聚醚多元醇	F3128	400
聚酯多元醇	WHP-208	320
聚四氢呋喃多元醇	PTMG1000	130
多异氰酸酯	TDI-80	110
多异氰酸酯	IPDI	40
	总量	1000

[0064] 按上述配方将多元醇F3128、WHP-208、PTMG1000加入烧瓶中,105℃真空脱水2h。降温至90℃加入IPDI,反应6h后降温至75℃,加入TDI-80,反应6h后降温至50℃出料,得到组分A。

[0065] 组分B的组成如下表所示:

表5 组分B的组成

		实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	对比例2
原料	牌号/名称	质量/g	质量/g	质量/g	质量/g	质量/g
增塑剂	ATBC	20	20	20	20	20
扩链剂	DETDA	5	5	5	5	5
扩链剂	DMTDA	10	10	10	10	10
非对称胺类化合物扩链剂	实施例1	20				0
	实施例2		20			
	实施例3			20		
	实施例4				20	
扩链剂	4,4'- 双仲丁氨基 二苯基甲烷					20
填料	400目滑石粉	65	65	65	65	65
	总量	120	120	120	120	120

[0066] 注:表格中空白处代表没有添加该组分。

[0067] 按上述配方将增塑剂ATBC、扩链剂组分、滑石粉加入分散容器内,使用高速分散机,转速1500rpm,分散2h后出料备用。实施例9-实施例12、对比例2的区别见上表。

[0068] 表6 异氰酸酯指数与配料比

	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	对比例2
异氰酸酯指数	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
组分A与组分B 质量比	3.33: 1	3.16: 1	3.02: 1	2.91: 1	3.02: 1

[0069] 按照表6质量比配制物料,将两组份料搅拌均匀后进行浇注,制备2mm厚样片进行相关性能测试。

[0070] 使用旋转粘度计NDJ-1B(上海昌吉地质仪器有限公司)采用4#转子,6rpm转速测试实施例9-12和对比例2的粘度增长曲线,以体系粘度到达50000cp时的时间为测试终点,作为操作时间。参照《DL/T 5317-2014》中要求的养护及测试方法来测试样片的力学性能。结果如下表所示。

[0071] 表7 测试结果

性能	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	对比例2
操作时间/min	29	32	37	46	25
拉伸强度/MPa	24.7	23.3	21.7	17.5	21.2
断裂伸长率/%	583	627	692	731	575
撕裂强度/(N/mm)	66.9	63.5	62.4	49.7	56.6

[0072] 由上表的测试结果可知,与对比例2相比,实施例10的操作性、拉伸撕裂性能均明显优于对比例2;实施例11的操作性、断裂伸长率、撕裂强度明显优于对比例2,拉伸强度较为接近。其中实施例12较对比例2,操作时间和断裂伸长率分别提升84%、27%,非常适合在对拉伸强度和撕裂强度要求不高的低模量材料应用场景中使用,例如相关胶粘剂领域。

[0073] 实施例13

本实施例提供一种聚脲组合物及其在聚脲涂料中的应用,其中,聚氨酯弹性体组合物包括组分A、组分B,组分A的组成如下表所示:

表8 组分A的组成

原料	牌号/名称	质量/g
聚醚多元醇	C2004	10
多异氰酸酯	HT-600	45
多异氰酸酯	HT-300	45
	总量	100

[0074] 按上述配方将多元醇C2004加入烧瓶中,105℃真空脱水2h。降温至80℃加入HT-600,反应3h后降温至50℃,加入HT-300,反应1h后降温至45℃出料,得到组分A。

[0075] 组分B的组成如下:

表9 组分B的组成

原料	牌号/名称	实施例13	实施例14	对比例3	对比例4
		质量/g	质量/g	质量/g	质量/g
蓖麻油 多元醇	AC-008	40	40	40	40
非对称 胺类 扩链剂	实施例2	60	0	0	0
	实施例3	0	60	0	0
扩链剂	4,4'- 双仲丁氨基二 苯基甲烷	0	0	60	0
扩链剂	F420	0	0	0	60
催化剂	DBTL	0.1	0.1	0.1	0.1
催化剂	DBU	0.1	0.1	0.1	0.1
总量	/	100.2	100.2	100.2	100.2

[0076] 上述配方异氰酸酯指数为1.08。

[0077] 按上述配方将蓖麻油多元醇加入烧瓶中,加热至105℃,真空脱水2h,降温至50℃后加入扩链剂组分,不加入催化剂组分,分散1h后出料备用,进行放热性测试。将组分A和组分B组料温调整至25℃。

[0078] 表10 异氰酸酯指数与配料比

	实施例13	实施例14	对比例3	对比例4
异氰酸酯指数	1.08	1.08	1.08	1.08
组分A与组分B质量比	1.57: 1	1.35: 1	1.35: 1	0.91: 1

[0079] 实施例13、实施例14和对比例3、对比例4,按表10中组分A与组分B质量比配置100g物料,将两组份料高速分散后,使用温度计测试体系温度。

[0080] 表11 放热结果

	实施例13	实施例14	对比例3	对比例4
体系温度	时间	时间	时间	时间
40°C	15s	18s	4min18s	7min21s
55°C	1min21s	1min50s	18min10s	23min43s

[0081] 由上表的测试结果可知,实施例13、14在混合后迅速放热,在不到2min时体系温度即可达到55°C,明显快于对比例3、对比例4。

[0082] 将组分A和组分B组料温调整至5°C。实施例13、14和对比例3、4,按表10中A与B质量比配置物料,将两组份料搅拌均匀后进行浇注,制备1mm厚样片,放入零下15°C冰柜,24h后取出,恒温恒湿间放置4h后,使用硬度计进行硬度测试。

[0083] 表12 硬度测试结果

	实施例13	实施例14	对比例3	对比例4
硬度/邵D	48D	45D	11D	6D

[0084] 由上表的测试结果可知,实施例13、14结合前期放热和温敏性催化剂特性,在零下15°C环境下,仍可实现较好的熟化硬化,明显优于对比例3、对比例4。

[0085] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

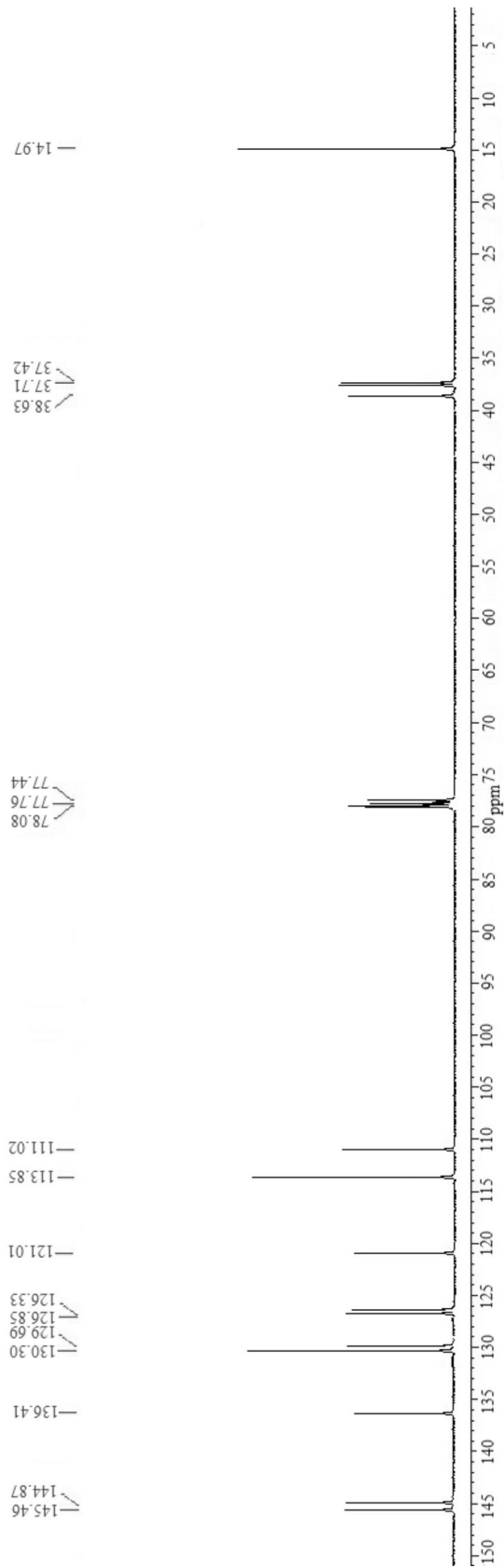


图1

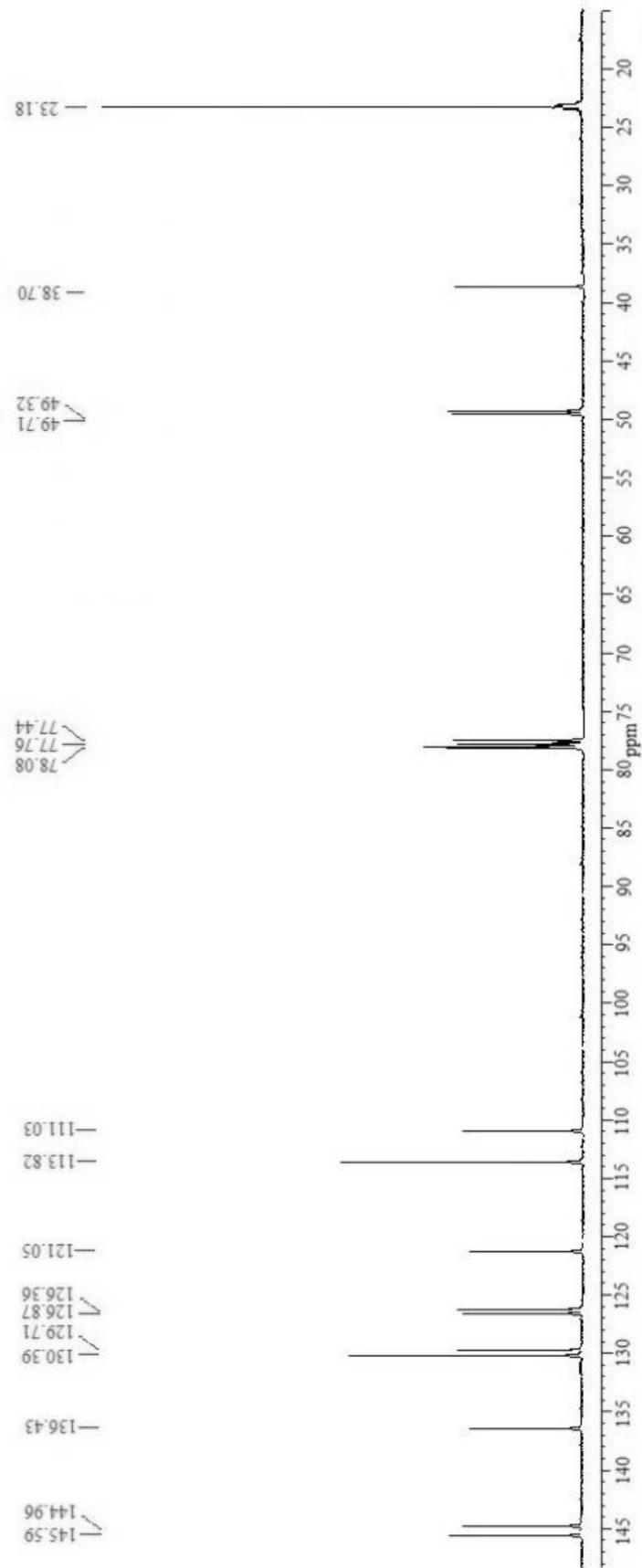


图2

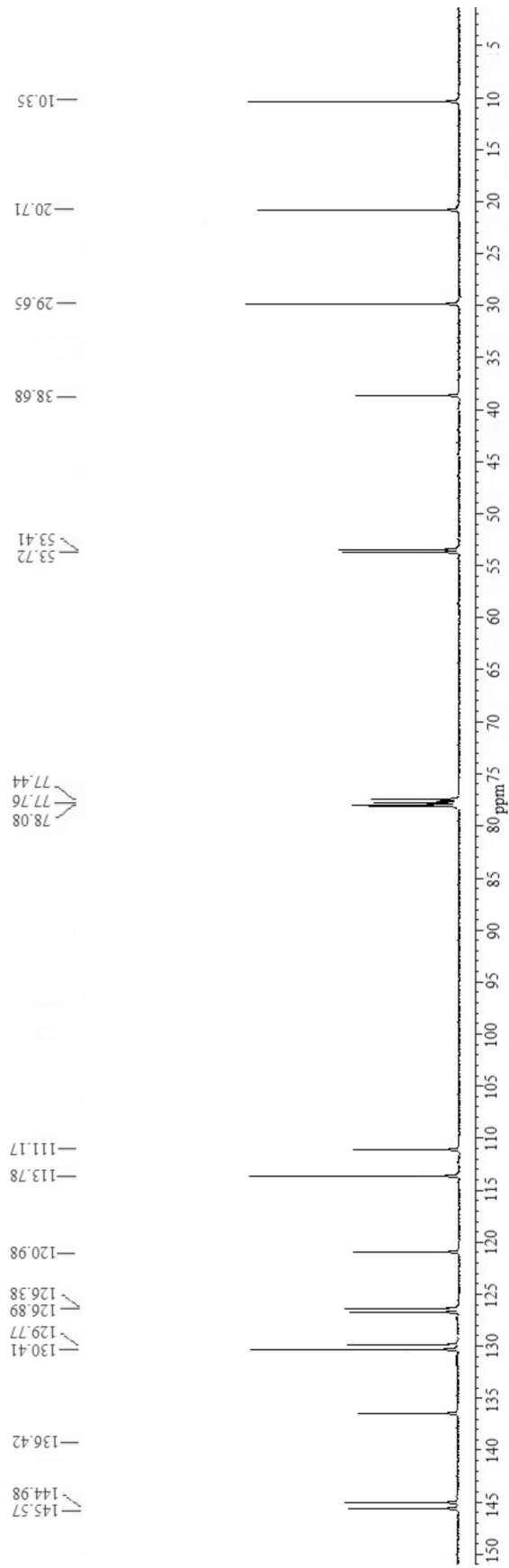


图3

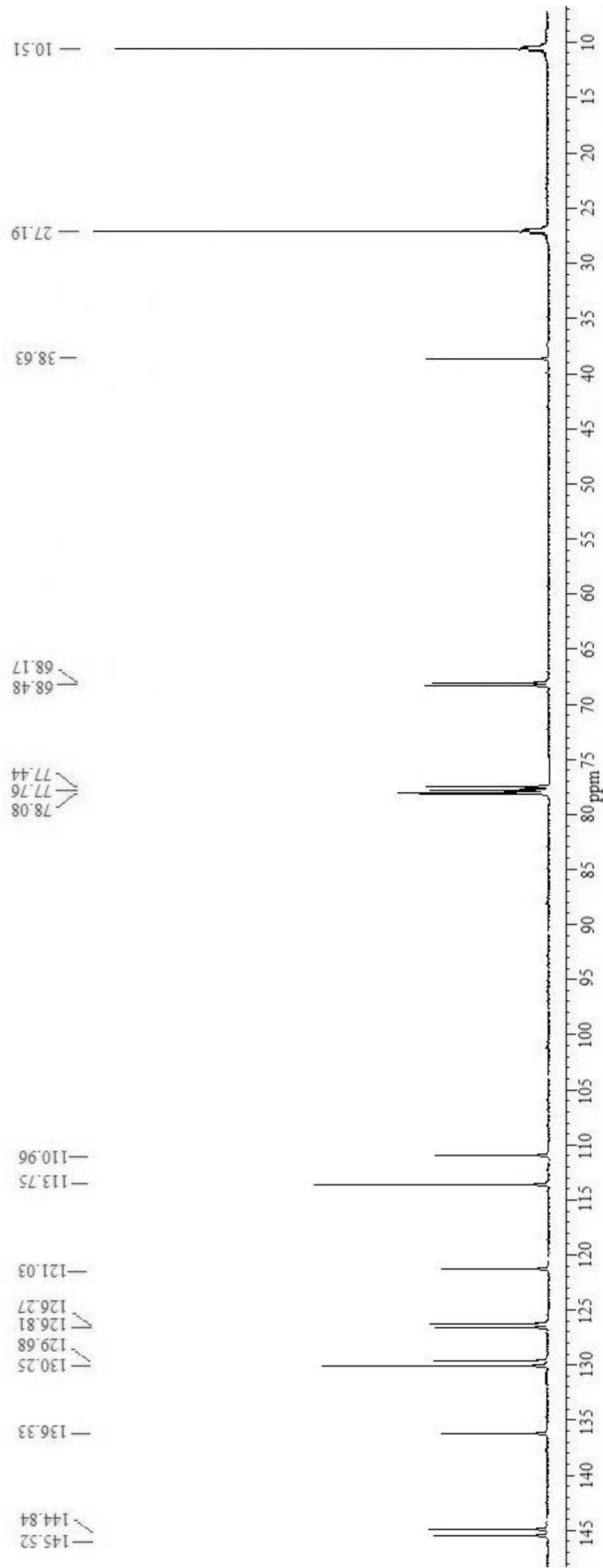


图4