

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680043366.0

[51] Int. Cl.

C07C 251/08 (2006.01)

C07D 265/06 (2006.01)

C07D 277/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 101312942A

[22] 申请日 2006.9.29

[21] 申请号 200680043366.0

[30] 优先权

[32] 2005.9.30 [33] EP [31] 05109110.6

[86] 国际申请 PCT/EP2006/066924 2006.9.29

[87] 国际公布 WO2007/036571 德 2007.4.5

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.20

[71] 申请人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

[72] 发明人 U·布尔克哈特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 刘明海

权利要求书 4 页 说明书 50 页

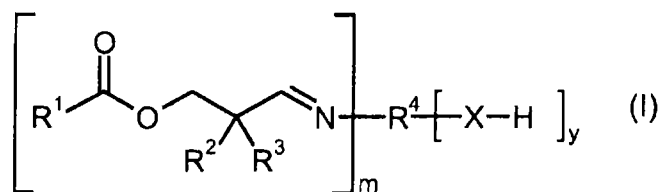
[54] 发明名称

带有具有活性氢的反应性基团的醛亚胺及其
用途

[57] 摘要

本发明涉及式(I)的醛亚胺、其后续产物以及其
用途。该醛亚胺和含醛亚胺的化合物的特征在于，
它们是无气味的，并且在水解时解离出无气味的
醛。因此它们用作醛和胺的来源。

1. 式 (I) 的醛亚胺,



其中,

m 表示 1 至 4 的整数, 和

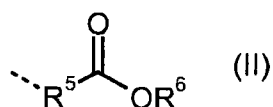
y 表示 1 至 4 的整数,

条件是, $m + y = 2$ 至 5;

并且其中,

R^1 或者表示具有 6 至 30 个 C 原子的一价烃基, 该烃基任选具有至少一个杂原子, 尤其是醚-氧形式,

或者表示式 (II) 的取代基



其中,

R^5 表示具有 2 至 20 个 C 原子的二价烃基, 其任选具有至少一个杂原子, 尤其是醚-氧形式,

和

R^6 表示具有 1 至 20 个 C 原子的一价烃基;

并且其中,

R^2 和 R^3 或者彼此独立地分别表示具有 1 至 12 个 C 原子的一价烃基;

或者一起形成具有 4 至 20 个 C 原子的二价烃基, 该烃基是任选被取代的、具有 5 至 8 个, 优选 6 个 C 原子的碳环的一部分;

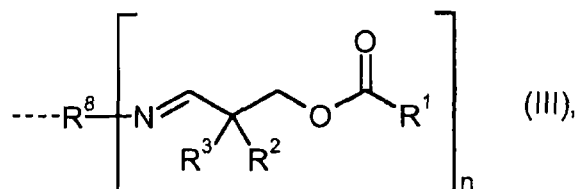
并且其中

R^4 表示具有 2 至 12 个 C 原子的 $(m+y)$ 价烃基, 该烃基任选含有至少一个杂原子, 尤其是醚-氧或叔胺-氮形式;

并且其中

X 表示 O、S 或 N-R⁷,

其中 R⁷ 或者表示具有 1 至 20 个 C 原子的一价烃基, 该烃基任选具有至少一个羧酸酯基、腈基、硝基、磷酸酯基、磺基或磺酸酯基, 或者表示式 (III) 的取代基



其中,

n 表示 1 至 10000 的整数,

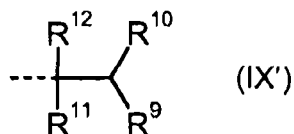
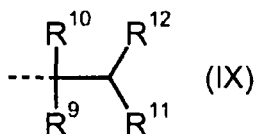
R⁸ 表示 (n+1) 价烃基, 该烃基任选含有杂原子, 尤其是醚-氧或叔胺-氮形式, 和任选含有羟基、仲氨基或巯基形式的活性氢。

2. 根据权利要求 1 的醛亚胺, 其特征在于, y = 1。

3. 根据权利要求 1 或 2 的醛亚胺, 其特征在于, R² 和 R³ 相同, 尤其是分别表示甲基。

4. 根据前述权利要求之一的醛亚胺, 其特征在于, m+y = 2 或 3, 尤其是 2。

5. 根据前述权利要求之一的醛亚胺, 其特征在于, X 表示 N-R⁷, 并且 R⁷ 或者表示具有 1 至 20 个 C 原子的一价烃基, 或者表示式 (IX) 或 (IX') 的一价烃基



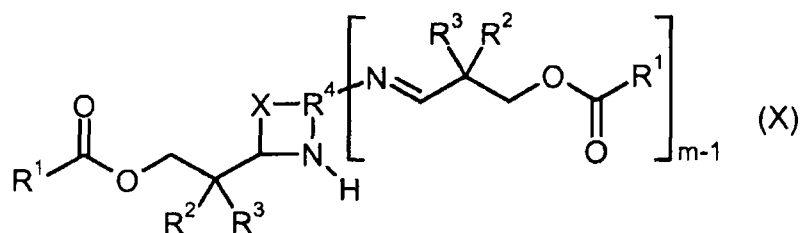
其中 R⁹ 表示选自 -COOR¹³, -CN, -NO₂, -PO(OR¹³)₂, -SO₂R¹³ 和 -SO₂OR¹³ 的基团;

R¹⁰ 表示氢原子或选自 -R¹³, -COOR¹³ 和 -CH₂COOR¹³ 的基团, 和

R¹¹ 和 R¹² 彼此独立地表示氢原子或选自 -R¹³, -COOR¹³ 和 -CN 的基团, 其中 R¹³ 表示含有 1 至 20 个 C 原子的一价烃基。

6. 根据前述权利要求之一的醛亚胺, 其特征在于, X 表示 O 或 S。

7. 式 (X) 的醛亚胺,



其特征在于，其通过根据权利要求 1 - 6 之一的式 (I) 的醛亚胺进行环化反应而得到。

8. 含醛亚胺的化合物，其特征在于，该化合物通过根据权利要求 2 - 7 之一的式 (I) 醛亚胺与带有多于一个可以与基团 XH 进行加成反应的反应性基团的化合物 D 反应而得到。

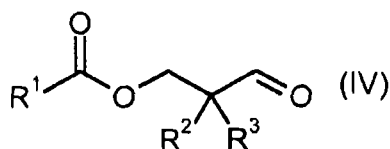
9. 根据权利要求 8 的含醛亚胺的化合物，其特征在于，化合物 D 是多异氰酸酯。

10. 根据权利要求 8 的含醛亚胺的化合物，其特征在于，化合物 D 是多环氧化物。

11. 根据权利要求 8 - 10 之一的含醛亚胺的化合物，其特征在于，式 (I) 的醛亚胺以对一摩尔当量的化合物 D 的反应性基团用一摩尔当量的醛亚胺的活性氢的比例使用。

12. 根据权利要求 8 - 10 之一的含醛亚胺的化合物，其特征在于，式 (I) 的醛亚胺以对一摩尔当量的化合物 D 的反应性基团用小于一摩尔当量的醛亚胺的活性氢的比例使用。

13. 根据权利要求 1 - 7 之一的式 (I) 的醛亚胺或根据权利要求 8 - 12 之一的含醛亚胺的化合物作为式 (IV) 的醛的来源的用途，



14. 根据权利要求 1 - 7 之一的式 (I) 的醛亚胺或根据权利要求 8 - 12 之一的含醛亚胺的化合物作为式 $[H_2N]_m-R^4-[XH]_y$ 的胺的来源的用途。

15. 根据权利要求 1 - 7 之一的式 (I) 的醛亚胺或根据权利要求 8 - 12 之一的含醛亚胺的化合物的水解方法。

16. 根据权利要求 1 - 7 之一的式 (I) 的醛亚胺或根据权利要求 8

- 12 之一的含醛亚胺的化合物作为用于塑料前体的被保护的交联剂的用途。

17. 一种组合物，其含有根据权利要求 1-7 之一的式(I)的醛亚胺或根据权利要求 8-12 之一的含醛亚胺的化合物。

带有具有活性氢的反应性基团的醛亚胺及其用途

技术领域

本发明涉及醛亚胺领域。

现有技术

醛亚胺是由胺和醛形成的缩合产物，并且是长时间以来就已知的物质类型。当与水接触时，醛亚胺可以水解成相应的胺和醛，而其在没有水的情况下是稳定的。由于该特性，其可以以胺或醛被键合或被保护形式使用。例如，醛亚胺用于聚氨酯化学中，在此，其作为可被湿气活化的交联剂，所谓"潜在的胺"或"潜在的固化剂"，用于含异氰酸酯的塑料前体。使用醛亚胺作为含异氰酸酯的体系中潜在的固化剂在此具有两个优点：一方面，可以避免固化的塑料中形成不希望的气泡，因为固化通过潜在的胺进行 - 与异氰酸酯和湿气直接反应相反 - 不释放二氧化碳(CO₂)；另一方面，可以实现高固化速度。不过，在能够贮存的含异氰酸酯的塑料前体中使用醛亚胺蕴含以下危险，其贮存稳定性由于醛亚氨基和异氰酸酯基团之间过早反应而下降。例如在 US 4, 469, 831, US 4, 853, 454 和 US 5, 087, 661 中描述了由多异氰酸酯和聚醛亚胺组成的组合物，其在湿气影响下交联成高分子量塑料，并因而固化。不过这种聚醛亚胺在水解时解离出有强烈气味的醛。WO 2004/013088 A1 描述了无气味的聚醛亚胺，其由伯多胺和无气味的醛反应制得。

具有额外官能团的醛亚胺是已知的。US 4, 224, 417 描述了例如羟基醛亚胺和它们与多异氰酸酯的反应产物。US 3, 493, 543, US 3, 554, 974, US 4, 108, 842, US 4, 404, 379 和 US 6, 136, 942 描述了氨基醛亚胺，或者作为其互变异构体形式的环缩醛胺，它们与多异氰酸酯的反应产物和其作为潜在的固化剂用于含异氰酸酯的组组合物的用途，所述组合物在湿气影响下快速并无气泡地固化。但是，在所述文献中描述的

组合物具有以下缺点，其具有明显受限的贮存稳定性。这是由于，被保护的氨基，其以醛亚氨基或环缩醛胺基团形式包含在所述的醛亚胺或其反应产物中，相对异氰酸酯基团不完全表现为惰性，而是与这些，尤其是反应性的芳族异氰酸酯基团，即使在没有湿气情况下也缓慢地反应，从而造成粘度升高，这会使得所述组合物在短时间后就已经不可使用了。含有活性氢的所述醛亚胺以及其反应产物和由此制成的组合物的另一缺点在于，当它们与湿气接触时，由于在醛亚氨基水解时释放的强气味醛，表现出强烈的气味形成，因此，特别是在室内，只能受限地使用。

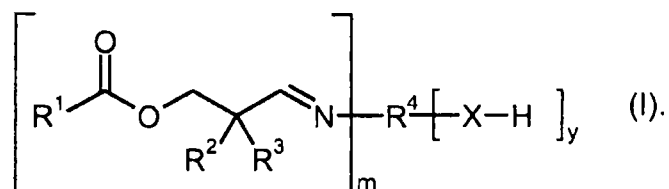
发明内容

因此，本发明的目的是提供醛亚胺，其是无气味的，解离出同样也是无气味的醛，尤其是可以用于具有异氰酸酯基团的塑料前体，该塑料前体具有改进的贮存稳定性。

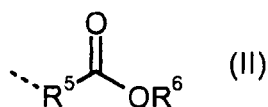
令人惊讶地表明，根据权利要求 1 和 7 的醛亚胺实现了该目的。此外还表明，借助这种醛亚胺，可得到品种繁多的根据权利要求 8 的含醛亚胺的化合物，所述化合物具有特殊的性能，并且可以作为塑料前体或作为塑料前体的成分使用。使用这些含醛亚胺的化合物制得的含异氰酸酯的组合物具有良好的贮存稳定性。这样的组合物在湿气影响下快速并且没有起泡形成地固化，是无气味的，例如适合作为具有良好机械性能的粘合剂、密封剂、涂料或覆盖物。此外，式 (I) 的醛亚胺以及含醛亚胺的化合物作为固化剂可以用于双组分的含异氰酸酯的组合物，该组合物快速，无气泡和没有气味形成地固化，例如适合作为粘合剂、密封剂、涂料或覆盖物。

本发明的实施方式

本发明提供式 (I) 的醛亚胺，



在此, m 表示 1 至 4 的整数, y 表示 1 至 4 的整数, 条件是, m 和 y 的和是 2 至 5 的值。此外, 取代基 R^1 或者表示具有 6 至 30 个 C 原子的一价烃基, 其任选具有至少一个杂原子, 尤其是醚-氧形式, 或者 R^1 表示式 (II) 的取代基。

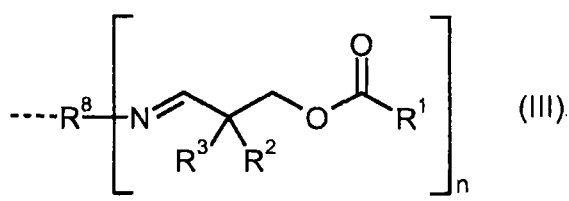


在此, 取代基 R^5 表示具有 2 至 20 个 C 原子的二价烃基, 其任选具有至少一个杂原子, 尤其是醚-氧形式。取代基 R^6 表示具有 1 至 20 个 C 原子的一价烃基。

此外, R^2 和 R^3 或者表示两个彼此独立的取代基, 其分别是具有 1 至 12 个 C 原子的一价烃基, 或者 R^2 和 R^3 一起形成唯一的取代基, 其是具有 4 至 20 个 C 原子的二价烃基, 该烃基是具有 5 至 8 个, 优选 6 个 C 原子的碳环的一部分, 其中该碳环任选被取代。

此外, 取代基 R^4 表示具有 2 至 12 个 C 原子的 $(m+y)$ 价烃基, 其任选含有至少一个杂原子, 尤其是醚-氧或叔胺-氮形式。

另外, X 表示 O, S 或 $N-R^7$, 其中, 在此, R^7 或者表示具有 1 至 20 个 C 原子的一价烃基, 其任选具有至少一个羧酸酯基、腈基、硝基、磷酸酯基、磺基 (Sulfongruppe) 或磺酸酯基, 或者表示式 (III) 的取代基。



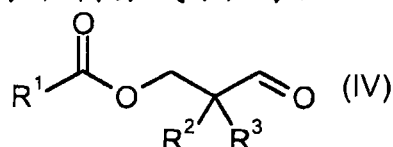
在此, R^8 表示 $(n+1)$ 价烃基, 其任选含有杂原子, 尤其是醚-氧或叔胺-氮形式, 和任选含有羟基、仲氨基或巯基形式的活性氢, n 表示 1 至 10000 的整数。本文式中的虚线分别表示连接位。在优选的实施方式中 $y=1$ 。

式 (I) 的醛亚胺可由至少一种空间位阻脂族醛 A 和至少一种相应于式 $[H_2N]_m - R^4 - [XH]_y$ 的脂族胺 B 制得, 脂族胺 B 除了一个或多个伯氨基外还具有至少一个含有活性氢的其它反应性基团。术语"活性氢"在本文中表示可去质子化的, 连接在氮、氧或硫原子上的氢原子。术语"含有活性氢的

反应性基团"表示具有活性氢的官能团,尤其是伯或仲氨基,羟基,巯基或脲基。

醛 A 和胺 B 之间的反应在缩合反应中在解离出水下进行。这样的缩合反应是熟知的,例如在 Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" (有机化学方法), 第 XI/2 卷, 第 73 页及后几页中有述。在此,醛 A 相对于胺 B 的伯氨基以化学计量或化学计量过量使用。通常,这样的缩合反应在溶剂的存在下进行,通过溶剂将在反应中形成的水共沸除去。不过,为了制备式 (I) 的醛亚胺,优选没有使用溶剂的制备方法,其中在缩合时形成的水直接通过施加真空而从反应混合物中除去。通过无溶剂的制备,使得不必要在制备完成后蒸馏除去溶剂,这简化了制备工艺。此外,醛亚胺这样也没有可能引起令人不愉快的气味的溶剂残留物。

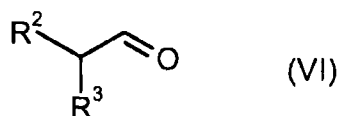
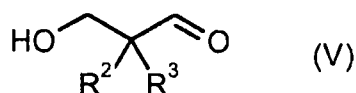
为了制备式 (I) 的醛亚胺,使用至少一种式 (IV) 的空间位阻脂族醛 A。



在式 (IV) 中, R^1 , R^2 和 R^3 具有与对式 (I) 所描述的定义。

醛 A 是无气味的。"无气味的"物质是指这样的物质,它们的气味低至它们对大多数人类个体而言不能闻到,即用鼻子不能觉察到。

醛 A 例如由羧酸 R^1-COOH 和式 (V) 的 β -羟基醛在酯化反应中制得。该酯化可以按照已知方法进行,例如在 Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 第 VIII 卷, 第 516-528 页中有述。式 (V) 的 β -羟基醛例如在交叉羟醛加成中由甲醛(或甲醛的低聚物形式,如低聚甲醛或 1, 3, 5-三噁烷)和式 (VI) 的醛得到。



在式 (V) 和 (VI) 中, R^2 和 R^3 具有与对式 (I) 所描述的定义。

醛 A 的制备优选无溶剂地进行。在此情况下,式 (V) 的 β -羟基醛在没有使用溶剂情况下直接与羧酸反应,其中,在酯化时形成的水被真空

除去。此外还优选，导致产生醛 A 的羟醛反应和酯化反应由所述基本原料在共同的工艺步骤中以一釜式反应形式实施。

作为适合与式 (V) 的 β -羟基醛进行酯化的羧酸 $R^1\text{-COOH}$ 例如可提及以下：饱和的脂族羧酸，如庚酸，辛酸，壬酸，癸酸，十一烷酸，月桂酸，十三烷酸，肉豆蔻酸，十五烷酸，棕榈酸，十七烷酸，硬脂酸，十九烷酸，花生酸；单不饱和的脂族羧酸，如棕榈油酸，油酸，芥酸；多不饱和的脂族羧酸，如亚油酸，亚麻酸，桐酸，花生四烯酸；环脂族羧酸，如环己烷羧酸；芳脂族羧酸，如苯基乙酸；芳族羧酸，如苯甲酸，萘甲酸，甲苯酸，茴香酸；这些酸的异构体；由天然油类和脂肪例如菜籽油，葵花油，亚麻子油，橄榄树油，椰子油，油棕仁油和油棕油进行工业皂化形成的脂肪酸混合物；以及二羧酸-单烷基-和-芳基酯，如二羧酸如琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，1, 12-十二烷二酸，马来酸，富马酸，六氢邻苯二甲酸，六氢间苯二甲酸，六氢对苯二甲酸，3, 6, 9-三氧杂十一烷二酸和聚乙二醇的类似衍生物，采用醇如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，这些醇的高级同系物和异构体进行单酯化得到的那些。

优选辛酸，癸酸，月桂酸，肉豆蔻酸，棕榈酸，硬脂酸，油酸，亚油酸，亚麻酸，这些酸的异构体以及含有这些酸的脂肪酸的工业混合物。特别优选月桂酸。

适合与甲醛反应成式 (V) 的 β -羟基醛的式 (VI) 的醛例如是异丁醛，2-甲基丁醛，2-乙基丁醛，2-甲基戊醛，2-乙基己醛，环戊烷甲醛，环己烷甲醛，1, 2, 3, 6-四氢苯甲醛，2-甲基-3-苯基丙醛，2-苯基丙醛和二苯基乙醛。优选异丁醛。

合适的式 (V) 的 β -羟基醛例如是由甲醛与以上作为合适的提到的式 (VI) 的醛进行反应形成的产物。优选 3-羟基新戊醛。

胺 B 是脂族胺，其除了一个或多个伯氨基外还具有至少一个含有活性氢的其它反应性基团。术语"伯氨基"在本文中表示连接到一个有机基团上的 NH_2 -基团，而术语"仲氨基"表示连接到两个有机基团上的 NH -基团。术语"脂族胺"表示含有至少一个连接到一个脂族、环脂族或芳脂族

基团上的氨基的化合物。因此，它们与其中氨基直接连接到芳族基团上的芳族胺不同，例如在苯胺或 2-氨基吡啶中。

胺 B 除了一个或多个伯氨基外还含有一个或多个含有活性氢的另外的反应性基团。在一个实施方式中，胺 B 只含有一个另外的这种反应性基团。

例如以下所述的化合物适合作为除了一个或多个伯氨基外只具有一个含有活性氢的另外的反应性基团的胺 B:

- 脂族羟基胺，如 2-氨基乙醇，2-甲基氨基乙醇，1-氨基-2-丙醇，3-氨基-1-丙醇，4-氨基-1-丁醇，4-氨基-2-丁醇，2-氨基-2-甲基丙醇，5-氨基-1-戊醇，6-氨基-1-己醇，7-氨基-1-庚醇，8-氨基-1-辛醇，10-氨基-1-癸醇，12-氨基-1-十二烷醇，4-(2-氨基乙基)-2-羟乙基苯，3-氨基甲基-3, 5, 5-三甲基-环己醇；二醇类如二甘醇，二丙二醇，二丁二醇以及这些二醇的高级低聚物和聚合物的带有伯氨基的衍生物，例如 2-(2-氨基乙氧基)-乙醇，三甘醇-单胺， α -(2-羟基甲基乙基)- ω -(2-氨基甲基乙氧基)-聚(氧(甲基-1, 2-乙烷二基))；多烷氧基化的三元醇或更多元醇或多烷氧基化的二胺的带有羟基和一个或多个伯氨基的衍生物；由二醇类进行单氟乙基化以及接下来氢化形成的产物，例如 3-(2-羟基乙氧基)-丙胺，3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)-丙胺，3-(6-羟基己氧基)-丙胺；

- 脂族巯基胺，如 2-氨基乙硫醇(半胱胺)，3-氨基丙硫醇，4-氨基-1-丁硫醇，6-氨基-1-己硫醇，8-氨基-1-辛硫醇，10-氨基-1-癸硫醇，12-氨基-1-十二烷硫醇；氨基硫糖，如 2-氨基-2-脱氧-6-硫葡萄糖；

- 二元或更多元脂族胺，其除了一个或多个伯氨基外还带有仲氨基，如 N-甲基-1, 2-乙二胺，N-乙基-1, 2-乙二胺，N-丁基-1, 2-乙二胺，N-己基-1, 2-乙二胺，N-(2-乙基己基)-1, 2-乙二胺，N-环己基-1, 2-乙二胺，4-氨基甲基-哌啶，3-(4-氨基丁基)-哌啶，N-氨基乙基-哌嗪，二亚乙基三胺(DETA)，双-六甲撑三胺(BHMT)；由伯单胺和二胺氟乙基化或氟丁基化而形成的二胺和三胺，例如 N-甲基-1, 3-丙二胺，N-乙基-1, 3-丙二胺，N-丁基-1, 3-丙二胺，N-己基-1, 3-丙二胺，N-(2-乙基己基)-1,

3-丙二胺, N-十二烷基-1, 3-丙二胺, N-环己基-1, 3-丙二胺, 3-甲基氨基-1-戊胺, 3-乙基氨基-1-戊胺, 3-丁基氨基-1-戊胺, 3-己基氨基-1-戊胺, 3-(2-乙基己基)氨基-1-戊胺, 3-十二烷基氨基-1-戊胺, 3-环己基氨基-1-戊胺, 二亚丙基三胺 (DPTA), N3-(3-氨基戊基)-1, 3-戊二胺, N5-(3-氨基丙基)-2-甲基-1, 5-戊二胺, N5-(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1, 5-戊二胺, 和脂肪二胺, 如 N-椰油烷基-1, 3-丙二胺, N-油基-1, 3-丙二胺, N-大豆烷基-1, 3-丙二胺, N-牛油烷基-1, 3-丙二胺或 N-(C₁₆₋₂₂-烷基)-1, 3-丙二胺, 例如可以商品名 Duomeen[®]由 Akzo Nobel 得到的那些; 由脂族伯二胺或多胺与丙烯腈, 马来酸二酯或富马酸二酯, 柠康酸二酯, 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯以及衣康酸二酯进行迈克尔型加成, 以摩尔比 1: 1 反应而形成的产物;

- 三取代的脲, 其带有一个或多个伯氨基, 如 N-(2-氨基乙基)-亚乙基脲, N-(2-氨基乙基)-亚丙基脲或 N-(2-氨基乙基)-N'-甲基脲。

尤其合适的脂族羟基胺和巯基胺是这样的, 其中, 伯氨基与羟基或巯基被至少 5 个原子的链, 或者被环分隔开, 例如 5-氨基-1-戊醇, 6-氨基-1-己醇, 7-氨基-1-庚醇, 8-氨基-1-辛醇, 10-氨基-1-癸醇, 12-氨基-1-十二烷醇, 4-(2-氨基乙基)-2-羟乙基苯, 3-氨基甲基-3, 5, 5-三-甲基-环己醇, 2-(2-氨基乙氧基)-乙醇, 三甘醇-单胺, α -(2-羟基甲基乙基)- ω -(2-氨基甲基乙氧基)-聚(氧(甲基-1, 2-乙烷二基)), 3-(2-羟基乙氧基)-丙胺, 3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)-丙胺, 3-(6-羟基己氧基)-丙胺, 6-氨基-1-己硫醇, 8-氨基-1-辛硫醇, 10-氨基-1-癸硫醇和 12-氨基-1-十二烷硫醇。

作为除了一个或多个伯氨基外只具有一个含有活性氢的另外的反应性基团的胺 B, 优选除了一个或多个伯氨基外带有仲氨基的二元或更多元脂族胺, 尤其是 N-甲基-1, 2-乙二胺, N-乙基-1, 2-乙二胺, N-环己基-1, 2-乙二胺, N-甲基-1, 3-丙二胺, N-乙基-1, 3-丙二胺, N-丁基-1, 3-丙二胺, N-环己基-1, 3-丙二胺, 4-氨基甲基-哌啶, 3-(4-氨基丁基)-哌啶, DETA, DPTA, BHMT, 和脂肪二胺, 如 N-椰油烷基-1, 3-丙二胺, N-油基-1, 3-丙二胺, N-大豆烷基-1, 3-丙二胺和 N-牛油烷基-1,

3-丙二胺。还优选脂族羟基胺和巯基胺，其中伯氨基与羟基或巯基被至少5个原子的链，或者被环分隔开，尤其是5-氨基-1-戊醇，6-氨基-1-乙醇和它们的高级同系物，4-(2-氨基乙基)-2-羟乙基苯，3-氨基甲基-3,5,5-三甲基-环己醇，2-(2-氨基乙氧基)-乙醇，三甘醇-单胺和它们的高级低聚物和聚合物，3-(2-羟基乙氧基)-丙胺，3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)-丙胺以及3-(6-羟基己氧基)-丙胺。

在另一实施方式中，胺B除了一个或多个伯氨基外还含有含有活性氢的另外的反应性基团。

例如以下所述的化合物适合作为除了一个或多个伯氨基外还具有多个含有活性氢的另外的反应性基团的胺B：

- 二元或更多元脂族胺，其除了一个或多个伯氨基外还带有多于一个的仲氨基，如三亚乙基四胺(TETA)，四亚乙基五胺(TEPA)，五亚乙基六胺和线性多亚乙基胺的高级同系物，N,N'-双-(3-氨基丙基)-乙二胺，聚乙烯基胺，以及不同聚合度(摩尔质量范围为500至1000000 g/mol)的聚乙烯亚胺，例如可以商品名Lupasol®由BASF以纯形式或作为水溶液形式得到的那些，其中该聚乙烯亚胺除了伯氨基和仲氨基外还含有叔氨基；

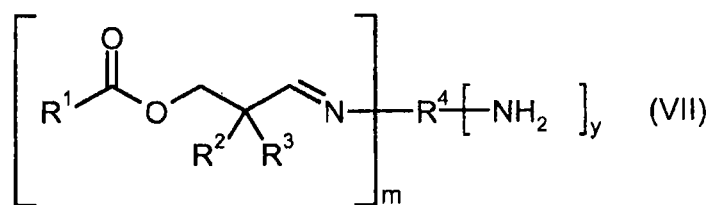
- 多烷氧基化的三元醇或更多元醇或者多烷氧基化的多胺的带有多于一个羟基和一个或多个伯氨基的衍生物。

作为除了一个或多个伯氨基外还具有多个含有活性氢的另外的反应性基团的胺B，优选除了一个或多个伯氨基外还带有多于一个仲氨基的二元或更多元脂族胺，如三亚乙基四胺，四亚乙基五胺，五亚乙基六胺和线性多亚乙基胺的高级同系物；羟基-多胺如N-羟乙基-1,2-乙二胺，N-羟基丙基-1,2-乙二胺，N-羟乙基-1,3-丙二胺，N3-羟乙基-1,3-戊二胺；由伯二胺和多胺以及带有多于一个伯氨基的羟基胺进行多氰乙基化或氰丁基化而形成的多胺，如N,N'-双-(3-氨基丙基)-乙二胺，N,N'-双-(3-氨基丙基)-1,4-二氨基丁烷，N,N'-双-(3-氨基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺，N,N'-双-(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺；以及不同聚合度(摩尔质量范围为500至1000000 g/mol)的支化的聚乙

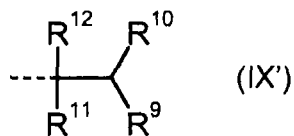
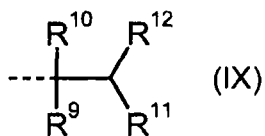
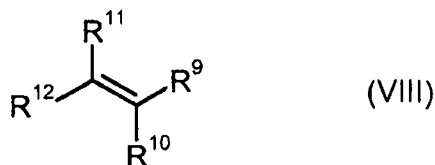
烯亚胺。

醛 A 和胺 B 之间的反应, 当使用羟基胺作为胺 B 时, 导致形成羟基醛亚胺; 当使用巯基胺作为胺 B 时, 导致形成巯基醛亚胺; 当使用除了一个或多个伯氨基外带有一个或多个仲氨基的二元或更多元胺作为胺 B 时, 导致形成氨基醛亚胺; 或者当使用带有一个或多个伯氨基的三取代的脲作为胺 B 时, 导致形成脲醛亚胺。

在一个实施方式中, 式 (I) 的醛亚胺具有取代基 $N-R^7$ 作为取代基 X。式 (I) 的这种醛亚胺可以这样制得, 至少一种式 (IV) 的空间位阻脂族醛 A 与至少一种式 $[H_2N]_m-R^4-[NH_2]_y$ 的二元或更多元脂族伯胺 C 在第一步骤中反应成式 (VII) 的中间产物, 其除了一个或多个醛亚氨基外还含有至少一个, 优选一个伯氨基, 并且该中间产物接下来在第二步骤中, 在与式 (VIII) 的迈克尔受体的加成反应中, 以双键数: NH_2 基团数比例 = 1: 1 进行反应。在此形成除了一个或多个醛亚氨基外还含有至少一个, 优选一个仲氨基的氨基醛亚胺。



在式 (VII) 中, m , y , R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 具有与对式 (I) 所描述的不同定义。



因此形成式 (I) 的醛亚胺, 其中 X 表示基团 $N-R^7$, R^7 是式 (IX) 或 (IX') 的一价烃基。在式 (VIII), (IX) 和 (IX') 中, R^9 表示选自 $-\text{COOR}^{13}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$, $-\text{SO}_2\text{R}^{13}$ 和 $-\text{SO}_2\text{OR}^{13}$ 的基团, R^{10} 表示氢原子或选自 $-\text{R}^{13}$, $-\text{COOR}^{13}$ 和 $-\text{CH}_2\text{COOR}^{13}$ 的基团, R^{11} 和 R^{12} 彼此独立地表示氢原子或选自 $-\text{R}^{13}$, $-\text{COOR}^{13}$ 和 $-\text{CN}$ 的基团, 其中 R^{13} 表示含有 1 至 20 个 C 原子的一价烃基。

胺 C 是带有至少两个伯氨基的脂族胺。术语"脂族伯胺"表示其中氨基是伯氨基的脂族胺。

合适的胺 C 的实例是脂族多胺, 如乙二胺, 1, 2-和 1, 3-丙二胺, 2-甲基-1, 2-丙二胺, 2, 2-二甲基-1, 3-丙二胺, 1, 3-和 1, 4-丁二胺, 1, 3-和 1, 5-戊二胺, 2-丁基-2-乙基-1, 5-戊二胺, 1, 6-己二胺 (HMDA), 2, 2, 4-和 2, 4, 4-三甲基己二胺和它们的混合物 (TMD), 1, 7-庚二胺, 1, 8-辛二胺, 2, 4-二甲基-1, 8-辛二胺, 4-氨基甲基-1, 8-辛二胺, 1, 9-壬二胺, 2-甲基-1, 9-壬二胺, 5-甲基-1, 9-壬二胺, 1, 10-癸二胺, 异癸二胺, 1, 11-十一烷二胺, 1, 12-十二烷二胺, 甲基-双-(3-氨基丙基)胺, 1, 5-二氨基-2-甲基戊烷 (MPMD), 1, 3-二氨基戊烷 (DAMP), 2, 5-二甲基-1, 6-己二胺, 环脂族多胺, 如 1, 2-, 1, 3-和 1, 4-二氨基环己烷, 双-(4-氨基环己基)-甲烷 (H_{12} MDA), 双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷, 双-(4-氨基-3-乙基环己基)-甲烷, 双-(4-氨基-3, 5-二甲基环己基)-甲烷, 双-(4-氨基-3-乙基-5-甲基环己基)-甲烷 (M-MECA), 1-氨基-3-氨基甲基-3, 5, 5-三甲基环己烷 (=异佛尔酮二胺或 IPDA), 2-和 4-甲基-1, 3-二氨基环己烷和它们的混合物, 1, 3-和 1, 4-双-(氨基甲基)环己烷, 1, 3, 5-三-(氨基甲基)-环己烷, 1-环己基氨基-3-氨基丙烷, 2, 5(2, 6)-双-(氨基甲基)-二环[2.2.1]庚烷 (NBDA, 由 Mitsui Chemicals 生产), 3(4), 8(9)-双(氨基甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷, 1, 4-二氨基-2, 2, 6-三甲基环己烷 (TMCD), 3, 9-双-(3-氨基丙基)-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 芳脂族多胺, 如 1, 3-苯二甲撑二胺 (MXDA), 1, 4-苯二甲撑二胺 (PXDA), 1, 3, 5-三-(氨基甲基)苯, 含醚基团的脂族多胺, 如双-(2-氨基乙基)醚, 4, 7-二氧杂癸烷-1, 10-二胺, 4, 9-二氧杂十二烷-1, 12-二胺和它们的高级低聚物, 具有理论上两个或三个氨基的多氧亚烷基-多胺, 例如可以名称 Jeffamine[®] (由 Huntsman Chemicals 生产)得到。优选其中伯氨基被至少 5 个原子的链, 或者被环分隔开的二胺或三胺, 尤其是 1, 5-二氨基-2-甲基戊烷, 1, 6-己二胺, 2, 2, 4-和 2, 4, 4-三甲基己二胺和它们的混合物, 1, 10-癸二胺, 1, 12-十二烷二胺, 1, 3-和 1, 4-二氨基环

己烷, 双-(4-氨基环己基)-甲烷, 双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷, 1-氨基-3-氨基甲基-3, 5, 5-三甲基环己烷, 1, 3-和 1, 4-双-(氨基甲基)环己烷, 2, 5(2, 6)-双-(氨基甲基)-二环[2.2.1]庚烷, 3(4), 8(9)-双-(氨基甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷, 1, 4-二氨基-2, 2, 6-三甲基环己烷(TMCDA), 3, 9-双-(3-氨基丙基)-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 1, 3-和 1, 4-苯二甲撑二胺, 1, 3, 5-三-(氨基甲基)苯以及具有理论上两个或三个氨基的多氧亚烷基-多胺, 例如可以名称 Jeffamine[®] (由 Huntsman Chemicals 生产)得到。

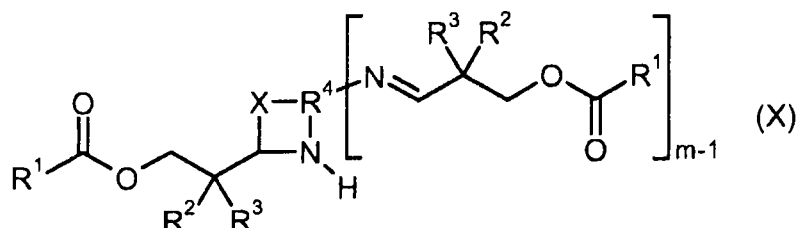
合适的式(VIII)的迈克尔受体的实例是马来酸或富马酸二酯, 如马来酸二甲酯, 马来酸二乙酯, 马来酸二丁酯, 富马酸二乙酯; 柠康酸二酯, 如柠康酸二甲酯; 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 如(甲基)丙烯酸甲酯, (甲基)丙烯酸乙酯, (甲基)丙烯酸丁酯, (甲基)丙烯酸月桂酯, (甲基)丙烯酸硬脂基酯, (甲基)丙烯酸四氢呋喃酯, (甲基)丙烯酸异冰片酯; 衣康酸二酯, 如衣康酸二甲酯; 肉桂酸酯, 如肉桂酸甲酯; 乙烯基膦酸二酯, 如乙烯基膦酸二甲酯; 乙烯基磺酸酯, 尤其是乙烯基磺酸芳基酯; 乙烯基砷; 乙烯基腈, 如丙烯腈, 2-戊烯腈或富马腈; 1-硝基乙烯, 如 β -硝基苯乙烯; 和克内文纳格尔(Knoevenagel)缩合产物, 例如由丙二酸二酯和醛如甲醛, 乙醛或苯甲醛形成的那些。优选马来酸二酯, 丙烯酸酯, 膦酸二酯和乙烯基腈。

醛A与胺C生成式(VII)的中间产物的反应缩合反应中在解离出水下进行, 如以上对醛A与胺B反应描述的那样。在此这样选择醛A和胺C之间的化学计量, 使得对于1摩尔含有 $y+m$ 个伯氨基的胺C, 使用 m 摩尔醛A。优选无溶剂的制备方法, 其中, 在缩合时形成的水通过施加真空而从反应混合物中除去。优选 $y=1$ 。

式(VII)的中间产物与式(VIII)的迈克尔受体的反应例如这样进行, 使所述中间产物与化学计量或略微超化学过量量的式(VIII)的迈克尔受体混合, 在20至110℃温度下加热该混合物, 直至所述中间产物完全反应成式(I)的醛亚胺。该反应优选在没有使用溶剂下进行。

式(I)的醛亚胺任选可以与环状形式, 如在式(X)中示例性显示的那

种，处于平衡。该环状形式在氨基醛亚胺情况下是环状缩醛胺，例如咪唑烷或四氢嘧啶；在羟基醛亚胺情况下是环状氨基缩醛，例如噁唑烷或四氢噁嗪；在巯基醛亚胺情况下是环状硫代缩醛胺，例如噻唑烷或四氢噻嗪。



在式(X)中， m ， R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 X 具有与对式(I)所描述的不同定义。

令人惊讶地，大多数式(I)的醛亚胺不倾向于环化。尤其是对于氨基醛亚胺而言，可以通过IR和NMR光谱法表明，这些化合物主要以开链状，亦即醛亚胺形式存在，而环状，亦即缩醛胺形式，不出现或者仅以痕量出现。这与按照现有技术的氨基醛亚胺的行为不同，例如在US 4, 404, 379和US 6, 136, 942中所述那样：也就是那些主要以环缩醛胺形式存在。其中伯氨基与羟基或巯基被至少5个原子的链，或者被环分隔开的羟基胺和巯基胺也几乎没有显示环化。在式(I)的醛亚胺中很大程度上没有环状结构被评价为有利的，尤其是考虑到其在含异氰酸酯的组合物中的应用，因为这样会使醛亚胺很大程度上没有在缩醛胺、噁唑烷和硫代缩醛胺中存在的碱性氮原子，其可能降低含异氰酸酯的组合物贮存稳定性。

式(I)的醛亚胺是无气味的。它们在合适的条件下，尤其是在排除湿气情况下是贮存稳定性的。当湿气进入时，醛亚胺的醛亚氨基可经过中间体形式上水解成氨基，在此释放出相应的，用于制备醛亚胺的醛A。由于该水解反应是可逆的，并且化学平衡明显在醛亚胺一侧，由此认为，在没有相对于胺而言为反应性的基团情况下，只有一部分醛亚氨基部分或完全水解。

式(I)的醛亚胺可以很广泛地使用。原则上它们能够用于它们可以用作式(IV)的醛或胺B的来源的所有领域。尤其是它们可以以被保护的胺或被保护的醛的功能用于醛和/或胺反应性的体系中，并在那里根据需要

而有目的地去保护。尤其是它们可用于其中存在与伯胺反应的化合物的体系中。所述去保护以水解方式进行，例如通过与水或湿气，尤其是空气湿气接触。

另一方面，式(I)的醛亚胺可用于构成式(I)的醛亚胺的进一步官能化的反应产物。例如，式(I)的醛亚胺可以与能与基团 XH 反应的化合物进行反应。之后，这些反应产物在需要时可以水解成式(IV)的醛和带有伯氨基的化合物，然后这诱导反应或交联。通过还原醛亚氨基，式(I)的醛亚胺也可以用于构成含有特殊的仲氨基的化合物，其可以例如作为固化剂用于含异氰酸酯和/或环氧化物的组合物中。

式(I)的醛亚胺例如可以作为塑料前体的结构单元使用。术语"塑料前体"在本文中表示单体、低聚或聚合的有机化合物，或者以主要部分含有这些化合物的均相或非均相组合物，由于在中含有的、可供聚合反应使用的反应性基团，其能够单独与其自身或者与其它分子一起反应成高分子量塑料即有机聚合物，一种通常叫作"固化"或者"交联"的工艺，与在固化时进行的反应是否导致共价或其它类型交联的结构无关。术语"聚合反应"在此包括所有类型的聚加成、缩聚和加成聚合反应。术语"聚合物"在本文中既包括通过聚合反应制得的化学上均一，但在聚合度、摩尔质量和链长度方面不同的大分子的集合体，也包括由聚合反应形成的大分子的这样的集合体的衍生物，即通过上述大分子的官能团的反应，例如加成或取代而得到的，并且可以是化学上均一或化学上不均一的化合物。在物质名称，如"聚醛亚胺"，"多胺"，"多异氰酸酯"或"多元醇"中的前缀"聚(多)"在本文中是指，相应的物质在形式上每分子含有多于一个的在其名称中出现的官能团。物质的定语如"含醛亚胺的"或"含异氰酸酯的"是指，所指出的官能团，亦即醛亚氨基或异氰酸酯基，包含在所述物质中。

在第一优选的应用方式中，式(I)的醛亚胺用于制备含醛亚胺的化合物，其例如适合作为潜在的固化剂或作为共聚单体用于塑料前体中，尤其是用于含异氰酸酯的组合物中。本发明另外提供含醛亚胺的化合物 AV，其是由至少一种式(I)的醛亚胺（其中 $y=1$ ）与至少一种带有多于一个可

以与基团 XH 发生加成反应的反应性基团的化合物 D 进行反应所形成的加成产物。式 (I) 的醛亚胺的带有活性氢的反应性基团在加成反应中与化合物 D 的一个或多个反应性基团反应成以下也称为"加成产物"的含醛亚胺的化合物 AV。

如果该反应以化学计量进行,即对一摩尔当量的化合物 D 的反应性基团用一摩尔当量的式 (I) 醛亚胺的活性氢,从而使其反应性基团完全反应,则作为含醛亚胺的化合物 AV,得到聚醛亚胺。以简单方式得到这么多种多样的聚醛亚胺,而不必为其制备而动用在工业和商业上仅可有限供使用的相应的伯多胺。取决于化合物 D 和式 (I) 的醛亚胺的结构、官能度和分子量,这些聚醛亚胺可以具有非常不同的性能;根据特定应用的需要,也可以对它们进行剪裁。这些聚醛亚胺尤其适合作为潜在的固化剂用于含异氰酸酯的组合物。

通过式 (I) 的醛亚胺与化合物 D 合适的反应,也可以制得杂官能的加成产物,即这样的含醛亚胺的化合物 AV,它们除了一个或多个醛亚氨基外还具有一个或多个其它的、可供聚合反应使用的反应性基团。杂官能的加成产物在醛亚胺和化合物 D 之间的反应以低于化学计量,即对一摩尔当量的化合物 D 的反应性基团用小于一摩尔当量的醛亚胺的活性氢进行时得到。在此化合物 D 本身可以是均一官能或杂官能度的。这些杂官能的加成产物例如可用作共聚单体或用作塑料前体用的潜在固化剂;或者,当醛亚氨基以其自身或在其水解后可以与在杂官能的加成产物中存在的其它的反应性基团反应,使分子连接时,则本身也可以作为塑料前体。这尤其适用额外含有异氰酸酯基团的含醛亚胺的化合物 AV 的情形。

适合作为化合物 D 的是带有多于一个可以进行加成反应的以下反应性基团的物质:异氰酸酯基,异硫氰酸酯基,环碳酸酯基,环氧基,环硫化物基,吡丙啶基,丙烯酰基,甲基丙烯酰基,1-乙炔基羰基,1-丙炔基羰基,马来酰亚胺基,柠康酰亚胺基,乙烯基,异丙烯基和烯丙基,以及带有不同的上述反应性基团的化合物。优选异氰酸酯基,环氧基,丙烯酰基,马来酰亚胺基,乙烯基-,异丙烯基和烯丙基。特别优选异氰酸酯基。

合适的化合物 D 的实例是

- 二元或更多元的, 单体和/或低聚的脂族, 环脂族, 芳脂族和芳族异氰酸酯(多异氰酸酯), 如 1, 6-己二异氰酸酯(HDI), 2-甲基五亚甲基-1, 5-二异氰酸酯, 2, 2, 4-和 2, 4, 4-三甲基-1, 6-己二异氰酸酯(TMDI), 1, 12-十二亚甲基二异氰酸酯, 赖氨酸和赖氨酸酯二异氰酸酯, 环己烷-1, 3-和-1, 4-二异氰酸酯和这些异构体的任意的混合物, 1-异氰酸基-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸甲酯基-环己烷(=异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI), 全氢-2, 4'-和-4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI), 1, 4-二异氰酸基-2, 2, 6-三甲基环己烷(TMCDI), 1, 3-和 1, 4-双-(异氰酸甲酯基)-环己烷, 间和对苯二甲撑二异氰酸酯(m-和 p-XDI), 1, 3, 5-三-(异氰酸甲酯基)-苯, 间和对四甲基-1, 3-和-1, 4-苯二甲撑二异氰酸酯(m-和 p-TMXDI), 双-(1-异氰酸基-1-甲基乙基)-萘, α , α , α' , α' , α'' , α'' -六甲基-1, 3, 5-三甲基苯三异氰酸酯, 二聚体和三聚体脂肪酸异氰酸酯, 如 3, 6-双-(9-异氰酸壬酯基)-4, 5-二-(1-庚烯基)-环己烯(dimeryl 二异氰酸酯), 2, 4-和 2, 6-甲苯二异氰酸酯和这些异构体任意的混合物(TDI), 4, 4'-, 2, 4'-和 2, 2'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 和这些异构体任意的混合物(MDI), MDI 和 MDI 同系物(聚合物型的 MDI 或 PMDI)的混合物, 1, 3-和 1, 4-亚苯基二异氰酸酯, 2, 3, 5, 6-四甲基-1, 4-二异氰酸基苯, 萘-1, 5-二异氰酸酯(NDI), 3, 3'-二甲基-4, 4'-二异氰酸基二苯基(TODI), 三-(4-异氰酸苯酯基)-甲烷, 三-(4-异氰酸苯酯基)-硫代磷酸酯; 含有脲二酮(Uretdion)基, 异氰尿酸酯基或亚氨基噁二嗪二酮基的这些异氰酸酯的低聚物; 含有酯基, 脲基, 氨基甲酸酯基, 缩二脲基, 脲基甲酸酯基, 碳二亚胺基, 脲酮亚胺(Uretonimin)基或噁二嗪三酮基的改性的二元和更多元的异氰酸酯; 以及含异氰酸酯的聚氨酯聚合物, 即具有多于一个异氰酸酯基的由多异氰酸酯与具有两个或更多个羟基的物质(所谓"多元醇"), 例如二元或更多元醇、二醇类或氨基醇, 多羟基官能的聚醚, 聚酯, 聚丙烯酸酯, 聚碳酸酯或聚炔, 尤其是聚醚所形成的反应产物;

- 二元或更多元的环氧化物(多环氧化物), 如双-(2, 3-环氧基环戊

基)醚,多元脂族和环脂族醇如1,4-丁二醇、聚丙二醇和2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷的多缩水甘油醚;多元酚类如间苯二酚,双-(4-羟基苯基)-甲烷(双酚-F),2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷(双酚-A),2,2-双-(4-羟基-3,5-二溴苯基)-丙烷,1,1,2,2-四-(4-羟基苯基)-乙烷,酚类与甲醛在酸性条件下得到的缩合产物,如苯酚线性酚醛清漆和甲酚线性酚醛清漆的多缩水甘油醚,以及用这些醇和酚类,或用多羧酸例如二聚体脂肪酸或者它们的混合物预扩链的多缩水甘油醚;多元羧酸如邻苯二甲酸,对苯二甲酸,四氢邻苯二甲酸和六氢邻苯二甲酸的多缩水甘油酯;胺、酰胺和杂环氮碱的N-缩水甘油基衍生物,如N,N-二缩水甘油基苯胺,N,N-二缩水甘油基甲苯胺,N,N,O-三缩水甘油基-4-氨基苯酚,N,N,N',N'-四缩水甘油基-双-(4-氨基苯基)-甲烷,氰尿酸三缩水甘油酯和异氰尿酸三缩水甘油酯;

-二元或更多元的、带有丙烯酰基、甲基丙烯酰基或丙烯酰胺基的化合物,如三-(2-羟乙基)-异氰尿酸酯-三(甲基)丙烯酸酯,三-(2-羟乙基)-氰尿酸酯-三(甲基)丙烯酸酯,N,N',N''-三-(甲基)丙烯酰基-全氢三嗪;脂族聚醚,聚酯,线性酚醛清漆,酚类,脂族或环脂族醇,二醇类和聚酯二醇的二元或更多元丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,以及上述化合物单烷氧基化和多烷氧基化的衍生物,例如乙二醇-二(甲基)丙烯酸酯,四甘醇-二(甲基)丙烯酸酯,三丙二醇-二(甲基)丙烯酸酯,聚乙二醇-二(甲基)丙烯酸酯,聚丙二醇-二(甲基)丙烯酸酯,1,4-丁二醇-二(甲基)丙烯酸酯,1,6-己二醇-二(甲基)丙烯酸酯,新戊二醇-二(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷-三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇-四(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇-四(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇-五(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇-六(甲基)丙烯酸酯;二元或更多元丙烯酰基或甲基丙烯酰基官能的聚丁二烯,聚异戊二烯或它们的嵌段共聚物;由二元或更多元环氧化物如以上所述的环氧化物与丙烯酸和甲基丙烯酸的加合物;二元或更多元的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯;二元或更多元的丙烯酰胺,如N,N'-亚甲基-双-丙烯酰胺;

-二元或更多元的、带有1-乙炔基羰基或1-丙炔基羰基的化合物;

- 二元或更多元的、带有马来酰亚胺基或柠康酰亚胺基的化合物，如由脂族，环脂族或芳族二胺和多胺和马来酸酐或柠康酸酐形成的双马来酰亚胺和多马来酰亚胺，例如 α ， ω -二聚体脂肪酸-双(马来酰亚胺)，4，4'-二苯基甲烷-双(马来酰亚胺)，1，3-苯二甲撑-双(柠康酰亚胺)；由氨基封端的丁二烯/丙烯腈-共聚物(例如可以名称 Hycar[®] ATBN 由 Noveon 得到)和马来酸酐或柠康酸酐形成的双马来酰亚胺和多马来酰亚胺；由二异氰酸酯和多异氰酸酯与 N-羟乙基马来酰亚胺形成的二元或更多元加合物；由二元或更多元醇和 6-马来酰亚氨基己酸形成的酯；

- 二元或更多元的带有乙烯基和/或异丙烯基的化合物，如 1，3-和 1，4-二乙烯基苯，二乙烯基砷，巴豆酸乙烯酯，二烯丙叉季戊四醇缩醛，1，3-二异丙烯基苯和 1，3，5-三异丙烯基苯，3-(2-乙烯氧基乙氧基)-苯乙烯，二乙烯基二甲基硅烷，三乙烯基甲基硅烷，三乙烯基甲氧基硅烷，二乙烯基四甲基二硅氧烷，1，3-二乙烯基-1，3-二苯基-1，3-二甲基二硅氧烷，1，3-二乙烯基-四乙氧基二硅氧烷，三乙烯基-五甲基三硅氧烷，4-乙烯氧基丁氧基-三乙烯基硅烷，三-(4-乙烯氧基丁氧基)-乙烯基硅烷；二元或更多元的乙烯基醚和异丙烯基醚，如二乙烯基醚，异丙烯基乙烯基醚，三甘醇-二乙烯基醚，丁二醇-二乙烯基醚，己二醇-二乙烯基醚，十八烷二醇-二乙烯基醚，二聚体的脂肪酸二醇-二乙烯基醚和二乙烯基丁缩醛；二羧酸的二乙烯基酯，例如己二酸二乙烯基酯；

- 二元或更多元的带有烯丙基的化合物，如氰尿酸三烯丙基酯，异氰尿酸三烯丙基酯，磷酸三烯丙基酯；醇和二醇类的二元或更多元烯丙基醚以及它们的单烷氧基化和多烷氧基化的衍生物，例如 1，4-双-(烯丙氧基)-丁烷，1，6-双-(烯丙氧基)-己烷，三甘醇-二烯丙基醚，双酚-A-二烯丙基醚，3，3'-二烯丙基-双酚-A-二烯丙基醚，3，3'-二烯丙基-双酚-A，三羟甲基丙烷-二烯丙基醚，甘油-三烯丙基醚，三羟甲基丙烷-三烯丙基醚，季戊四醇-四烯丙基醚；羧酸的二元或更多元的烯丙基酯和酰胺，例如邻苯二甲酸二烯丙基酯，间苯二甲酸二烯丙基酯和对苯二甲酸二烯丙基酯，草酸二烯丙基酯，癸二酸二烯丙基酯，马来酸二烯丙基酯，富马酸二烯丙基酯，衣康酸二烯丙基酯；二元的碳酸烯丙基酯，

如碳酸二烯丙基酯，二甘醇和三甘醇-双-烯丙基碳酸酯；由二异氰酸酯和多异氰酸酯与缩水甘油、烯丙基醇或烯丙基二醇类形成的二元或更多元加合物，例如 1, 6-六亚甲基-双-烯丙基氨基甲酸酯；

- 以及二元或更多元的带有杂官能的，即至少两个不同的上述反应性基团的化合物，如异氰酸 4-烯丙氧基-苯基酯，异氰酸 1-链烯基酯，如异氰酸乙烯基酯，异氰酸丙烯基酯和异氰酸异丙烯基酯，2-异氰酸乙酯基-甲基丙烯酸酯，1, 2-二甲基-3-异氰酸丙酯基-丙烯酸酯，对异氰酸基苯乙烯，间和对异丙烯基- α, α -二甲基苄基异氰酸酯(m-和 p-TMI)，间和对乙烯基- α, α -二甲基苄基异氰酸酯，异丙烯基- α, α, α' ， α' -四甲基-苯二甲撑二异氰酸酯，缩水甘油基烯丙基醚，环氧丙氧基-三乙烯基硅烷，三环氧丙氧基-乙烯基硅烷，N-(三乙烯基甲硅烷基氧基甲基)-马来酰亚胺；由二异氰酸酯和多异氰酸酯与缩水甘油、烯丙醇、烯丙基二醇类、N-羟乙基马来酰亚胺、羟基官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯如丙烯酸 2-羟乙基酯和甲基丙烯酸 2-羟乙基酯所形成的杂官能的加合物；由二异氰酸酯和多异氰酸酯的单碳二亚胺和多碳二亚胺与丙烯酸或甲基丙烯酸所形成的杂官能的加合物；由二元或更多元的环氧化物与丙烯酸或甲基丙烯酸，乙烯基烯丙基醚，乙二醇-乙烯基烯丙基醚，邻苯二甲酸乙烯基烯丙基酯，乙二醇-(2-烯丙基苯基)-乙烯基-醚，(甲基)丙烯酸烯丙基酯，丙烯酸乙烯基酯，(甲基)丙烯酸 2-乙烯氧基乙基酯所形成的杂官能度的加合物。

合适的化合物 D 尤其是二元或更多元的脂族，环脂族，芳脂族和芳族异氰酸酯，如所提及的单体和低聚物型多异氰酸酯，以及多异氰酸酯与多元醇，尤其是聚醚多元醇，聚酯多元醇，聚丙烯酸酯多元醇，聚碳酸酯多元醇，聚烃多元醇和这些多元醇的混合物所形成的具有多于一个异氰酸酯基团的反应产物。

根据化合物 D 的反应性基团和式(I)的醛亚胺的带有活性氢的基团而定，导致产生含醛亚胺的化合物 AV 的加成反应可以以亲核或自由基方式进行。出于简单的原因，术语"加成反应"在本文中也应包括开环取代反应，例如环氧化物与亲核剂进行的反应，因为这样的离核体不作为单独

的分子释放的取代反应的结果比得上加成反应的结果。当醛亚胺的带有活性氢的反应性基团作为亲核剂进攻化合物 D 的亲电的反应性基团时，例如在氨基或羟基进攻异氰酸酯基团的情况下，加成反应以亲核方式进行。作为自由基加成反应的实例，可以提及巯基加成到丙烯酰基上的反应，其中，对于这类加成反应，通常需要生成自由基的引发剂。

式 (I) 的醛亚胺和化合物 D 之间生成含醛亚胺的化合物 AV 的反应在已知条件下进行，比如对于参与相应反应的反应性基团之间的反应通常使用的条件，例如在 20 至 100℃ 下。所述反应在使用溶剂情况下进行，或者优选无溶剂地进行。任选可以同时使用助剂，例如催化剂，引发剂或稳定剂。与异氰酸酯的反应对于氨基醛亚胺而言优选在室温和没有催化剂情况下进行，对于羟基醛亚胺、巯基醛亚胺和脲醛亚胺而言，在 40 至 100℃ 和使用催化剂情况下进行，如对于异氰酸酯和醇之间的氨基甲酸酯化反应使用的那种催化剂，例如有机锡-化合物，铋络合物，叔胺化合物或这些催化剂的组合。

以所述方式得到的含醛亚胺的化合物 AV，如式 (I) 的醛亚胺，是无气味的。它们在合适的条件下，尤其是在排除湿气下，是贮存稳定性的。杂官能的含醛亚胺的化合物 AV，其除了醛亚氨基外还含有额外的可供聚合反应使用的反应性基团，当其此外还避开引发这些反应性基团的反应的因素，例如热或紫外线辐射时，则是贮存稳定性的。

当湿气进入时，含醛亚胺的化合物 AV 的醛亚氨基经过中间体可以形式上水解成氨基，此时释放出相应的，用于制备醛亚胺的醛 A。由于该水解反应是可逆的，并且化学平衡明显在醛亚胺一侧，由此认为，在没有相对于胺而言为反应性的基团情况下，只有一部分醛亚氨基部分或完全水解。在杂官能的含醛亚胺的化合物 AV 的特殊情况下，其含有对胺为反应性的基团，尤其是异氰酸酯基团，相反，水解性的醛亚氨基进一步反应，例如与异氰酸酯基团反应成脲基团。在该情况下，杂官能的含醛亚胺的化合物 AV 发生交联，其即使没有其它物质参与情况下也可以直接导致形成高分子量塑料。对胺为反应性的基团与水解性的醛亚氨基的反应在此不必经过氨基进行。当然，与水解反应的中间体进行反应也是可

能的。例如可考虑，水解性的醛亚氨基以半缩醛胺形式直接与对胺为反应性的基团进行反应。

适合于醛亚氨基水解的催化剂例如有机羧酸，如苯甲酸，水杨酸或 2-硝基苯甲酸，有机羧酸酐，如邻苯二甲酸酐或六氢邻苯二甲酸酐，有机羧酸的甲硅烷基酯，有机磺酸，如甲磺酸，对甲苯磺酸或 4-十二烷基苯磺酸，或者其它有机酸或无机酸，或者上述酸的混合物。

如上所述，上述含醛亚胺的化合物 AV 可以用于制备塑料前体。合适的其中含醛亚胺的化合物 AV 可以作为结构单元，例如作为潜在的固化剂或作为共聚单体的塑料前体是这样的，其含有带有至少一种类型的反应性基团的物质，该物质与醛亚胺自身或在其部分或完全水解后进行反应，该反应自身单独地或与其它反应组合地导致所述塑料前体交联。这样的反应性基团的实例是异氰酸酯基，异硫氰酸酯基，环氧基，环硫化物基和环碳酸酯基。这些反应性基团与醛亚氨基的反应可以通过湿气和/或通过加热引发。尤其合适的反应性基团是异氰酸酯基，异硫氰酸酯基和环氧基。合适的塑料前体还有这样的塑料前体，其除了带有所述反应性基团的物质外，还含有带有可供聚合反应使用的基团，例如吡丙啶基，丙烯酰基，甲基丙烯酰基，1-乙炔基羰基，1-丙炔基羰基，马来酰亚胺基，柠康酰亚胺基，乙烯基，异丙烯基，烯丙基或硅烷醇基，或者能水解成硅烷醇基的基团的其它物质。

尤其合适的塑料前体，其中可以使用含醛亚胺的化合物 AV，是含异氰酸酯的组合物，即这样的塑料前体，其只含有或以显著部分含有异氰酸酯基作为反应性基团，该异氰酸酯基是聚氨酯聚合物和/或多异氰酸酯的组成部分。

含有含醛亚胺的化合物 AV 作为成分的合适的塑料前体可以是单组分或双组分的。

作为单组分塑料前体，尤其合适的是单组分含异氰酸酯的组合物，其含有至少一种含醛亚胺的化合物 AV 和至少一种含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P，其是多异氰酸酯和多元醇形成的反应产物。术语"聚氨酯聚合物"在本文中包括按照二异氰酸酯聚加成法制得的所有聚合物。这还包括

这样的聚合物，其几乎或完全不含氨基甲酸酯基团，如聚醚-聚氨酯，聚酯-聚氨酯，聚醚-聚脲，聚脲，聚酯-聚脲，聚异氰尿酸酯，聚碳二亚胺等。

含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P 通过至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯进行反应制得。该反应可以这样进行，多元醇和多异氰酸酯用常规方法，例如在 50℃ 至 100℃ 的温度下，任选在同时使用合适的催化剂下，进行反应，其中这样计量多异氰酸酯，使得其异氰酸酯基团与多元醇的羟基的比例以化学计量过量存在。这样选择多异氰酸酯的过量，使得在多元醇的所有羟基都反应后所得到的聚氨酯聚合物 P 中，例如游离异氰酸酯基团的含量保持为 0.1 - 15 重量%，尤其是 0.5 - 5 重量%，基于整个聚氨酯聚合物 P 计。任选聚氨酯聚合物 P 可以在同时使用增塑剂下制得，其中所使用的增塑剂不含有对异氰酸酯呈反应性的基团。

作为用于制备这种含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P 的多元醇，例如可以使用以下商业常用的多元醇或它们任意的混合物：

- 聚氧亚烷基多元醇，也称为聚醚多元醇或低聚醚醇，其是环氧乙烷，1, 2-环氧丙烷，1, 2- 或 2, 3-环氧丁烷，四氢呋喃或它们的混合物的聚合产物，可能借助具有两个或更多个活性氢原子的引发剂分子进行聚合，所述引发剂分子例如水，氨或具有多个 OH 或 NH 基团的化合物，例如 1, 2-乙二醇，1, 2-和 1, 3-丙二醇，新戊二醇，二甘醇，三甘醇，异构体二丙二醇和三丙二醇，异构体丁二醇，戊二醇，己二醇，庚二醇，辛二醇，壬二醇，癸二醇，十一烷二醇，1, 3-和 1, 4-环己烷二甲醇，双酚 A，氢化的双酚 A，1, 1, 1-三羟甲基乙烷，1, 1, 1-三羟甲基丙烷，甘油，苯胺，以及上述化合物的混合物。既可以使用具有低不饱和度的聚氧亚烷基多元醇(根据 ASTM D-2849-69 测得，并以毫当量不饱和性/克多元醇 (mEq/g) 计表示)，例如借助所谓双金属氰化物络合物催化剂 (DMC-催化剂) 制得，也可以使用具有较高不饱和度的聚氧亚烷基多元醇，例如借助阴离子催化剂如 NaOH, KOH, CsOH 或碱金属醇盐制得。

特别合适的是聚氧亚烷基二醇或聚氧亚烷基三醇，尤其是聚氧亚丙基二醇或聚氧亚丙基三醇。

特别合适的是不饱和度低于 0.02 mEq/g 和分子量范围为 1000 - 30000 g/mol 的聚氧亚烷基二醇或聚氧亚烷基三醇, 以及分子量为 400 - 8000 g/mol 的聚氧亚丙基二醇和 - 三醇。术语"分子量"在本文中表示重均分子量 M_n 。

同样特别合适的是所谓环氧乙烷封端的("EO-封端的")聚氧亚丙基多元醇。后者是特殊的聚氧亚丙基聚氧亚乙基多元醇, 其例如如下得到, 纯的聚氧亚丙基多元醇, 尤其是聚氧亚丙基二醇和 - 三醇, 在聚丙氧基化反应结束后, 用环氧乙烷进一步烷氧基化, 从而具有伯羟基。

- 苯乙烯-丙烯腈或丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯接枝的聚醚多元醇。

- 聚酯多元醇, 也称为低聚酯醇, 例如由二元至三元醇例如 1, 2-乙二醇, 二甘醇, 1, 2-丙二醇, 二丙二醇, 1, 4-丁二醇, 1, 5-戊二醇, 1, 6-己二醇, 新戊二醇, 甘油, 1, 1, 1-三羟甲基丙烷或上述醇的混合物与有机二羧酸或其酸酐或酯, 例如琥珀酸, 戊二酸, 己二酸, 辛二酸, 癸二酸, 十二烷二羧酸, 马来酸, 富马酸, 邻苯二甲酸, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸和六氢邻苯二甲酸或上述酸的混合物制得, 以及由内酯例如 ϵ -己内酯制得的聚酯多元醇。

- 聚碳酸酯多元醇, 如通过例如上述(用于构成聚酯多元醇的)醇与碳酸二烷基酯, 碳酸二芳基酯或光气反应可得到的那些。

- 聚丙烯酸酯 - 和聚甲基丙烯酸酯多元醇。

- 聚炔多元醇, 也称为低聚炔醇, 例如多羟基官能的乙烯-丙烯-, 乙烯-丁烯-或乙烯-丙烯-二烯共聚物, 例如由 Kraton Polymers 公司生产的那些, 或者由二烯如 1, 3-丁二烯或二烯混合物和乙烯基单体如苯乙烯、丙烯腈或异丁烯形成的多羟基官能的共聚物, 或者多羟基官能的聚丁二烯多元醇, 例如通过 1, 3-丁二烯和烯丙醇共聚而制得的那些。

- 多羟基官能的丙烯腈/聚丁二烯共聚物, 例如可以由环氧化物或氨基醇和羧基封端的丙烯腈/聚丁二烯共聚物(可以名称 Hycar[®] CTBN 由 Hanse Chemie 购得)制得的那些。

这些提到的多元醇的平均分子量为 250 - 30000 g/mol, 尤其是 1000 - 30000 g/mol, 和平均 OH-官能度范围为 1.6 至 3。

除了这些提到的多元醇外，在制备聚氨酯聚合物 P 时，还可以同时使用少量低分子量的二元或更多元醇，例如 1, 2-乙二醇，1, 2-和 1, 3-丙二醇，新戊二醇，二甘醇，三甘醇，异构体二丙二醇和三丙二醇，异构体丁二醇，戊二醇，己二醇，庚二醇，辛二醇，壬二醇，癸二醇，十一烷二醇，1, 3-和 1, 4-环己烷二甲醇，氢化的双酚 A，二聚体脂肪醇，1, 1, 1-三羟甲基乙烷，1, 1, 1-三羟甲基丙烷，甘油，季戊四醇，糖醇，如木糖醇，山梨糖醇或甘露糖醇，糖如蔗糖，其它更多元醇类，上述二元和更多元醇的低分子量的烷氧基化产物，以及上述醇的混合物。

作为用于制备这种含异氰酸酯的聚氨酯聚合物的多异氰酸酯，使用单体或低聚物型的二元或更多元的异氰酸酯，如提及的适合作为化合物 D 的那些。合适的多异氰酸酯尤其是 MDI，HDI，TDI 和 IPDI。

单组分的塑料前体含有至少一种含醛亚胺的化合物 AV，尤其是在以上已经详细描述的首选实施方式中。含醛亚胺的化合物 AV 在此可以分别制备，并以其原样引入塑料前体中。但它们也可以原位制备，即在制备塑料前体的过程中制得，这通过如下方式进行：使合适量的至少一种式 (I) 的醛亚胺和至少一种化合物 D 原位（即在塑料前体的其它成分存在下）反应成含醛亚胺的化合物 AV。为了制备所述的单组分的含异氰酸酯的组合物，尤其可以这样进行，使合适量的至少一种式 (I) 的醛亚胺和至少一种化合物 D 原位反应，其中化合物 D 优选是含异氰酸酯的聚氨酯聚合物，如以上作为聚氨酯聚合物 P 详细描述的那种。

通常，含醛亚胺的化合物 AV 的存在量为 0.1 至 30 重量%，优选 0.5 至 20 重量%，尤其是 1 至 10 重量%，基于单组分塑料前体，尤其是单组分的含异氰酸酯的组合物计。

对于含醛亚胺的化合物 AV 是由含异氰酸酯的聚氨酯聚合物和式 (I) 的醛亚胺形成的含有游离异氰酸酯基的反应产物的情形而言，含醛亚胺的化合物 AV 在单组分塑料前体中的含量也可以直至接近 100 重量%，因为这种组合物在湿气影响下发生交联。

有利的是，单组分的含异氰酸酯的组合物除了含醛亚胺的化合物 AV 和聚氨酯聚合物 P 外，含有至少一种催化剂 KAT-1。合适的催化剂 KAT-1

是这样的化合物，其与异氰酸酯基团一起是贮存稳定性的，并且其加速导致组合物固化的异氰酸酯基团的反应，尤其是与醛亚氨基以及与湿气的那种反应。作为合适的催化剂 KAT-1，应提到酸，例如有机羧酸，如苯甲酸，水杨酸或 2-硝基苯甲酸，有机羧酸酐，如邻苯二甲酸酐或六氢邻苯二甲酸酐，有机羧酸的甲硅烷基酯，有机磺酸，如甲磺酸，对甲苯磺酸或 4-十二烷基苯磺酸，或者其它有机或无机酸；金属化合物，例如锡化合物，例如二羧酸二烷基锡(II)，如二乙酸二丁基锡，双-(2-乙基己酸)二丁基锡，二月桂酸二丁基锡，二棕榈酸二丁基锡，二硬脂酸二丁基锡，二油酸二丁基锡，二亚油酸二丁基锡，二亚麻酸二丁基锡，二乙酰丙酮二丁基锡，马来酸二丁基锡，双-(辛基马来酸酯)二丁基锡，邻苯二甲酸二丁基锡，二月桂酸二甲基锡，二乙酸二辛基锡或二月桂酸二辛基锡，硫醇化二烷基锡，如双-(2-乙基己基巯基乙酸酯)二丁基锡或双-(2-乙基己基巯基乙酸酯)二辛基锡，二丁基二氯化锡，一丁基三氯化锡，烷基锡硫代酯，二丁基氧化锡，二辛基氧化锡，羧酸锡(II)盐，如辛酸锡(II)，2-乙基己酸锡(II)，月桂酸锡(II)，油酸锡(II)或环烷酸锡(II)，锡氧烷(Stannoxane)，如月桂基锡氧烷，铋化合物，如辛酸铋(III)，新癸酸铋(III)或 8-羟基喹啉铋(III)；弱碱性叔胺化合物，例如 2, 2'-二吗啉代二乙基醚和其它吗啉醚衍生物；以及所述化合物的组合，尤其是酸和金属化合物的组合或者金属化合物和含氨基的化合物的组合。

所述单组分的塑料前体任选含有其它成分，如根据现有技术通常使用的那些。尤其是单组分的含异氰酸酯的组合物任选含有一种或多种以下助剂和添加剂：

- 增塑剂，例如有机羧酸或其酸酐的酯，邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二异癸酯，己二酸酯，例如己二酸二辛酯，癸二酸酯，多元醇，例如聚氧亚烷基多元醇或聚酯多元醇，有机磷酸酯和磺酸酯或聚丁烯；

- 溶剂，例如酮，如丙酮，甲基乙基酮，二异丁基酮，丙酮基丙酮，异亚丙基丙酮，以及环酮，如甲基环己酮和环己酮；酯，如乙酸乙酯，

乙酸丙酯或乙酸丁酯，甲酸酯，丙酸酯或丙二酸酯；醚，如酮醚，酯醚，和二烷基醚，如二异丙基醚，二乙基醚，二丁基醚，二甘醇二乙基醚以及乙二醇二乙基醚；脂族和芳族烃，如甲苯，二甲苯，庚烷，辛烷以及不同的石油级分，如石脑油，石油溶剂，石油醚或汽油；卤化烃，如二氯甲烷；以及 N-烷基化的内酰胺，例如 N-甲基吡咯烷酮，N-环己基吡咯烷酮或 N-十二烷基吡咯烷酮；

- 无机和有机填料，例如研磨或沉淀的碳酸钙，其任选用硬脂酸酯涂覆，尤其是细分的经涂覆的碳酸钙，炭黑，高岭土，铝氧化物，二氧化硅 (Kieselsäuren)，PVC 粉末或空心球；纤维，例如聚乙烯制的纤维；颜料；

- 其它在聚氨酯化学中常用的催化剂；

- 反应性稀释剂和交联剂，例如多异氰酸酯，如 MDI，PMDI，TDI，HDI，1, 12-十二亚甲基二异氰酸酯，环己烷-1, 3-或 1, 4-二异氰酸酯，IPDI，全氢-2, 4'-和-4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，1, 3-和 1, 4-四甲基苯二甲撑二异氰酸酯，这些多异氰酸酯的低聚物和聚合物，尤其是所述多异氰酸酯的异氰尿酸酯，碳二亚胺，脲酮亚胺，缩二脲，脲基甲酸酯和亚氨基噁二嗪二酮，多异氰酸酯与短链多元醇的加合物，以及己二酸二酰肼和其它二酰肼；

- 潜在的多胺，例如聚醛亚胺，聚酮亚胺，聚烯胺，聚噁唑烷，吸附在沸石上或微囊包封的多胺以及胺-金属络合物，优选由伯脂族多胺与醛，尤其是醛 A，例如 2, 2-二甲基-3-酰氧基丙醛，尤其是 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛反应形成的聚醛亚胺，以及亚甲基二苯胺 (MDA) 和氯化钠之间的络合物 (可作为在邻苯二甲酸二乙基己酯或邻苯二甲酸二异癸酯中的分散体形式，以商品名 Caytur[®] 21 由 Crompton Chemical 得到)；

- 干燥剂，例如对甲苯磺酰基异氰酸酯和其它反应性异氰酸酯，原甲酸酯，氧化钙；乙烯基三甲氧基硅烷或其它快速水解性的硅烷，例如有机烷氧基硅烷，其在硅烷基团的 α -位具有官能团，或者分子筛；

- 流变改性剂，例如增稠剂，例如脲化合物，聚酰胺蜡，膨润土或

热解法二氧化硅;

- 粘附促进剂, 尤其是硅烷, 例如环氧基硅烷, 乙烯基硅烷, (甲基)丙烯酰基硅烷, 异氰酸基硅烷, 氨基甲酸基硅烷, S-(烷基羰基)-巯基硅烷和醛亚氨基硅烷, 以及这些硅烷的低聚物形式;

- 抵抗热、光线和紫外线辐射的稳定剂; 阻燃性物质;
 - 表面活性物质, 例如润湿剂, 流平剂, 脱气剂或消泡剂;
 - 杀生物剂, 例如杀藻剂, 杀真菌剂或真菌生长抑制物质;
- 以及其它通常用于单组分的含异氰酸酯的组合物中的物质。

单组分的塑料前体, 尤其是单组分的含异氰酸酯的组合物, 在不存在引发塑料前体中存在的反应性基团发生交联反应的因素, 尤其是湿气, 热或紫外线辐射情况下, 具有良好的贮存稳定性。尤其是单组分的含异氰酸酯的组合物在不存在湿气情况下, 例如在隔绝湿气 (klimadicht) 的包装或装置, 例如在桶、袋或药筒中, 具有良好的贮存稳定性。与塑料前体有关的术语"贮存稳定性的"和"贮存稳定性"在本文中表示以下事实, 塑料前体的粘度在合适的贮存情况下, 在所观察的时间跨度内不升高或者升高至使得塑料前体保持以预定的方式仍可使用。

在湿气的影晌下, 例如当与潮湿的空气接触时或者在混入水后, 或者当强烈加热时, 或者在紫外线辐射的影响下, 或者在这些因素组合的影响下, 塑料前体快速固化成高分子量塑料。尤其是含异氰酸酯的组合物在湿气的影晌下快速而完全地固化成很大程度上无粘性的聚氨酯塑料。固化没有气泡形成地进行, 因为异氰酸酯基团部分或完全地与水解性的醛亚氨基基团反应, 其中, 只有少量或根本没有 CO₂ 形成。通过存在用于醛亚氨基水解的催化剂, 例如已经提及的有机羧酸或磺酸, 额外加速固化, 在此没有出现气泡形成。固化所需的湿气可以来自空气 (空气湿气), 其中, 塑料前体通过湿气从外向内扩散而固化。不过, 塑料前体也可以与含有水的组分接触, 例如通过涂抹, 例如采用平整工具 (Abglättmittel), 通过喷淋或者通过浸渍法, 或者可以向塑料前体中添加含有水的组分, 例如以含水糊状物形式, 例如通过静态混合器与塑料前体均相或非均相地混合。

如上所述,含有所述的含醛亚胺的化合物 AV 作为成分的合适的塑料前体也可以是双组分的。合适的双组分的塑料前体由两种组分 K1 和 K2 组成,其中组分 K1 或 K2 中的至少一种含有至少一种含醛亚胺的化合物 AV,在此,两种组分 K1 和 K2 的混合物导致高分子量塑料。

尤其合适的双组分塑料前体是双组分的含异氰酸酯的组合物,其中,组分 K1 包含至少一种多异氰酸酯和/或至少一种含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P,并且组分 K2 包含至少一种多元醇和/或至少一种多胺,并且组分 K1 或 K2 中的至少一种含有至少一种含醛亚胺的化合物 AV。

合适的组分 K1 的多异氰酸酯是为制备含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P 而提及的多异氰酸酯。尤其合适的是 PMDI ("聚合物型 MDI"),例如以商品名如 Desmodur[®] VL, Desmodur[®] VL 50, Desmodur[®] VL R 10, Desmodur[®] VL R 20, Desmodur[®] VKS 20 F (都来自 Bayer), Isonate[®] M 309, Voranate[®] M 229, Voranate M[®] 580 (都来自 Dow)或 Lupranat[®] M 10 R (来自 BASF)已知,以及在室温下为液体形式的 MDI (所谓"改性 MDI"),其是 MDI 与 MDI-衍生物,例如 MDI-碳二亚胺或 MDI-脲酮亚胺的混合物,例如以商品名如 Desmodur[®] CD, Desmodur[®] PF, Desmodur[®] PC (都来自 Bayer)已知。

尤其合适的组分 K1 的含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P 是使用 MDI, HDI, TDI 或 IPDI 制得的那些。

合适的组分 K2 的多元醇是那些已经作为适合于制备含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P 而提及的同样的多元醇。尤其合适的是高官能度的多元醇,例如三醇,四醇和更高官能度的多元醇;含胺或用胺(例如乙二胺)引发的聚醚多元醇;分子量为 300 至 2000 的短链聚醚多元醇;疏水性多元醇,尤其是脂肪多元醇,例如蓖麻油或以商品名 Sovermol[®]由 Cognis 公开的多元醇;同样还有二醇-扩链剂,如 1, 4-丁二醇, 1, 6-己二醇, 乙二醇, 二甘醇, 丙二醇, 二丙二醇, 1, 4-双-(羟乙基)-氢醌, 1, 4-环己二醇或 N, N'-双-(羟乙基)-哌嗪。

合适的组分 K2 的多胺一方面是伯脂族多胺,如作为胺 C 描述的那些;另一方面是聚氨基酰胺;仲脂族多胺,例如 N, N'-二丁基-乙二胺; N, N'-二-叔丁基-乙二胺, N, N'-二乙基-1, 6-己二胺, 1-(1-甲基乙基-

氨基)-3-(1-甲基乙基-氨基甲基)-3, 5, 5-三甲基环己烷(Huntsman 的 Jefflink® 754), N4-环己基-2-甲基-N2-(2-甲基丙基)-2, 4-戊二胺, N, N'-二烷基-1, 3-苯二甲撑二胺, 双-(4-(N-烷基氨基)-环己基)-甲烷, N-烷基化的聚醚胺, 由示例性提及的伯脂族多胺迈克尔型加成到迈克尔受体如马来酸二酯, 富马酸二酯, 柠康酸二酯, 丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 肉桂酸酯, 衣康酸二酯, 乙烯基膦酸二酯, 乙烯基磺酸芳基酯, 乙烯基砷, 乙烯基腈, 1-硝基乙烯或克内文纳格尔缩合产物例如由丙二酸二酯和醛如甲醛、乙醛或苯甲醛形成的那些上而形成的产物; 具有伯氨基和仲氨基的脂族多胺, 例如 N-丁基-1, 6-己二胺; 以及伯和/或仲芳族多胺, 例如间和对苯二胺, 4, 4'-二氨基二苯基甲烷(MDA), 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA), 3, 5-二甲基硫-2, 4-和-2, 6-甲苯二胺的混合物(克作为 Ethacure® 300 由 Albemarle 得到), 3, 5-二乙基-2, 4-和-2, 6-甲苯二胺(DETDA)的混合物, 3, 3', 5, 5'-四乙基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷(M-DEA), 3, 3', 5, 5'-四乙基-2, 2'-二氯-4, 4'-二氨基二苯基甲烷(M-CDEA), 3, 3'-二异丙基-5, 5'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷(M-MIPA), 3, 3', 5, 5'-四异丙基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷(M-DIPA), 4, 4'-二氨基二苯基砷(DDS), 4-氨基-N-(4-氨基苯基)-苯磺酰胺, 5, 5'-亚甲基二邻氨基苯甲酸, (5, 5'-亚甲基二邻氨基苯甲酸)二甲酯, 1, 3-亚丙基-双-(4-氨基苯甲酸酯), 1, 4-亚丁基-双-(4-氨基苯甲酸酯), 聚四氢呋喃-双-(4-氨基苯甲酸酯)(可作为 Versalink® 由 Air Products 得到), 1, 2-双-(2-氨基苯基硫代)-乙烷, N, N'-二烷基-对苯二胺, N, N'-二烷基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷, (4-氯-3, 5-二氨基苯甲酸) 2-甲基丙酯和(4-氯-3, 5-二氨基苯甲酸)叔丁酯。

多胺还可以以衍生物形式使用, 其中所有或一部分氨基被封闭, 并且在其通过水解和/或加热被活化后才会与异氰酸酯反应。这种带有被封闭的氨基的多胺衍生物的实例是多官能的醛亚胺, 酮亚胺, 烯胺, 噁唑烷, 缩醛胺, 碳酸铵, 胺-碳酸盐(氨基甲酸酯)或胺-金属络合物。同样可以使用吸附在沸石上的或微囊包封的多胺。

所述双组分的含异氰酸酯的组合物含有至少一种含醛亚胺的化合物AV，尤其是在以上已经详细描述的首选实施方式中。

通常，含醛亚胺的化合物AV的存在量为0.1至50重量%，优选0.5至30重量%，尤其是1至20重量%，基于该双组分的含异氰酸酯的组合物计。

有利的是，双组分的含异氰酸酯的组合物含有至少一种催化剂KAT-2。合适的催化剂KAT-2是加速该组合物固化的化合物。作为合适的催化剂KAT-2，一方面应提及已经提到的催化剂KAT-1，以及其它催化剂，例如锌、锰、铁、铬、钴、铜、镍、钼、铅、镉、汞、铋、钒、钛、锆或钾的化合物，如乙酸锌(II)，2-乙基己酸锌(II)，月桂酸锌(II)，油酸锌(II)，环烷酸锌(II)，乙酰丙酮锌(II)，水杨酸锌(II)，2-乙基己酸锰(II)，2-乙基己酸铁(III)，乙酰丙酮铁(III)，2-乙基己酸铬(III)，环烷酸钴(II)，2-乙基己酸钴(II)，2-乙基己酸铜(II)，环烷酸镍(II)，苯基新癸酸汞，乙酸铅(II)，2-乙基己酸铅(II)，新癸酸铅(II)，乙酰丙酮铅(II)，乳酸铝，油酸铝，乙酰丙酮铝(III)，二异丙氧基-双-(乙基乙酰乙酸酯)钛，二丁氧基-双-(乙基乙酰乙酸酯)钛，二丁氧基-双-(乙酰丙酮)钛，乙酸钾，辛酸钾；叔胺化合物，如三乙胺，三丁胺，N-乙基-二异丙胺，N，N，N'，N'-四甲基-乙二胺，五甲基-二亚乙基三胺和它们的高级同系物，N，N，N'，N'-四甲基-丙二胺，五甲基-二亚丙基三胺和它们的高级同系物，N，N，N'，N'-四甲基-1，3-丁二胺，N，N，N'，N'-四甲基-1，6-己二胺，双-(二甲基氨基)-甲烷，N，N-二甲基苄基胺，N，N-二甲基环己基胺，N-甲基-二环己基胺，N，N-二甲基-十六烷基胺，己二酸双-(N，N-二乙基氨基乙基)酯，N，N-二甲基-2-苯基乙基胺，三-(3-二甲基氨基丙基)-胺，1，4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷，1，8-二氮杂二环[5.4.0]-十一碳-7-烯(DBU)，N-甲基吗啉，N-乙基吗啉，N-椰油基吗啉，N，N'-二甲基哌嗪，N-甲基-N'-二甲基氨基乙基-哌嗪，双-(二甲基氨基乙基)-哌嗪，1，3，5-三-(二甲基氨基丙基)-六氢三嗪或双-(2-二甲基氨基-乙基)-醚；氮芳族化合物，如4-二甲基氨基-吡啶，N-甲基咪唑，N-乙基咪唑或1，2-二甲基咪唑；脒和胍，如1，1，3，3-四甲

基胍；含有活性氢原子的叔胺化合物，如三乙醇胺，三异丙醇胺，N-甲基二乙醇胺，N，N-二甲基乙醇胺，3-(二甲基氨基)-丙基-二异丙醇胺，双-(3-(二甲基氨基)-丙基)-异丙醇胺，双-(3-二甲基氨基丙基)胺，3-(二甲基氨基)-丙基-脲，曼尼希 (Mannich) 碱，如 2, 4, 6-三-(二甲基氨基甲基)-苯酚或 2, 4, 6-三-(3-(二甲基氨基)-丙基氨基甲基)-苯酚，N-羟基丙基咪唑，N-(3-氨基丙基)-咪唑，以及这些化合物的烷氧基化和聚烷氧基化的产物，例如二甲基氨基乙氧基乙醇；有机铵化合物，如苄基三甲基氢氧化铵或烷氧基化的叔胺；所谓"延迟作用"-催化剂，其是已知的金属或胺催化剂的改性，如由叔胺和羧酸或酚类，例如由 1, 4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷或 DBU 和甲酸或乙酸形成的反应产物；以及所述化合物的组合，尤其是含金属和含氨基的化合物的组合。

除了含醛亚胺的化合物 AV，多异氰酸酯或含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P，多元醇和/或多胺以及任选存在的催化剂 KAT-2 外，所述双组分的含异氰酸酯的组合物还可以含有其它成分，其中可以使用已经为上述单组分的组合物提到的同样的增塑剂，溶剂，填料，催化剂，反应性稀释剂和交联剂，潜在的多胺，干燥剂，流变改性剂，粘附促进剂，稳定剂，表面活性物质和杀生物剂，以及其它通常用于双组分的聚氨酯组合物中的物质。以本领域技术人员已知用于双组分的聚氨酯组合物的方式将这些额外的成分分配到组分 K1 和 K2 上。

组分 K1 和 K2 若彼此分开保存，则分别是贮存稳定性的。尤其是组分 K1 必须在排除湿气情况下制备和贮存。

两种组分 K1 和 K2 在应用之前很短时间内才以合适的方式彼此混合，此时必须注意的是，在混合过程中使尽可能少的空气到达混合的组合物中，并且保持合适的混合比例。一旦两种组分彼此接触，则其中含有的反应性成分开始彼此反应，从而导致混合的双组分组合物固化。尤其是组分 K1 的异氰酸酯基团与组分 K1 或 K2 部分或完全水解的醛亚氨基以及与组分 K2 的羟基和/或胺基反应。混合的双组分组合物的固化可以在室温下进行；任选还可以通过供热而加速，尤其是当该组合物含有缓慢反应的多元醇或多异氰酸酯时，或者当其含有热潜在的多胺，如胺-金属络

合物或微囊包封的多胺时，它们超过活化温度，例如 80-200℃，才与异氰酸酯基团反应。

通常这样选择组分 K1 和 K2 之间的混合比例，使得相对于与异氰酸酯基团反应的基团，如醛亚氨基、羟基和氨基，存在一定程度过量的异氰酸酯基团。通常这样选择混合比例，使得比例 $([OH] + [NH]) / [NCO]$ 的值为 0.5 至 0.95。从而确保，混合的双组分组合物固化成一种聚合物材料，其中过量的异氰酸酯基团或者与来自组分 K2 的湿气或者与来自空气的湿气反应。同样必须注意，组分 K1 和 K2 的混合与向基材表面上的施加之间不耗用太多时间，因为在施加之前太强烈的预反应使得在底材上形成良好的粘合作用变得困难。

在另一优选的应用方式中，式(I)的醛亚胺直接（即没有反应成加成产物）用作塑料前体的成分，例如作为潜在的固化剂或作为共聚单体，尤其是用于双组分的含异氰酸酯的组合物中。令人惊讶地表明，尤其是那些带有多于一个的仲氨基的式(I)醛亚胺，在含异氰酸酯的组合物中，可以同时承担潜在的固化剂、干燥剂和触变剂的功能。尤其合适的双组分的含异氰酸酯的组合物含有至少一种式(I)的醛亚胺，其由包含至少一种多异氰酸酯和/或至少一种含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P 的组分 L1，和包含至少一种式(I)的醛亚胺以及至少一种多元醇和/或至少一种多胺的组分 L2 所组成。组分 L1 在此相应于上述的组分 K1，除了其不必含有含醛亚胺的化合物 AV；同样，组分 L2 也相应于上述的组分 K2。因此，适合作为多异氰酸酯，含异氰酸酯的聚氨酯聚合物 P，多元醇和多胺的物质相应于如对由组分 K1 和 K2 组成的双组分的含异氰酸酯的组合物所描述的那些。此外，该组合物任选含有其它成分，其中可以使用与对由组分 K1 和 K2 组成的双组分的含异氰酸酯的组合物所提到的相同的增塑剂，溶剂，填料，催化剂，反应性稀释剂和交联剂，潜在的多胺，干燥剂，流变改性剂，粘附促进剂，稳定剂，表面活性物质和杀生物剂。对这种双组分的含异氰酸酯的组合物而言优选的式(I)醛亚胺是每个分子具有多于一个活性氢的那些。通常，式(I)醛亚胺的存在量为 0.1 至 50 重量%，优选 0.5 至 30 重量%，尤其是 1 至 20 重量%，基于双组分的含异

氰酸酯的组合物计。

由于式(I)醛亚胺,其反应产物如上述含醛亚胺的化合物AV,还有在该物质水解时释放的醛A的无气味性,所述的塑料前体没有气味形成地固化。因此,它们还可以用于以无气味性为前提的应用中,例如用于交通工具或建筑物内部中的粘合物,密封物,涂层或覆盖层。这样的应用例如是工业制造或修理中或在地下建筑或地上建筑或运输工具或建筑物的内部装修中的粘合剂,密封剂,涂料或地板覆盖物。特别应提及作为弹性粘合剂在制造水上或陆上交通工具,尤其是汽车,船舶,公共汽车,载重汽车或火车中的应用,以及作为弹性密封剂在制造运输工具或建筑物中的应用。

具体实施方式

实施例

测量方法的描述

在 Perkin-Elmer 的 FT-IR 仪器 1600 上测量红外光谱(采用 ZnSe 晶体的水平 ATR-测量单元);样品未稀释地被作为膜形式涂布。吸收谱带以波数(cm^{-1})计给出(测量窗: $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$)。

在 Bruker DPX-300 型的光谱仪上在 300.13 MHz 下测量 ^1H -NMR 光谱;化学位移 δ 相对于四甲基硅烷(TMS)以 ppm 计表示,耦合常数 J 以 Hz 计表示。给出耦合模型(muster)(t, m),尽管只是假耦合模型。

在恒温化的锥板粘度计 Physica UM (锥直径 20 mm, 锥角 1° , 锥尖-板距离 0.05 mm, 剪切速度 10 至 1000 s^{-1})上测量粘度。

所制得化合物中醛亚氨基和游离氨基的总含量("胺含量")通过滴定法测定(用在冰乙酸中 0.1 N HClO_4 , 与晶体紫对照),并且总以 $\text{mmol NH}_2/\text{g}$ 计表示(即使不仅涉及伯氨基)。

含有游离氢的式(I)的醛亚胺

实施例 1 (醛亚胺 AL 1)

在圆底烧瓶中,在氮气气氛下初始装入 40.64 g (0.143 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下,从滴液漏斗中,在 5 分

钟内加入 11.68 g (0.133 摩尔) N-甲基-1, 3-丙二胺, 此时反应混合物的温度升高到 38℃。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。得到 49.8 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 5.20 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3329(N-H), 2954sh, 2922, 2852, 789, 1736(C=O), 1668(C=N), 1466, 1419sh, 1392, 1374, 1348, 1300, 1249, 1234, 1160, 1112, 1069, 1058, 1021, 996, 938, 886, 876, 820, 722.
¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.53 (s, 1 H, CH=N), 4.01 (s, 2 H, CH₂O), 3.44 (t, 2 H, CH=NCH₂CH₂), 2.58 (t, 2 H, NHCH₂), 2.42 (s, 3 H, CH₃NH), 2.30 (t, 2 H, CH₂CO), 1.76 (t, 2 H, CH=NCH₂CH₂), 1.61 (m, 3 H, CH₂CH₂CO 和 CH₃NHCH₂), 1.27 (m, 16 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1.10 (s, 6 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0.89 (t, 3 H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

实施例 2 (醛亚胺 AL2)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 30.13 g (0.106 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 15.00 g (0.096 摩尔) N-环己基-1, 3-丙二胺, 此时反应混合物的温度升高到 36℃。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。得到 43.2 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 4.39 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3308 (N-H), 2921, 2851, 2659, 1737 (C=O), 1668 (C=N), 1465, 1449, 1418sh, 1393, 1366, 1346, 1301, 1248, 1158, 1111, 1068, 1020, 1002, 938, 888, 845, 797, 721.
¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.53 (s, 1 H, CH=N), 4.01 (s, 2 H, CH₂O), 3.43 (t, 2 H, CH=NCH₂CH₂), 2.65 (t, 2 H, NHCH₂), 2.40 (s, 1 H, Cy-C¹HNH), 2.29 (t, 2 H, CH₂CO), 1.86 (m, 2 H, 2 Cy-H), 1.72 (m, 4 H, 2 Cy-H 和 CH=NCH₂CH₂), 1.60 (m, 3 H, CH₂CH₂CO 和 CH₃NHCH₂), 1.26 (m, 22 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO 和 6 Cy-H), 1.09 (s, 6 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0.88 (t, 3 H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

实施例 3 (醛亚胺 AL3)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 69.31 g (0.244 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 14.72 g (0.112 摩尔) 二亚丙基三胺, 此时反应混合物的温度升高到 36℃。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。得到 79.7 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 4.17 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3308(N-H), 2952sh, 2921, 2851, 1737(C=O), 1667(C=N), 1466, 1418sh, 1393, 1373, 1348, 1301, 1248, 1234, 1159, 1111, 1070, 1019, 1001, 936, 875, 722.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K): δ 7.53 (s, 2 H, CH=N), 4.01 (s, 4 H, CH_2O), 3.42 (t, 4 H, $\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.61 (t, 4 H, NHCH_2), 2.29 (t, 4 H, CH_2CO), 1.73 (m, 4 H, $\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.59 (m, 5 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 和 CH_2NHCH_2), 1.25 (m, 32 H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.09 (s, 12 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{O}$), 0.87 (t, 6 H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}$).

实施例 4 (醛亚胺 AL 4)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 34.15 g (0.120 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 12.02 g (0.056 摩尔) 双-六甲撑三胺(BHMT-HP; Invista), 此时反应混合物的温度升高到 35℃。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。得到 43.6 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 3.68 mmol NH_2/g 。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 2922, 2851, 1737 (C=O), 1668 (C=N), 1465, 1417, 1393, 1373, 1340, 1248, 1234, 1159, 1111, 1020, 1003, 933, 870, 722.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K): δ 7.52 (s, 2 H, CH=N), 4.02 (s, 4 H, CH_2O), 3.36 (t, 4 H, $\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.59 (t, 4 H, NHCH_2), 2.29 (t, 4 H, CH_2CO), 1.76-1.51 (m, 13 H, $\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2$, NHCH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 和 CH_2NHCH_2), 1.27 (m, 40 H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 和 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.10 (s, 12 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{O}$), 0.88 (t, 6 H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}$).

实施例 5 (醛亚胺 AL5)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 30.28 g (0.106 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 5.00 g (0.049 摩尔) 二亚乙基三胺。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。得到 33.1 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 4.07 mmol NH_2/g 。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3348 (N-H), 2952, 2921, 2852, 1735 (C=O), 1668 (C=N), 1632, 1465, 1417, 1393, 1373, 1345, 1248, 1232, 1158, 1110, 1056, 1022, 1005, 986, 931, 903, 875, 820, 721.

实施例 6 (醛亚胺 AL6)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 20.97 g (0.074 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分

钟内加入 10.00 g (0.067 摩尔) 三甘醇-单胺(Jeffamine® XTA-250; Huntsman), 此时反应混合物的温度升高到 33℃。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。得到 29.5 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 2.21 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3444br (O-H), 2952sh, 2921, 2852, 1736 (C=O), 1668 (C=N), 1466, 1418, 1394, 1374, 1366, 1350, 1301sh, 1248, 1145sh, 1116, 1067, 1023sh, 998sh, 932, 890, 829, 722.
¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.59 (s, 1 H, CH=N), 4.03 (s, 2 H, CH₂O), 3.79–3.59 (m, 12 H, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3.47 (s, 1 H, HOCH₂), 2.31 (t, 2 H, CH₂CO), 1.61 (m, 2 H, CH₂CH₂CO), 1.27 (m, 16 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1.11 (s, 6 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0.87 (t, 3 H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

实施例 7 (醛亚胺 AL7)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 34.48 g (0.121 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 15 分钟内加入 20.00 g (0.117 摩尔) 异佛尔酮二胺(Vestamin® IPD, Degussa)。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。向这样得到的澄清, 无色的油中在室温下加入 25.25 g (0.121 摩尔) 丙烯酸异冰片酯 (SR-506, Sartomer)。让其在室温下搅拌 30 分钟, 然后将该混合物加热到 85℃, 并在该温度下将其保持 24 小时。之后将挥发性成分在高度真空中除去(100℃)。得到 72.0 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 3.09 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3322 (N-H), 2950, 2923, 2871, 2852, 1732 (C=O), 1668 (C=N), 1457, 1418sh, 1388sh, 1377, 1364, 1310, 1294, 1248, 1196, 1165, 1110, 1053, 1015, 987, 969, 942, 931sh, 914, 893, 863, 840, 796, 722.

实施例 8 (醛亚胺 AL8) (对比)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 48.18 g (0.243 摩尔) 3-苯氧基苯甲醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 20.00 g (0.227 摩尔) N-甲基-1, 3-丙二胺, 此时反应混合物的温度升高到 40℃。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。得到 63.7 g 淡黄色, 在室温下稀液状的, 澄清和有强烈气味的液体, 其胺含量为 7.08 mmol NH₂/g。该产物多数以环状(四氢嘧啶-)形式存在。

IR: 3270 (N-H), 3060, 3036, 2978, 2940, 2837, 2773, 2692, 1935, 1865, 1778, 1702, 1645, 1582, 1483, 1456, 1442, 1418, 1370, 1353, 1308, 1236, 1210, 1188, 1163, 1128, 1108, 1072, 1053, 1023, 990, 964, 937, 917, 900, 889, 877, 839, 775, 748, 690.
¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.42–7.28 (m, 5 Ar-H), 7.16–7.01 (m, 4 Ar-H), 3.74 (s, 1 H, Ar-CH(NH)N), 3.14 (m, 2 H, HNCH^{eq}H^{ax} 和 CH₃NCH^{eq}H^{ax}), 2.78 (m, 1 H, HNCH^{eq}H^{ax}), 2.35 (m, 1 H, CH₃NCH^{eq}H^{ax}), 2.06 (s, 3 H, CH₃N), 1.90 (m, 1 H, CH₃NCH₂CH^{eq}H^{ax}), 1.58 (m, 2 H, CH₃NCH₂CH^{eq}H^{ax} 和 HNCH₂).

实施例 9 (醛亚胺 AL9)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 39.21 g (0.138 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 10 分钟内加入 10.00 g (0.135 摩尔) 1, 3-二氨基丙烷, 此时反应混合物的温度升高到 44℃。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 70℃)。向这样得到的澄清无色油中在 70℃下加入 24.20 g (0.141 摩尔) 马来酸二乙酯, 让其搅拌一小时, 温度升高到 100℃, 让其再搅拌三小时。之后将挥发性成分在高度真空中除去(70℃)。得到 68.0 g 淡黄色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 3.54 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3325 (N-H), 2953sh, 2923, 2852, 1732 (C=O), 1668 (C=N), 1466, 1418, 1392, 1368, 1345, 1296, 1256, 1225, 1173sh, 1154, 1112, 1029, 982, 933, 858, 774, 722.

实施例 10 (醛亚胺 AL 10)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 34.48 g (0.121 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 15 分钟内加入 20.00 g (0.117 摩尔) 异佛尔酮二胺(Vestamin® IPD, Degussa)。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴, 80℃)。向这样得到的澄清无色油中在 70℃下加入 21.30 g (0.124 摩尔) 马来酸二乙酯, 并让其搅拌 6 小时。之后将挥发性成分在高度真空中除去(70℃)。得到 64.6 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 3.38 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3320 (N-H), 2948sh, 2926, 2852, 1734 (C=O), 1667 (C=N), 1463, 1418sh, 1367, 1349, 1296, 1253, 1175, 1158, 1112, 1098sh, 1028, 983, 930, 893, 860, 800, 774, 751, 722.

实施例 11 (醛亚胺 AL 11)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 40.50 g (0.142 摩尔) 2,

2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下，从滴液漏斗中，在10分钟内加入10.00 g (0.133 摩尔) 3-氨基-1-丙醇。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴，80℃)。得到47.9 g 无色，在室温下稀液状的，澄清和无气味的液体，其胺含量为2.74 mmol NH₂/g。该产物多数(约94%，根据¹H-NMR)以环状(四氢噻嗪-)形式存在。

IR: 3322 (N-H), 2953sh, 2922, 2852, 1735 (C=O), 1668 (w, C=N), 1465, 1431, 1418, 1394, 1376, 1339sh, 1256sh, 1234, 1219, 1168sh, 1149, 1111, 1064, 1019, 988, 950, 906, 878, 853, 800, 762, 722.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 4.10–3.89 (m, 4 H), 3.70 (t, 1 H), 3.17 (m, 1 H), 2.88 (t, 1 H), 2.32 (t, 2 H, CH₂CO), 1.68 (m, 5 H), 1.27 (m, 16 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 0.95 (s, 6 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0.88 (t, 3 H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

实施例 12 (醛亚胺 AL 12)

在圆底烧瓶中，10.00 g (0.088 摩尔) 半胱胺盐酸盐溶于10 ml 水中，在氮气气氛下混入25.79 g (0.091 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛，并良好搅拌。有机成分用乙酸乙酯萃取，在MgSO₄上干燥，并将挥发性成分真空除去(10 毫巴，80℃)。得到30.9 g 无色，在室温下稀液状的，澄清和无气味的液体，其胺含量为2.84 mmol NH₂/g。该产物多数(约93%，根据¹H-NMR)以环状(噻唑烷-)形式存在。

IR: 3317 (N-H), 2954, 2921, 2852, 1732 (C=O), 1667 (w, C=N), 1466, 1418, 1393, 1375, 1351sh, 1317, 1248, 1233, 1161, 1108, 1076, 1011, 989sh, 920, 828, 792sh, 721.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 4.54 (s, 1 H, HNCH(C)S), 4.05 (s, 2 H, CH₂O), 3.54 (m, HNCH₂CH₂S 的1H), 2.91 (m, HNCH₂CH₂S 的2H), 2.78 (m, HNCH₂CH₂S 的1H), 2.30 (t, 2 H, CH₂CO), 1.89 (s, 1 H, HNCH₂), 1.62 (m, 2 H, CH₂CH₂CO), 1.28 (m, 16 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1.07 (s, 6 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0.87 (t, 3 H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

实施例 13 (醛亚胺 AL 13)

在圆底烧瓶中，在氮气气氛下初始装入28.06 g (0.099 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下，从滴液漏斗中，在3分钟内加入10.00 g (0.095 摩尔) 2-(2-氨基乙氧基)-乙醇 (Diglycolamine[®] Agent; Huntsman)，此时反应混合物的温度升高到40℃。之后将挥发性成分真空除去(10 毫巴，80℃)。得到36.3 g 无色，在室温下稀液状的，澄清和无气味的液体，其胺含量为2.58 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3435br (O-H), 2954sh, 2922, 2852, 1736 (C=O), 1668 (C=N), 1466, 1418, 1394, 1375, 1248, 1233, 1160, 1127, 1062, 1022, 933, 893, 813, 721.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.59 (s, 1 H, CH=N), 4.03 (s, 2 H, CH₂O), 3.71 (m, 4 H, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3.58 (m, 4 H, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 2.44 (br s, 1 H, HOCH₂), 2.30 (t, 2 H, CH₂CO), 1.61 (m, 2 H, CH₂CH₂CO), 1.26 (m, 16 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1.11 (s, 6 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0.88 (t, 3 H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

实施例 14 (醛亚胺 AL 14)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 34.51 g (0.121 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 33.39 g N-油基-1, 3-丙二胺 (Duomeen[®] 0, Akzo Nobel; 胺值= 337 mg KOH/g), 此时反应混合物的温度升高到 48℃。之后将挥发性成分真空除去 (10 毫巴, 80℃)。得到 65.7 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 3.07 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3307 (N-H), 3001sh, 2954sh, 2921, 2851, 1739 (C=O), 1668 (C=N), 1464, 1393, 1375, 1347, 1301, 1248, 1158, 1114, 1067, 1020, 1000, 968, 935, 889, 721.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.53 (t, J = 1.2) 和 7.51 (s) (总计 1 H (比例约 0.85 / 0.15), CH=N), 5.34 (m, 2 H, CH₂CH=CHCH₂), 4.01 (s, 2 H, CH₂O), 3.43 (t, 2 H, CH=NCH₂CH₂), 2.60 (m, 4 H, CH=NCH₂CH₂CH₂ 和 NHCH₂), 2.30 (t, 2 H, CH₂CO), 2.01 (m, 4 H, CH₂CH=CHCH₂), 1.75 (m, 2 H, CH=NCH₂CH₂), 1.60 (m, 3 H, CH₂CH₂CO 和 CH₂NHCH₂), 1.47 (m, 2 H, CH₂NHCH₂CH₂), 1.26 (m, 38 H, 其余 CH₂-基), 1.09 (s, 6 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0.88 (t, 6 H, 两个 CH₃CH₂CH₂).

实施例 15 (醛亚胺 AL 15)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 40.00 g (0.141 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 24.00 g (0.128 摩尔) N-(2-乙基己基)-1, 3-丙二胺 (BASF), 将混合物加热到 80℃, 同时将挥发性成分真空除去 (10 毫巴)。得到 61.5 g 无色, 在室温下稀液状的, 澄清和无气味的液体, 其胺含量为 4.12 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3322(N-H), 2955, 2922, 2870sh, 2852, 2824sh, 1738 (C=O), 1668 (C=N), 1464, 1393, 1376, 1342, 1300, 1248, 1235, 1157, 1114, 1069, 1020, 1000, 935, 894, 873, 766, 723.

实施例 16 (醛亚胺 AL 16)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 40.00 g (0.141 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 从滴液漏斗中, 在 5 分

钟内加入 33.19 g 经蒸馏的 N-椰油烷基-1, 3-丙二胺 (Duomeen[®] CD, Akzo Nobel; 胺值= 432 mg KOH/g), 将混合物加热到 80℃, 同时将挥发性成分真空除去(10 毫巴)。得到 70.7 g 白色, 在室温下固态并且无气味的物体, 其胺含量为 3.62 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3314 (N-H), 2953, 2919, 2851, 2815sh, 1738 (C=O), 1668 (C=N), 1465, 1393, 1375, 1349, 1301, 1248, 1234, 1159, 1113, 1070, 1020, 1002, 935, 891, 872, 721.

实施例 17 (醛亚胺 AL 17)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 30.00 g (0.105 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 在 5 分钟内分份加入 35.81 g N-(C₁₆₋₂₂-烷基)-1, 3-丙二胺 (Duomeen[®] M, Akzo Nobel; 胺值= 301 mg KOH/g), 将混合物加热到 80℃, 同时将挥发性成分真空除去(10 毫巴)。得到 65.5 g 白色, 在室温固态并且无气味的物体, 其胺含量为 2.99 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3314(N-H), 2952sh, 2917, 2849, 2812sh, 1739 (C=O), 1668 (C=N), 1464, 1393, 1375, 1368, 1349, 1301, 1248, 1233, 1159, 1128sh, 1114, 1069, 1020, 1000, 936, 890, 871, 720.

实施例 18 (醛亚胺 AL 18)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 35.00 g (0.123 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下, 在 5 分钟内加入 36.31 g 50℃温热的 N-牛油烷基-1, 3-丙二胺 (Duomeen[®] T, Akzo Nobel; 胺值= 346 mg KOH/g), 将混合物加热到 80℃, 同时将挥发性成分真空除去(10 毫巴)。得到 69.2 g 暗灰白色, 在室温下固态并且无气味的物体, 其胺含量为 3.20 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3316 (N-H), 2954sh, 2919, 2851, 2815sh, 1739 (C=O), 1668 (C=N), 1464, 1393, 1375, 1347, 1300, 1248, 1233, 1158, 1128sh, 1114, 1068, 1021, 1000, 968, 936, 917sh, 889, 873, 721.

含有多于一个游离氢的式(I)的醛亚胺

实施例 19 (醛亚胺 AL 19)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 33.93g (119 mmol) 2, 2-二

甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌下，从滴液漏斗中，在 5 分钟内加入 10.00g (57mmol) N, N'-双(3-氨基丙基)-乙二胺 (N4-胺, BASF)，此时反应混合物的温度升高到 40℃。之后将挥发性成分真空除去 (10 毫巴, 80℃)。得到 41.7 g 无色，在室温下稀液状的，澄清和无气味的液体，其胺含量为 5.13 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3306(N-H), 2954sh, 2922, 2852, 2826sh, 1736(C=O), 1667(C=N), 1465, 1419 sh, 1393, 1373, 1345, 1301, 1249, 1158, 1112, 1068, 1020, 997, 936, 869, 722.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.53 (t, J = 1.2, 2 H, CH=N), 4.01 (s, 4 H, CH₂O), 3.43 (t, 4 H, CH=NCH₂CH₂), 2.70 (s, 4 H, NHCH₂CH₂NH), 2.63 (t, 4 H, CH=NCH₂CH₂CH₂NH), 2.30 (t, 4 H, CH₂CO), 1.75 (m, 4 H, CH=NCH₂CH₂), 1.60 (m, 6 H, CH₂CH₂CO 和 CH₂NHCH₂), 1.26 (m, 32 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1.09 (s, 12 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0.88 (t, 6 H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

实施例 20 (醛亚胺 AL20)

在圆底烧瓶中，在氮气气氛下初始装入 30.00 g (0.105 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。在强力搅拌，通过移液管加入 10.00 g 平均分子量为 800 的聚乙烯亚胺 (Lupasol® FG, BASF)，此时反应混合物的温度升高到 46℃。之后将挥发性成分真空除去 (10 毫巴, 80℃)。得到 38.1 g 浅黄色，澄清和无气味的液体，其在 20℃ 下的粘度为 1430 mPa·s 并且其胺含量为约 4.7 mmol NH₂/g。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3314br (N-H), 2952sh, 2922, 2851, 2814sh, 1735 (C=O), 1668 (C=N), 1632sh, 1464, 1419, 1373, 1346, 1249, 1232, 1158, 1112, 1053, 1022, 931, 915, 876, 722.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.60 和 7.54 (2×s, 总计 1 H (比例约 1 / 2), CH=N), 4.01 和 4.00 (2×s, 总计 2 H (比例约 1 / 2), CH₂O), 3.52-3.44 (m, 2 H, CH=NCH₂CH₂), 3.0-2.5 (m, 约 6.8 H, 所有 CH₂NCH₂), 2.30 (t, 2 H, CH₂CO), 1.91 (br s, 约 1 H, CH₂NH), 1.61 (m, 2 H, CH₂CH₂CO), 1.26 (m, 16 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1.10 和 1.09 (2×s, 总计 6 H (比例约 1 / 2), C(CH₃)₂-CH₂O), 0.88 (t, 3 H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

实施例 21 (醛亚胺 AL21)

在圆底烧瓶中，在氮气气氛下初始装入 20.07 g (0.071 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛，并混入 13.79 g 的 50% 的平均分子量为 1300 的聚乙烯亚胺 (Lupasol® G20, BASF) 的水溶液。该混合物在搅拌下

加热到 80℃；之后将挥发性成分真空除去(0.1 毫巴, 80℃)。得到 25.8 g 浅黄色, 澄清和无气味的液体, 其在 20℃下的粘度为 2060 mPa·s。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3306br (N-H), 2952, 2921, 2851, 2814sh, 1735 (C=O), 1667 (C=N), 1634, 1464, 1418sh, 1391sh, 1372, 1345, 1249, 1233, 1157, 1111, 1055, 1021, 931, 915sh, 875sh, 765, 744sh, 722.

实施例 22 (醛亚胺 AL22)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 20.00 g (0.070 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛, 并混入 14.45 g 的 50% 的平均分子量为 2000 的聚乙烯亚胺(Lupasol® G35, BASF)的水溶液。将混合物在搅拌下加热到 80℃；之后将挥发性成分真空除去(0.1 毫巴, 80℃)。得到 26.1 g 浅黄色, 澄清和无气味的液体, 其在 20℃下的粘度为 2720 mPa·s。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3308br(N-H), 2954sh, 2921, 2851, 2814sh, 1735 (C=O), 1667 (C=N), 1633sh, 1464, 1419sh, 1372, 1344, 1249, 1233, 1157, 1111, 1052, 1022, 931, 915sh, 876sh, 762sh, 722.

实施例 23 (醛亚胺 AL23)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下称量加入 15.36 g 的 50% 的平均分子量为 750000 的聚乙烯亚胺(Lupasol® P, BASF)的水溶液, 26.52 g 蓖麻油(purum, Fluka)和 20.00 g (0.070 摩尔) 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基-丙醛。该混合物在搅拌下加热到 80℃；之后将挥发性成分真空除去(0.1 毫巴, 80℃)。得到 53.0 g 淡黄色, 澄清和无气味的液体, 其在 20℃下的粘度为 18 Pa·s。该产物绝大部分以开链(醛亚胺-)形式存在。

IR: 3395br(O-H), 3312(N-H), 2954sh, 2922, 2851, 1735(C=O), 1667(C=N), 1632sh, 1464, 1418, 1372, 1348, 1238, 1156, 1111, 1052, 1022, 931, 914, 868, 722.

式(I)的醛亚胺与化合物 D (含醛亚胺的化合物 AV) 的反应产物

实施例 24 (含醛亚胺的化合物 AVI)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 1.74 g (13.9 mmol NCO) 4, 4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯 (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer), 并加热到 50℃。从滴液漏斗中, 在良好搅拌下, 在 5 分钟内加入 10.00 g (13.9 mmol) 醛亚胺 AL3, 该混合物在 50℃下搅拌一小时。得到无色, 在室温下

粘稠液态的，澄清并且无气味的液体，胺含量为 2.37 mmol NH₂/g，其在润湿的 pH 试纸上反应呈反应呈中性。

IR: 3300 (N-H), 2952sh, 2922, 2851, 1735 (C=O), 1664 (C=N), 1647sh, 1595, 1527sh, 1513, 1466, 1416, 1395, 1375, 1305, 1244, 1215, 1196, 1162, 1112, 1056, 1018, 1000, 939, 918sh, 851, 813, 777, 751, 721.

实施例 25 (含醛亚胺的化合物 AV2)

在圆底烧瓶中，在氮气气氛下初始装入 3.47 g (27.7 mmol NCO) 4, 4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯 (MDI; Desmodur[®] 44 MC L, Bayer)，并加热到 50℃。从滴液漏斗中，在良好搅拌下，在 5 分钟内加入 10.00 g (13.9 mmol) 醛亚胺 AL3，并将该混合物在 50℃下搅拌一小时。得到浅黄色，在室温下粘稠液态，澄清并且无气味的液体，其在润湿的 pH 试纸上反应呈中性呈中性。

IR: 3308 (N-H), 2954sh, 2922, 2852, 2266 (N=C=O), 1735 (C=O), 1665 (C=N), 1596, 1526sh, 1514, 1467, 1415, 1395, 1374, 1306, 1244, 1216, 1197, 1162, 1110, 1059, 1018, 1000, 940, 918sh, 854, 813, 781, 751, 721.

实施例 26 (含醛亚胺的化合物 AV3)

在圆底烧瓶中，在氮气气氛下初始装入 12.94 g (103.4 mmol NCO) 4, 4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯 (MDI; Desmodur[®] 44 MC L, Bayer)，并加热到 50℃。从滴液漏斗中，在良好搅拌下，在 10 分钟内加入 42.16 g (51.7 mmol) 醛亚胺 AL4，并将该混合物在 50℃下搅拌一小时。得到淡黄色，在室温下粘稠液态，澄清并且无气味的液体，其在润湿的 pH 试纸上反应呈中性。

IR: 3336 (N-H), 2922, 2852, 2265 (N=C=O), 1736 (C=O), 1666 (C=N), 1640, 1594, 1513, 1488, 1465, 1416, 1394, 1373, 1307, 1237, 1169, 1110, 1065, 1018, 1000sh, 932, 918sh, 848, 812, 776, 754, 723.

实施例 27 (含醛亚胺的化合物 AV4)

在圆底烧瓶中，在氮气气氛下，10.00 g (51.4 mmol NCO) 1, 6-己二异氰酸酯-三聚物 (Desmodur[®] N-3300, Bayer; NCO-含量 = 21.61 重量%) 溶于 29.79 g 干燥的邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; Palatinol[®] Z, BASF)。从滴液漏斗中，在良好搅拌下，在室温下，在 10 分钟内加入 19.79 g (102.9 mmol) 醛亚胺 AL1，并搅拌该混合物一小时。得到无色，在室温下稀液状的，澄清并且无气味的液体，其胺含量为 0.87 mmol

NH₂/g, 其在润湿的 pH 试纸上反应呈中性。

IR: 3423 (N-H), 3326 (N-H), 2954, 2924, 2853, 1726 (C=O), 1688, 1650, 1600, 1579, 1529, 1462, 1377, 1335, 1272, 1164, 1121, 1072, 1039, 985, 965, 948, 764, 742, 704.

实施例 28 (含醛亚胺的化合物 AV5)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下, 10.00 g (51.4 mmol NCO) 1, 6-己二异氰酸酯-三聚物 (Desmodur[®] N-3300, Bayer; NCO-含量 = 21.61 重量%) 溶于 47.05 g 干燥的乙酸乙酯。从滴液漏斗中, 在良好搅拌下, 在室温下, 在 10 分钟内加入 37.05 g (102.9 mmol) 醛亚胺 AL3, 并搅拌该混合物一小时。得到无色, 在室温下稀液状的, 澄清并且无气味液体, 其胺含量为 1.11 mmol NH₂/g, 其在润湿的 pH 试纸上反应呈中性。

IR: 3422 (N-H), 3308 (N-H), 2954, 2924, 2853, 1727 (C=O), 1689, 1651, 1600, 1579, 1528, 1462, 1377, 1334, 1272, 1161, 1121, 1072, 1039, 995, 948, 870, 764, 742, 704.

实施例 29 (含醛亚胺的化合物 AV6)

79.21 g (40.2 mmol OH) 聚氧亚丙基-二醇 (Acclaim[®] 4200 N, Bayer; OH 值 28.5 mg KOH/g), 10.79 g (43.1 mmol) 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI; Desmodur[®] 44 MC L, Bayer) 和 10.00 g 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; Palatinol[®] Z, BASF) 在 80℃ 下反应成 NCO-封端的聚氨酯聚合物, 其游离异氰酸酯基团的含量为 1.86 重量%并且在 20℃ 下的粘度为 24 Pa·s。在室温下, 向该聚合物中加入 8.51 g (22.1 mmol) 醛亚胺 AL1, 该混合物通过离心混合机 (SpeedMixer[™] DAC 150, FlackTek Inc.) 均匀混合。得到澄清, 均相和无气味的液体, 其在 20℃ 下的粘度为 40 Pa·s。

实施例 30 (含醛亚胺的化合物 AV7)

79.21 g (40.2 mmol OH) 聚氧亚丙基-二醇 (Acclaim[®] 4200 N, Bayer; OH 值 28.5 mg KOH/g), 10.79 g (43.1 mmol) 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI; Desmodur[®] 44 MC L, Bayer) 和 10.00 g 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; Palatinol[®] Z, BASF) 在 80℃ 下反应成 NCO 封端的聚氨酯聚合物, 其游离异氰酸酯基团的含量为 1.86 重量%并且在 20℃ 下的粘度为 24 Pa·s。在室温下, 向该聚合物中加入 10.62 g (14.8 mmol) 醛亚胺 AL3, 该混合物通过离心混合机 (SpeedMixer[™] DAC 150, FlackTek Inc.) 均匀混合。得到澄清, 均相和无气味液体, 其在 20℃ 下的粘度为 29 Pa·s。

实施例 31 (含醛亚胺的化合物 AV8)

79.21 g (40.2 mmol OH) 聚氧亚丙基-二醇 (Acclaim® 4200 N, Bayer; OH 值 28.5 mg KOH/g), 10.79 g (43.1 mmol) 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) 和 10.00 g 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; Palatinol® Z, BASF) 在 80℃ 下反应成 NCO 封端的聚氨酯聚合物, 其游离异氰酸酯基团的含量为 1.86 重量% 并且在 20℃ 下的粘度为 24 Pa·s。在室温下向该聚合物中加入 17.03 g (44.3 mmol) 醛亚胺 AL 1, 该混合物通过离心混合机 (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) 均匀混合。10 分钟后在 FT-IR 光谱 (在 2265 cm⁻¹) 中不再可检测到 NCO 谱带。得到澄清, 均相和无气味的液体, 其在 20℃ 下粘度为 52 Pa·s, 胺含量为 0.38 mmol NH₂/g。

实施例 32 (含醛亚胺的化合物 AV9)

79.21 g (40.2 mmol OH) 聚氧亚丙基-二醇 (Acclaim® 4200 N, Bayer; OH 值 28.5 mg KOH/g), 10.79 g (43.1 mmol) 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) 和 10.00 g 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; Palatinol® Z, BASF) 在 80℃ 下反应成 NCO 封端的聚氨酯聚合物, 其游离异氰酸酯基团的含量为 1.86 重量%, 并且在 20℃ 下的粘度为 24 Pa·s。在室温下向该聚合物中加入 31.85 g (44.3 mmol) 醛亚胺 AL3, 该混合物通过离心混合机 (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) 均匀混合。10 分钟后在 FT-IR 光谱 (在 2265 cm⁻¹) 中不再可检测到 NCO 谱带。得到澄清, 均相和无气味的液体, 其在 20℃ 下的粘度为 44 Pa·s, 胺含量为 0.67 mmol NH₂/g。

实施例 33 (含醛亚胺的化合物 A V10)

25.97 g (13.2 mmol OH) 聚氧亚丙基-二醇 (Acclaim® 4200 N, Bayer; OH 值 28.5 mg KOH/g), 51.95 g (32.4 mmol OH) 多元醇 Caradol® MD34-02 (聚环氧丙烷聚环氧乙烷-三醇, OH 值 35.0 mg KOH/g; Shell), 12.08 g (48.3 mmol) 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) 和 10.00 g 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; Palatinol® Z, BASF) 在 80℃ 下反应成 NCO 封端的聚氨酯聚合物, 其游离异氰酸酯基团的含量为 2.07 重量%, 并且在 20℃ 下的粘度为 48 Pa·s。在室温下向该聚合物

中加入 18.95 g (49.3 mmol) 醛亚胺 AL 1, 该混合物通过离心混合机 (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) 均匀混合。10 分钟后在 FT-IR 光谱 (在 2265 cm^{-1}) 中不再可检测到 NCO 谱带。得到澄清, 均相和无气味的液体, 其在 20°C 下的粘度为 $89\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 胺含量为 $0.41\text{ mmol NH}_2/\text{g}$ 。

实施例 34 (含醛亚胺的化合物 AV11)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 5.85 g (0.052 摩尔 NCO) 异佛尔酮二异氰酸酯 (Vestanat® IPDI, Degussa)。在搅拌下, 在室温下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 10.00 g (0.026 摩尔) 醛亚胺 AL1, 搅拌该混合物 30 分钟。在室温下, 向这样得到的澄清无色油中加入 3.38 g (0.026 摩尔) 甲基丙烯酸 2-羟乙基酯 (HEMA; Bisomer® HEMA, Laporte)。让其搅拌 10 分钟, 然后加入 2 mg 二月桂酸二丁基锡, 将该混合物加热到 75°C , 在该温度下保持其这么长时间, 直到异氰酸酯谱带在 FT-IR 光谱 (在 2253 cm^{-1}) 中消失 (1 小时)。得到无色, 粘稠液态, 澄清并且无气味的液体, 其胺含量为 $1.32\text{ mmol NH}_2/\text{g}$ 。

IR: 3334(N-H), 2952, 2923, 2852, 1719(C=O), 1663sh(C=N), 1636(C=C, C=O), 1527, 1459, 1377, 1364, 1341, 1296, 1234, 1164, 1060, 1044, 1017, 939, 891, 869, 814, 770, 721.

实施例 35 (含醛亚胺的化合物 AV12)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下初始装入 5.48 g (26.0 mmol NCO) 间异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯 (m-TMI; Cytec)。在搅拌下, 在室温下, 从滴液漏斗中, 在 5 分钟内加入 10.00 g (26.0 mmol) 醛亚胺 AL1, 搅拌该混合物这么长时间, 直到异氰酸酯谱带在 FT-IR 光谱 (在 2255 cm^{-1}) 中消失 (30 分钟)。得到无色, 粘稠液态, 澄清并且无气味的液体, 其胺含量为 $1.66\text{ mmol NH}_2/\text{g}$ 。

IR: 3361 (N-H), 2953sh, 2922, 2852, 1736 (C=O), 1689, 1658, 1646, 1600, 1578, 1523, 1483, 1465, 1457, 1440sh, 1417sh, 1375, 1361sh, 1346sh, 1302, 1241, 1218sh, 1162, 1111, 1051, 1015, 1003, 938, 886, 797, 764, 722, 695.

实施例 36 (含醛亚胺的化合物 AV13)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下, 将 2.57 g (8.7 mmol) 三羟甲基丙烷-三丙烯酸酯 (TMPTA; SR-351, Sartomer) 和 10.00 g (26.0 mmol) 醛亚胺 AL1 的混合物加热到 90°C , 并在该温度下保持这么长时间, 直到丙烯酰基谱带在 FT-IR 光谱 ($\delta_{\text{C}=\text{H}_{\text{oop}}}$ 在 808 cm^{-1}) 中消失 (3 小时)。得到无

色, 低粘度, 澄清并且无气味的液体, 其胺含量为 4.06 mmol NH₂/g。

IR: 2952sh, 2922, 2851, 2795sh, 2771sh, 1736 (C=O), 1667 (C=N), 1464, 1419, 1392sh, 1375, 1345, 1300, 1248, 1163, 1120, 1054, 1032, 1009, 934, 876, 783, 722.

实施例 37 (含醛亚胺的化合物 AV14)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下, 将 1.37 g (4.6 mmol) 三羟甲基丙烷-三丙烯酸酯 (TMPTA; SR-351, Sartomer) 和 10.00 g (13.9 mmol) 醛亚胺 AL3 的混合物加热到 105℃, 并在该温度下保持这么长时间, 直到丙烯酰基谱带在 FT-IR 光谱 ($\delta_{\text{C}=\text{H oop}}$ 在 808 cm⁻¹) 中消失 (18 小时)。得到黄色, 粘稠液态, 澄清并且无气味的液体, 其胺含量为 3.48 mmol NH₂/g。

IR: 2952sh, 2922, 2851, 1736 (C=O), 1667 (C=N), 1465, 1418, 1392, 1374, 1347, 1300sh, 1246, 1163, 1113, 1054, 1057, 1017, 999, 935, 879, 781, 722.

实施例 38 (含醛亚胺的化合物 AV15)

在圆底烧瓶中, 在氮气气氛下, 将 9.56 g (52.0 mmol 环氧基) 双酚-A-二缩水甘油醚 (DGEBA 或 BPADGE; Araldite® GY-250, Huntsman) 和 20.00 g (52.0 mmol) 醛亚胺 AL1 的混合物加热到 70℃, 并在该温度下保持这么长时间, 直到环氧基谱带在 FT-IR 光谱 ($\nu_{\text{C-O asy}}$ 在 914 和 861 cm⁻¹) 中消失 (16 小时)。得到无色, 高粘度, 澄清并且无气味的液体, 其胺含量为 3.50 mmol NH₂/g。

IR: 3420 (O-H), 3034, 2922, 2851, 2064, 1884, 1736 (C=O), 1667 (C=N), 1607, 1580, 1509, 1463, 1417, 1375, 1297, 1248, 1180, 1157, 1108, 1084, 1038, 933, 883, 827, 806, 767, 722.

含有式 (I) 醛亚胺的加成产物的单组分塑料前体

实施例 39 至 45 和实施例 46 (对比)

对于每个实施例, 向带有旋塞的聚丙烯烧杯中称量加入 100.0 g 聚氨酯聚合物 PP1 (以下描述其制备) 并置于干燥氮气下。向其中加入 0.3 g 水杨酸溶液 (5 重量%, 在己二酸二辛酯中), 以及将表 1 所列举的式 (I) 的醛亚胺以所给出的量加入, 该混合物通过离心混合机 (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) 均匀混合, 之后直接装入内部涂漆的铝管中, 并将其气密式封闭。对所有实施例而言, 所加入的式 (I) 的醛亚胺的量相应于聚氨酯聚合物中的异氰酸酯基团和醛亚胺中的反应性基团 (醛亚氨基加上氨基或羟基) 的和之间的比例为 1.0 / 0.7。

聚氨酯聚合物 PP1 如下制得:

1300 g 聚氧亚丙基-二醇 (Acclaim[®] 4200 N, Bayer; OH 值 28.5 mg KOH/g), 2600 g 聚氧亚丙基聚氧亚乙基-三醇 (Caradol[®] MD34-02, Shell; OH 值 35.0 mg KOH/g), 605 g 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI; Desmodur[®] 44 MC L, Bayer) 和 500 g 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; Palatinol[®] Z, BASF) 在 80℃ 下反应成 NCO-封端的聚氨酯聚合物, 滴定法测定的其游离异氰酸酯基团的含量为 2.07 重量%, 在 20℃ 的粘度为 48 Pa·s。

对这样得到的单组分塑料前体测试其贮存稳定性, 结皮时间, 气泡形成, 气味和在固化后的机械性能。

通过在热中贮存期间粘度的改变来测定贮存稳定性。为此将该塑料前体贮存在 60℃ 炉中的封闭管中, 其粘度在 12 小时贮存后测量第一次, 在 7 天贮存后测量第二次。贮存稳定性由第二粘度值相对第一粘度值的增加百分数得出。

测试结果列于表 1 中。

从表 1 可见, 实施例 39 至 45 的单组分塑料前体, 其含有含醛亚胺的化合物 AV, 该化合物是由实施例 1 至 7 的本发明的式 (I) 的醛亚胺 AL1 至 AL7 和聚氨酯聚合物 PP1 原位制得的加成产物, 与参比实施例的不含有醛亚胺的单组分塑料前体相比, 在贮存后具有可比较地大的粘度升高。与之相比, 对比实施例 46 的单组分塑料前体的粘度明显更强地升高, 所述塑料前体含有根据现有技术的含醛亚胺的化合物, 该化合物是由对比实施例 8 的醛亚胺 AL8 与聚氨酯聚合物 PP1 原位制得的加成产物。

实施例	式 (I) 的 醛亚胺	醛亚胺 加入量 [g]	[NCO] / [[OH] + [NH]]	粘度增加量 [%] ^a
(参比) ^b	-	-	-	16
39	AL1	6.6	1.0/0.7	18
40	AL2	7.9	1.0/0.7	26
41	AL3	8.3	1.0/0.7	18
42	AL4	9.4	1.0/0.7	25
43	AL5	8.5	1.0/0.7	27
44	AL6	7.8	1.0/0.7	13
45	AL7	11.2	1.0/0.7	23
46 (对比)	AL8	4.9	1.0/0.7	42

表 1: 单组分塑料前体的组成和贮存稳定性。

$$^a = (7 \text{ 天后的粘度} / 12 \text{ 小时后的粘度} - 1) \times 100\%.$$

^b 没有醛亚胺的参比实施例。

为了确定结皮时间(直到无粘性的时间, "表干时间"), 将一小部分在 60℃ 下贮存 12 小时, 室温热的塑料前体以 3 mm 层厚度涂布在纸板上, 并在 23℃ 和 50% 相对空气湿度下测定直到通过 LDPE 制的移液管轻微击打聚合物表面首次在移液管上不再留下聚合物残留物所经历的时间。

为了确定固化后的机械性能, 将另一部分在 60℃ 下贮存 12 小时的塑料前体以约 2 mm 厚的膜形式流延在用 PTFE 涂覆的金属板上, 然后让该膜在 23℃ 和 50% 相对空气湿度下经 7 天固化成弹性塑料。根据 DIN EN 53504, 测试这样制得的塑料膜的抗拉强度, 断裂伸长率和 E 模量(拉伸速度: 200 mm/min)。

此外定性评价气泡形成(依据膜固化过程中出现的气泡量)以及气味(通过以 10 cm 距离用鼻子闻, 首先闻新流延的膜, 再闻完全固化的膜)。

测试结果列于表 2 中。

实施例	39	40	41	42	43	44	45	46 (对比)
结皮(分钟)	35	45	35	50	40	35	45	90
气泡形成	无	无	无	无	无	无	无	一些
抗拉强度(MPa)	0.8	1.0	0.8	0.7	0.7	0.7	1.0	1.0
断裂伸长率(%)	180	200	60	70	80	130	220	240
E 模量(MPa) ^a	1.3	1.4	2.3	1.7	1.6	1.3	1.3	1.1
气味	无	无	无	无	无	无	无	强烈

表 2: 单组分的塑料前体固化过程中和固化后的性能。

^a 在 0.5-5.0% 伸长率下。

从表 2 可见, 实施例 39 至 45 的塑料前体, 其分别含有原位制得的根据本发明的醛亚胺 AL1 至 AL7 的加成产物, 快速和没有气泡形成地固化, 是无气味的, 并且在固化状态下具有良好的机械性能。与之相反, 对比实施例 46 的塑料前体, 其含有原位制得的根据现有技术的醛亚胺 AL8 的加成产物, 较缓慢并且在部分气泡形成下固化, 并具有

强烈气味。

含有式(I)的醛亚胺的双组分塑料前体

实施例 47 至 50 和实施例 51 (对比)

对于每个实施例,将表 3 中所给出重量份的各组分 L1 的成分没有预先干燥地称量装入带有旋塞的聚丙烯烧杯中,并通过离心混合机(SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 在 3000 U/min 下 2 分钟)均匀混合成均匀的膏状物。对每个实施例而言,向其中加入表 3 中所给出重量份的 PMDI 作为组分 L2,并重新均匀混合(在 3000 U/min 下 30 秒)。对所有实施例而言,组分 L2 的异氰酸酯基团和组分 L1 的反应性基团(羟基、氨基和醛亚氨基)的总和之间的比例为 1.1 / 1.0。

实施例	47	48	49	50	51 (对比)
组分 L1:					
蓖麻油 ^a	19.4	19.9	19.9	15.9	18.5
二聚体脂肪酸多元醇 ^b	11.0	16.0	16.0	16.0	14.8
三醇 ^c	5.5	—	—	—	3.7
式(I)的醛亚胺	AL1, 4.0	AL19, 4.0	AL20, 4.0	AL23, 8.0	—
增塑剂 ^d	—	—	—	—	3.0
酸催化剂 ^e	0.1	0.1	0.1	0.1	—
白垩 ^f	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
组分 L2:					
PMDI ^g	26.3	20.9	25.9	25.9	22.1

表 3: 双组分塑料前体的组成。

^a Fluka; OH 值=165 mg KOH/g. ^b Sovermol® 908, Cognis; OH 值=200 mg KOH/g. ^c Desmophen® 4011 T, Bayer; OH 值= 550 mg KOH/g. ^d 邻苯二甲酸二异癸酯; Palatinol® Z, BASF. ^e 5 重量%水杨酸, 在己二酸二辛酯中. ^f Omyacarb® 5-GU, Omya. ^g Desmodur® VKS 20 F, Bayer; NCO 含量 = 30.0 重量%。

测试这样得到的混合的双组分塑料前体的触变性, 固化速度和机械性能。在 LDPE 底材上, 直接在组分 L1 和 L2 混合后, 依据混合的双组分塑料前体的流动行为, 定性评价触变性。没有触变性意味着强流动(verfliessen), 而强触变性意味着没有流动(结构粘度)。固化速

度的指示一方面通过在组分 L1 和 L2 混合后直接测量直至混合的双组分塑料前体无粘性的时间("表干时间")得到。测量方法相应于如在实施例 39 中为测量单组分塑料前体的结皮时间所描述的那种方法。另一方面,通过定期测量根据 DIN EN 53505 的邵氏 D 硬度来跟踪固化的进一步进程。为了测试机械性能,将混合的双组分塑料前体以薄层浇注入平的 PTFE 模具中或在触变混合物情况下刮涂,该膜在 7 天中在标准温湿条件下固化,并根据 DIN EN 53504,测试抗拉强度,断裂伸长率和 E 模量(拉伸速度: 10 mm/min)。此外定性评价气泡形成(依据在膜固化过程中出现的气泡量)。

这些测试结果列于表 4 中。

实施例	47	48	49	50	51 (对比)
触变性	无	小	中等	强	无
无粘性(分钟) ^a	40	37	16	18	85
1 天后的邵氏 D	52	50	45	41	35
3 天后的邵氏 D	68	67	66	61	52
7 天后的邵氏 D	75	72	66	65	66
调温处理下的邵氏 D ^b	83	84	81	77	85
抗拉强度(MPa)	9.2	9.0	9.0	7.6	7.6
断裂伸长率(%)	60	60	60	60	60
E 模量(MPa) ^c	58	60	39	28	45
气泡形成	无	无	无	无	大量

表 4: 混合的双组分塑料前体的性能。^a 直至无粘性的时间(表干时间), 以分钟计。^b 在标准温湿条件下固化 7 天的试件在 105℃下 4 h。^c 在 0.5-5.0%伸长率下。

从表 4 可见, 实施例 47 至 50 的混合的双组分塑料前体, 其含有根据本发明的式(I)的醛亚胺, 快速固化, 此时尽管有未干燥的成分也不形成气泡并且在固化状态下具有良好的机械性能。实施例 48 至 50, 其含有具有多于一个仲氨基的式(I)的醛亚胺, 还表现出触变行为。与之相反, 根据现有技术的没有醛亚胺的对比实施例 51 的混合的双组分塑料前体较缓慢固化, 并表现出强烈的气泡形成。