[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 18/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03820476.2

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1284812C

[22] 申请日 2003.7.23 [21] 申请号 03820476.2
[30] 优先权
[32] 2002.7.26 [33] EP [31] 02016755.7
[86] 国际申请 PCT/EP2003/008083 2003.7.23
[87] 国际公布 WO2004/013200 德 2004.2.12
[85] 进入国家阶段日期 2005.2.28
[71] 专利权人 SIKA 技术股份公司
地址 瑞士巴尔
[72] 发明人 U·伯克哈德特
审查员 唐少华

[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 5 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

包含聚醛亚胺的聚氨酯组合物

[57] 摘要

本发明涉及包括至少一种聚氨酯预聚物 A 和至少一种聚醛亚胺 B 的组合物，该聚氨酯预聚物 A 含有异氰酸酯端基和从至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇制备，该聚醛亚胺 B 可以从至少一种含有脂族伯氨基的多元胺 C 和至少一种醛 D 制备。 本发明也公开了该组合物的制备，以及聚醛亚胺的制备。 另外描述了该组合物作为粘合剂、密封剂、涂料或覆盖物的用途。 本发明进一步提供粘合方法、密封方法或涂覆方法。 最后描述了表面至少部分与一种这样的组合物接触的制品。 该组合物具有的主要优点在于该组合物在其固化之前、期间和之后是无气味的。

1.一种组合物，其包括

至少一种含有异氰酸酯端基的，从至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇制备的聚氨酯预聚物 A;

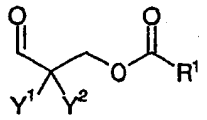
和

至少一种可以从如下物质获得的聚醛亚胺 B:

至少一种含有脂族伯氨基的多元胺 C

和

至少一种如下通式的醛 D



其中 Y^1 和 Y^2

彼此独立地是烷基、芳基或芳烷基，它们如所需可以在每种情况下是取代的，如所需可以在每种情况下包含杂原子和如所需可以在每种情况下包含不饱和组分，

或 Y^1 和 Y^2

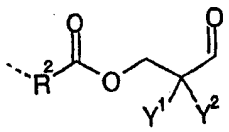
彼此连接成环尺寸为 5-8 个原子，和如所需含有一个或两个单不饱和键的碳环或杂环;

和

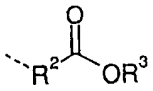
R^1 表示

含有 11-30 个碳原子的线性或支化烷基链，该烷基链如所需含有至少一个杂原子，或表示含有 11-30 个碳原子的单或多不饱和线性或支化烃链;

或表示



或表示



其中 R^2 表示具有 2-16 个碳原子的线性或支化或环状亚烷基链，该亚烷基链如所需含有至少一个杂原子，或表示含有 2-16 个碳原子的单或多不饱和的线性或支化或环状烃链，

R^3 表示含有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基链。

2.权利要求 1 的组合物，其特征在于所述 Y^1 和 Y^2 彼此连接成的环的环尺寸为 6 个原子。

3.权利要求 1 的组合物，其特征在于所述 R^1 表示的烷基链如所需含有至少一个醚氧。

4.权利要求 1 的组合物，其特征在于所述 R^2 表示的亚烷基链如所需含有至少一个醚氧。

5.权利要求 1 的组合物，其特征在于 Y^1=Y^2=甲基。

6.权利要求 1 的组合物，其特征在于聚氨酯预聚物 A 的游离异氰酸酯基团含量为 0.1wt%-15wt%，基于总的聚氨酯预聚物。

7.权利要求 6 的组合物，其特征在于所述聚氨酯预聚物 A 的游离异氰酸酯基团含量为 0.5wt%-5wt%。

8.权利要求 1 的组合物，其特征在于用于制备聚氨酯预聚物 A 的多异氰酸酯是二异氰酸酯。

9.权利要求 8 的组合物，其特征在于所述二异氰酸酯选自 MDI、TDI、HDI 和 IPDI。

10.权利要求 1 的组合物，其特征在于用于制备聚氨酯预聚物 A 的多元醇的平均 OH 官能度为 1.6-3。

11.权利要求 10 的组合物，其特征在于多元醇是聚氧化烯多元醇。

12.权利要求 11 的组合物，其特征在于所述聚氧化烯多元醇具有不饱和度为<0.02mEq/g 和分子量 M_n 为 1000-30000g/mol。

13.权利要求 11 的组合物，其特征在于多元醇是借助 DMC 催化制备的多元醇。

14.权利要求 11 的组合物，其特征在于多元醇是具有分子量 M_n 为 400-8000g/mol 的聚氧化烯多元醇。

15.权利要求 14 的组合物，其特征在于多元醇是聚氧丙烯多元醇或 EO 封端的聚氧丙烯多元醇。

16.权利要求 1-15 中任意一项的组合物，其特征在于为制备聚醛亚胺 B，以相对于多元胺 C 的伯氨基为化学计量数量或化学计量过量使用醛 D。

17.权利要求 1-15 中任意一项的组合物，其特征在于聚氨酯预聚物 A 和聚醛亚胺 B 的存在比例为 0.1-1.1 当量醛亚胺基团每当量异氰酸酯基团。

18.权利要求 1-15 中任意一项的组合物，其特征在于含有脂族伯氨基的多元胺 C 选自 1,6-六亚甲基二胺、MPMD、DAMP、2,2,4-和 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、4-氨甲基-1,8-辛二胺、IPDA、1,3-和 1,4-苯二甲撑二胺、1,3-和 1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、3(4),8(9)-双(氨基甲基)三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、1,2-、1,3-和 1,4-二氨基环己烷、含有理论上两个或三个氨基的聚氧化烯-多元胺，和两种或更多种上述多元胺的混合物。

19.权利要求 18 的组合物，其特征在于所述聚氧化烯-多元胺是 Jeffamine® EDR-148 、 Jeffamine® D-230 、 Jeffamine® D-400 或 Jeffamine® T-403。

20.权利要求 1-15 中任意一项的组合物，其特征在于用于制备聚醛亚胺 B 的醛 D 可以通过β-羟基醛与羧酸的酯化反应获得，其中β-羟基醛非必要地原位地从甲醛或低聚甲醛或甲醛的低聚物形式，和另一种醛制备，其中此另一种醛选自异丁醛、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。

21.权利要求 20 的组合物，其特征在于所述酯化反应在不使用溶剂

的条件下进行。

22.权利要求 20 的组合物，其特征在于所述另一种醛为异丁醛。

23.权利要求 20 的组合物，其特征在于用于制备聚醛亚胺 B 的醛 D 可以通过 3-羟基新戊醛与羧酸的酯化反应获得，所述 3-羟基新戊醛非必要地原位地从甲醛或低聚甲醛，和异丁醛制备。

24.权利要求 23 的组合物，其特征在于所述酯化反应在不使用溶剂的条件下进行。

25.权利要求 23 的组合物，其特征在于用于制备醛 D 的羧酸选自月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸和癸二酸。

26.一种制备权利要求 1-25 中任意一项的组合物的方法，其包括通过醛与胺反应而制备聚醛亚胺的步骤。

27.权利要求 26 的制备组合物的方法，其进一步包括从羧酸和β-羟基醛制备醛 D 的步骤，其中β-羟基醛非必要地原位地从甲醛或低聚甲醛或甲醛的低聚物形式，和另一种醛制备。

28.权利要求 27 的制备组合物的方法，其特征在于制备醛 D 的步骤在不使用溶剂的条件下进行。

29.权利要求 26 的制备组合物的方法，其进一步包括从羧酸和 3-羟基新戊醛和异丁醛制备醛 D 的步骤，其中 3-羟基新戊醛非必要地原位地从甲醛或低聚甲醛制备。

30.权利要求 29 的制备组合物的方法，其特征在于制备醛 D 的步骤在不使用溶剂的条件下进行。

31.权利要求 1-25 中任意一项的组合物作为粘合剂、密封剂、涂料或覆盖物的用途。

32.一种装置，其特征在于它包含权利要求 1-25 中任意一项的组合物。

33.一种制品，其表面至少部分与权利要求 1-25 中任意一项的组合物接触。

34.一种粘合方法，其特征在于它包括与权利要求 1-25 中任意一项

的组合物接触的步骤。

35.一种密封方法，其特征在于它包括与权利要求 1-25 中任意一项的组合物接触的步骤。

36.一种涂覆方法，其特征在于它包括与权利要求 1-25 中任意一项的组合物接触的步骤。

37.权利要求 34-36 中任意一项的方法，其特征在于它包括在空气中固化的附加步骤。

38.权利要求 34-36 中任意一项的方法，其特征在于它进一步包括与含水组分或其掺混物接触的步骤。

包含聚醛亚胺的聚氨酯组合物

技术领域和现有技术

本发明涉及包括至少一种聚氨酯预聚物和至少一种聚醛亚胺的聚氨酯组合物，该组合物固化而没有令人讨厌的气味。用于此目的的聚醛亚胺可从含有脂族伯氨基的多元胺(在随后的文本中多次也称为“脂族多元胺”)和特种的醛制备。

聚氨酯尤其用作单组分、湿固化的弹性密封剂、粘合剂和涂料。通常它们包含聚氨酯预聚物，该聚氨酯预聚物包含异氰酸酯基团并从多元醇和多异氰酸酯制备，其随后与进一步的组分掺混和在排除湿气的条件下贮存直到使用。自身已知的这些体系具有的缺点是当异氰酸酯基团与水反应时形成的 CO_2 气体可能导致固化产物中的气泡。

聚醛亚胺是聚氨酯化学中已知作为固化剂的化合物，例如描述于 US3420800 和 US3567692。称为聚醛亚胺的分子是含有两个或更多个醛亚胺基团 R-CH=N-R’ 的分子。从聚醛亚胺和包含异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物，可以配制具有良好机械使用性能的单组分产物，该产物在贮存时足够稳定和在与水或来自空气的湿气接触时快速固化。在此聚醛亚胺由水水解成相应的醛和多元胺，然后后者与聚氨酯预聚物的异氰酸酯基团反应并使其固化而没有 CO_2 的释放和因此没有气泡的形成。

脂族多元胺的聚醛亚胺和它们作为聚氨酯固化剂的应用是非常公知的。它们例如描述于 US3932357。

通常使用相对挥发性醛的聚醛亚胺，它们已知具有特别强烈的气味。因此当采用它们时，良好的通风或呼吸保护是必要的，特别地如果另外使用有机溶剂。对于用主要为高粘度无溶剂产品以厚膜形式进行操作的应用，例如在采用弹性密封和粘合的情况下即是如此，在聚醛亚胺水解期间释放的醛的气味是特别令人讨厌的，这是由于它保持存在较长的时间。这是如下事实的结果：一方面，由于固化需要的水通过已经固

化的材料的向内扩散变得渐增地更为缓慢，以厚膜施用的湿固化聚氨酯组合物的完全固化需要相对长的时间；和另一方面，在固化反应中释放的醛通过固化材料的渐厚的膜层更缓慢地向外扩散。对于某些应用，由于在产品固化之后醛的逸出引起的气味污染，例如在建筑物的外部，有时是被容忍的。然而，由于强烈的醛气味可能导致头痛和恶心，所以甚至在这些应用领域中也渐增地期望用无气味体系。对熟练技术人员清楚的是术语“无气味”难以定义。在此和在整个文件中它应当理解为表示“不可由具有嗅觉的人类个体感觉到或仅由具有嗅觉的人类个体轻微感觉到(可闻到)”。

在其它所谓的气味敏感性应用中相反，原则上不能容忍这样的气味污染。特别气味敏感性的应用是在封闭空间中的那些，例如在建筑物内部中接缝的密封或交通工具内部空间中组件的粘合。无气味性在此是强制条件，而且甚至在产品的施用期间或刚好在产品的施用之后。对于交通工具内部空间中的应用，一般关于挥发性物质设置严格的标准，该挥发性物质例如从粘合剂中逸出。例如在汽车工业中，对于从粘合剂中逸出的挥发性组分设置相应的极限值，所谓“起雾”(测量方法:参见如DIN75201)。

迄今为止有各种降低含醛亚胺体系的气味的尝试。

US4469831描述了湿固化的单组分聚氨酯组合物，该组合物包含脂族多元胺的2,2-二甲基-3-(异丁酰氧基)丙醛亚胺。此组合物具有良好的贮存稳定性和高固化速度，和据称较少的气味。然而，所述聚醛亚胺的使用引起长期保持的刺激性气味，该气味对于气味敏感性应用是不可容忍的。

US4853454尤其描述了类似的湿固化的单组分聚氨酯组合物，该组合物包含脂族多元胺的经取代的2,2-二甲基丙醛亚胺。据说在所述聚醛亚胺水解期间释放的醛是由于它们的高蒸气压，以导致据称非常低气味的组合物。然而当使用所述的聚醛亚胺时，在此情况下也出现可长时间感觉到的令人不快的气味，这使这些物质不适于气味敏感性应用。

US4720535描述了湿固化的单组分聚氨酯组合物，该组合物包括芳

族多元胺的经取代的 2,2-二甲基丙醛亚胺。由于使用的芳族多元胺，所述聚醛亚胺的使用是不合适的。一方面，芳族多元胺一般比脂族多元胺明显更为毒性，和另一方面作为固化剂的芳族多元胺的聚醛亚胺在如下两个方面的反应性明显不如脂族多元胺的聚醛亚胺：醛亚胺基团的水解，作为主要地，还有氨基与聚氨酯预聚物的异氰酸酯基团的反应。此外，大多数所述的醛同样引起从明显可感觉的到强烈的气味。

US6136942 描述了单组分聚氨酯组合物，该组合物包含脂族多元胺的 3-苯氧基苯甲醛亚胺或相似化合物，其据称低气味地固化。然而，当使用这些聚醛亚胺时释放的芳族醛的气味可显著感觉到和同样对于气味敏感性的应用是不可容忍的。此外，3-苯氧基苯甲醛或相似芳族醛的存在可能对固化聚氨酯组合物的光稳定性具有破坏性后果。

采用现有技术对于气味敏感性应用，迄今为止还不能利用湿固化的单组分聚氨酯组合物的优点，该组合物包括脂族多元胺的聚醛亚胺，如在固化期间无气泡形成，高固化速率，和在固化之后的良好机械性能。

问题和解决方案

本发明要解决的问题是提供湿固化的单组分聚氨酯组合物，该组合物包含作为固化剂的至少一种脂族多元胺的聚醛亚胺，固化而没有令人讨厌的气味，和因此尤其适用于气体敏感性应用，例如在建筑物内部中接缝的密封或交通工具内部空间中组件的粘合。合适的组合物必须一方面可以简单地从市售原料制备，必须具有足够的贮存稳定性和必须在施用之后足够快速地固化。水解聚醛亚胺时释放的醛不可以引起令人讨厌的气味或对固化的聚氨酯组合物不可以具有任何有害的后果。

令人惊奇地发现以上所述的条件非常好地由包括如下物质的组合物满足：至少一种含有异氰酸酯端基的聚氨酯预聚物和至少一种聚醛亚胺，该聚醛亚胺可以从至少一种含有脂族伯氨基的多元胺和至少一种根据以下规定的通式的醛获得。

用于聚醛亚胺的醛的制备以容易得到的、便宜原料为起始物质和由如下物质的酯化令人惊奇地简单完成：难挥发性的羧酸，例子是长链脂

肪酸，与β-羟基醛，特别地 3-羟基新戊醛。依赖于使用的羧酸，获得的醛在室温下是固体或液体。它们随后可以与多元胺直接反应成相应的聚醛亚胺。必要的反应步骤都可以不使用溶剂而进行，由此没有溶剂残余物进入组合物中，在组合物中它们可能引起令人讨厌的气味和起雾。由于用于制备醛的羧酸自身具有低气味，其痕量同样不引起令人讨厌的气味，这使得不必在使用之前进行对聚醛亚胺的昂贵的纯化。

令人惊奇和对于熟练技术人员不显而易见的事实在于此类聚醛亚胺具有用作聚氨酯的固化剂足够高的反应性。熟练技术人员会期望，由于它们的疏水性结构，它们不能很好地取得醛亚胺基团水解需要的水，和因此它们的水解仅缓慢和不完全地进行。然而，与期望相反，所述的聚醛亚胺在与聚氨酯组合物中的湿气接触时快速和完全地反应。它们的反应性可以与明显较不疏水性的聚醛亚胺的反应性相比，例如在US4469831 中所述。

本发明的聚氨酯组合物具有突出的贮存稳定性。在与湿气接触时，它们非常快速地固化而不产生令人讨厌的气味。释放的醛保留在固化的聚氨酯组合物中，在此它对于该组合物的性能不具有有害的后果。相反，它的疏水性导致固化聚氨酯组合物的水解稳定性的完全期望的增加。

发明概述

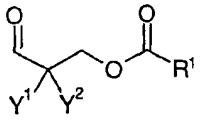
本发明涉及包括至少一种含有异氰酸酯端基的聚氨酯预聚物 A 和至少一种聚醛亚胺 B 的组合物，该聚氨酯预聚物 A 从至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇制备，该聚醛亚胺 B 可以从至少一种含有脂族伯氨基的多元胺 C 和至少一种醛 D 获得。

此外公开了这些组合物的制备，以及聚醛亚胺的制备。

此外描述了这些组合物用作粘合剂、密封剂、涂料或覆盖物的用途。另外提供了粘合方法、密封方法或涂覆方法。最后描述了表面至少部分与这样的组合物接触的制品。

发明详述

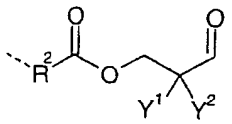
本发明涉及包括至少一种含有异氰酸酯端基的聚氨酯预聚物A和至少一种聚醛亚胺B的组合物，该聚氨酯预聚物A从至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇制备，该聚醛亚胺B可以从至少一种含有脂族伯氨基的多元胺C和至少一种具有通式(I)的醛D获得：

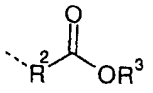
(I) 

其中 Y^1 和 Y^2 一方面彼此独立地是烷基、芳基或芳烷基，它们如所需可以在每种情况下是取代的，如所需可以在每种情况下包含杂原子和如所需可以在每种情况下包含不饱和组分。优选 Y^1=Y^2=甲基。

另一方面 Y^1 和 Y^2 可以彼此连接成环尺寸为 5-8 个，优选 6 个原子，和如所需含有一个或两个单不饱和键的碳环或杂环。

基团 R^1 表示含有 11-30 个碳原子的线性或支化烷基链，该烷基链如所需含有至少一个杂原子，特别地含有至少一个醚氧，或表示含有 11-30 个碳原子的单或多不饱和线性或支化烃链；或表示通式(II)或(III)的基团

(II) 

(III) 

在通式(II)和/或(III)中，R^2 表示具有 2-16 个碳原子的线性或支化或环状亚烷基链，该亚烷基链如所需含有至少一个杂原子，特别地含有至少一个醚氧，或表示含有 2-16 个碳原子的单或多不饱和线性或支化或环状烃链，和 R^3 是含有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基链。Y^1 和 Y^2 具有已经提及的定义，和通式中的虚线表示连接点。

在“聚醛亚胺”，“多元醇”，“多异氰酸酯”和“多元胺”中的

“聚(多)”表示形式上含有两个或更多个各自的官能团的分子。

术语“含有脂族伯氨基的多元胺”在本文件中总是表示形式上含有两个或更多个 NH_2 基团的化合物，该 NH_2 基团键接到脂族、环脂族或芳脂族基团上。它们因此不同于芳族胺，在该芳族胺中氨基直接键接到芳族基团上，例如在苯胺或 2-氨基吡啶中。

从至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇制备聚氨酯预聚物 A。此反应可以由如下方法进行：用常规方法，例如在 50-100℃的温度下，同时采用或不采用合适的催化剂使多元醇和多异氰酸酯反应，其中计量加入多异氰酸酯使得相对于多元醇的羟基，多异氰酸酯的异氰酸酯基团以化学计量过量而存在。选择多异氰酸酯的过量使得在多元醇的所有羟基反应之后获得的聚氨酯预聚物 A 中，保留 0.1wt%-15wt%，优选 0.5wt%-5wt%的游离异氰酸酯含量，基于总的聚氨酯预聚物 A。如所需可以同时使用溶剂或增塑剂而制备聚氨酯预聚物 A，其中使用的溶剂或增塑剂不包含对异氰酸酯为反应性的基团。

作为用于制备聚氨酯预聚物 A 的多元醇，例如可以使用如下商业上常用的多元醇或其任意的混合物：

-也称为聚醚多元醇的聚氧化烯多元醇，它们是环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-或 2,3-环氧丁烷、四氢呋喃或其混合物的聚合产物，可能借助含有两个或更多个活性氢原子的起动剂分子（Startermolekül）而聚合，该起动剂分子是例如水、氨或含有多个 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、苯胺和上述化合物的混合物。既可以使用具有低不饱和度(根据 ASTM D-2849-69 测量和以毫当量不饱和度每克多元醇(mEq/g)说明)，例如借助于所谓双金属氰化物配合物催化剂(DMC 催化剂)而制备的聚氧化烯多元醇，也可以使用具有较高不饱和度，例如借助阴离子催化剂如 NaOH、KOH 或碱金属醇盐制备的聚氧化烯多元醇。

特别合适的是聚氧化烯二醇或聚氧化烯三醇，特别地聚氧丙烯二醇或聚氧丙烯三醇。

特别合适的是具有不饱和度低于 0.02mEq/g 和分子量为 1000-30000g/mol 的聚氧化烯二醇或聚氧化烯三醇，以及分子量为 400-8000g/mol 的聚氧丙烯二醇和三醇。“分子量”或“摩尔质量”在本文件中总是表示平均分子量 M_n。

同样特别合适的是所谓的“EO 封端”(环氧乙烷封端)的聚氧丙烯二醇或三醇。后者是特殊的聚氧丙烯-聚氧乙烯多元醇，它们例如通过在聚丙氧基化结束之后用环氧乙烷将纯聚氧丙烯多元醇烷氧基化而获得，并且由此包含伯羟基。

-羟基官能聚丁二烯。

-例如从如下物质制备的聚酯多元醇：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，与有机二羧酸或它们的酸酐或酯，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，以及从内酯，例如ε-己内酯形成的聚酯多元醇。

-聚碳酸酯多元醇，如它们可通过例如上述用于聚酯多元醇合成的醇与碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯或碳酰氯的反应获得，

-聚丙烯酸酯多元醇和聚甲基丙烯酸酯多元醇。

这些所述的多元醇的平均分子量为 250-30000g/mol 和平均 OH 官能度为 1.6-3。

除这些所述的多元醇以外，还可以在聚氨酯预聚物 A 的制备中同时使用低分子量的二元醇或多元醇，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、糖醇和其它多

官能醇，上述二元醇和多元醇的低分子量烷氧基化产物，和上述醇的混合物。

使用商业上常用的多异氰酸酯制备聚氨酯预聚物 A。可以提及的例子包括如下多异氰酸酯，它们在聚氨酯化学中是非常公知的：

2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)和这些异构体的任意混合物、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、位置异构体二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,3,5,6-四甲基-1,4-二异氰酸根合苯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(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-1,6-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(=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)、1,4-二异氰酸根合-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDI)、间-和对-苯二甲撑二异氰酸酯(XDI)、1,3-和 1,4-四甲基苯二甲撑二异氰酸酯(TMXDI)、1,3-和 1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷，以及上述异氰酸酯的低聚物和聚合物，以及上述异氰酸酯的任意混合物。特别优选是 MDI、TDI、HDI 和 IPDI。

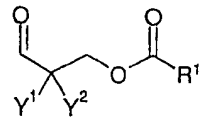
聚醛亚胺 B 可以从至少一种含有脂族伯氨基的多元胺 C 和至少一种醛 D 通过缩合反应在离解出水的条件下制备。这样的缩合反应是非常公知的和例如描述于 Houben-Weyl，“Methoden der organischen Chemie（有机化学方法）”，第 XI/2 卷,第 73 页及后几页。在此以相对于多元胺 C 的伯氨基为化学计量数量或化学计量过量使用醛 D。

合适的用于制备聚醛亚胺 B 的含有脂族伯氨基的多元胺 C 是聚氨酯化学中已知的多元胺，如尤其用于双组分聚氨酯的多元胺。可以提及的例子如下：脂族多元胺如乙二胺、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、1,6-己二胺、2,2,4-和 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺及其混合物、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、4-氨甲基-1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-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-1,6-六亚甲基二胺、环脂族多元胺如1,2-、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、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、1-氨基-3-氨甲基-3,5,5-三甲基环己烷(=异佛尔酮二胺或 IPDA)、2-和 4-甲基-1,3-二氨基环己烷及其混合物、1,3-和1,4-双(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 制造)、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、包含醚基团的脂族多元胺如双(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-1,12-二胺及其高级低聚物，可以例如以名称 Jeffamine® 获得(由 Huntsman Chemicals 制造)的含有理论上两个或三个氨基的聚氧化烯-多元胺，以及上述多元胺的混合物。

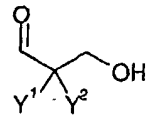
优选的多元胺是1,6-六亚甲基二胺、MPMD、DAMP、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、4-氨甲基-1,8-辛二胺、IPDA、1,3-和1,4-苯二甲撑二胺、1,3-和1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、3(4),8(9)-双(氨基甲基)-三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、1,2-、1,3-和1,4-二氨基环己烷、含有理论上两个或三个氨基的聚氧化烯-多元胺，特别地 Jeffamine® EDR-148、Jeffamine®D-230、Jeffamine®D-400 和 Jeffamine®T-403，和特别地，两种或更多种上述多元胺的混合物。

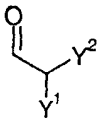
使用至少一种具有通式(I)的醛 D 制备聚醛亚胺 B:

(I) 

在醛 D 的一个优选制备方法中，起始材料是通式(IV)的β-羟基醛，它可以例如从甲醛(或低聚甲醛或甲醛的低聚物形式，如1,3,5-三噁烷)

和通式(V)的醛在交叉的羟醛加成中，非必要地原位制备。

(IV) 

(V) 

在通式(IV)和(V)中的 Y^1 和 Y^2 具有已经描述的定义。

通式(IV)的β-羟基醛与羧酸反应成相应的酯，即与长链脂肪酸 R^1-COOH 反应成相应的脂肪酸酯;和/或与二羧酸单烷基酯 HOOC-R^2-COOR^3 反应成含有根据通式(III)的基团的醛 D; 和/或与二羧酸 HOOC-R^2-COOH 反应成含有根据通式(II)的基团的醛 D，在此情况下为二醛。通式(II)和(III)和 R^1、R^2 和 R^3 具有在此已经描述的定义。此酯化过程可根据已知方法不使用溶剂而进行，例如在 Houben-Weyl, “Methoden der organischen Chemie”，第 VIII 卷，第 516-528 页中所述。

在使用二羧酸的情况下，如果例如将一些羧酸基团首先用根据通式(IV)的β-羟基醛加以酯化，和随后剩余的羧酸基团用烷基醇(R^3-OH)酯化，则获得含有根据通式(II)和根据通式(III)的基团的醛 D 的混合物。这样的混合物可直接进一步用于制备聚醛亚胺 B。

用于与甲醛反应生成根据通式(IV)的β-羟基醛的优选的根据通式(V)的醛是如下物质：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。特别优选是异丁醛。

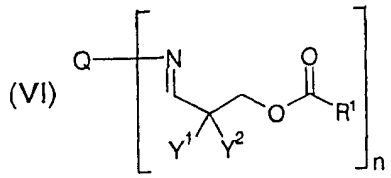
优选根据通式(IV)的β-羟基醛是从甲醛与以上称为优选的根据通式(V)的醛反应的产物。特别优选是 3-羟基新戊醛。

作为用于用根据通式(IV)的β-羟基醛加以酯化的合适羧酸，例如可以提及如下物质：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、棕榈油酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生四烯酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、

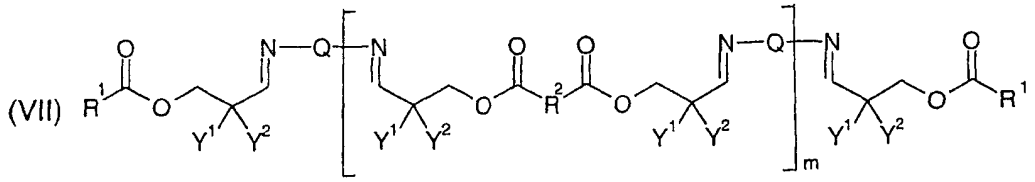
辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、马来酸、富马酸、六氢邻苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、3,6,9-三氧杂十一烷二酸和聚乙二醇的相似衍生物、脱氢的蓖麻油酸，以及由天然油和脂肪的工业皂化得到的脂肪酸，例如菜籽油、向日葵油、亚麻子油、橄榄树油、椰子油、油棕核油和油棕油。

优选是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸和癸二酸和包含这些酸的脂肪酸工业混合物。

通过至少一种含有脂族伯氨基的多元胺C和至少一种醛D的反应例如得到图解通式(VI)和(VII)的聚醛亚胺，

(VI) 

其中n是2、3或4和Q意于表示含有脂族伯氨基的多元胺C在脱除所有伯氨基之后的残基；和

(VII) 

其中m是0-10的整数和在相同分子中的Q是相同或不同的和在每种情况下意于表示含有脂族伯氨基的多元胺C在脱除所有伯氨基之后的残基。在通式(VI)和(VII)中的基团 Y^1，Y^2，R^1和 R^2具有在此已经描述的定义。

如果含有根据通式(II)的基团的二醛D用于制备聚醛亚胺B，则其有利地与一元醛D混合使用，并且以一定的数量比例使用，使得对于通式(VII)的聚醛亚胺获得平均值为1-10的m；或将其计量加入，使得在聚醛亚胺B的制备期间相对于氨基存在过量的醛基团，其中选择醛过量

使得对于通式(VII)的聚醛亚胺同样获得平均值为 1-10 的 m。采用两种方式都获得具有可良好操作的粘度的低聚物聚醛亚胺的混合物。

作为聚醛亚胺 B，也可以使用不同聚醛亚胺的混合物，特别地还有借助于含有脂族伯氨基的不同多元胺 C，与不同或相同醛 D 反应而制备的不同聚醛亚胺的混合物，特别地还有借助于具有不同数目伯脂族氨基，即不同 n 数值的多元胺制备的聚醛亚胺的混合物。

将聚氨酯预聚物 A 和聚醛亚胺 B 彼此掺混，其中以 0.1-1.1 当量醛亚胺基团每当量在聚氨酯预聚物 A 中的异氰酸酯基团的数量计量加入聚醛亚胺 B。另外可以加入用于聚醛亚胺水解的催化剂，例子是有机羧酸如苯甲酸或水杨酸，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，有机磺酸如对甲苯磺酸，或另一种有机或无机酸，或上述酸的混合物。

作为在所述聚氨酯组合物中的附加组分可以尤其存在有在聚氨酯工业中公知的如下助剂和添加剂：

增塑剂，例如有机羧酸的酯或它们的酸酐，邻苯二甲酸酯，如邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二异癸酯，己二酸酯，如己二酸二辛酯，癸二酸酯、有机磷酸酯和磺酸酯、聚丁烯和其它与异氰酸酯不反应的化合物；溶剂；无机和有机填料，例如如所需由硬脂酸酯涂覆的研磨或沉淀的碳酸钙，炭黑、高岭土、氧化铝、二氧化硅和 PVC 粉末；纤维，例如聚乙烯纤维；颜料；催化剂，例如有机锡化合物如二月桂酸二丁基锡或二乙酰丙酮二丁基锡，或用于异氰酸酯基团反应的聚氨酯化学中常用的其它催化剂；流变改进剂例如增稠剂，例子是脲化合物、聚酰胺蜡、膨润土或热解二氧化硅；粘合促进剂，特别地硅烷如环氧硅烷、乙烯基硅烷、异氰酸根合硅烷和与醛反应以形成醛亚氨基硅烷的氨基硅烷；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、氧化钙或分子筛；热稳定剂、光稳定剂和 UV 辐射稳定剂；阻燃剂；表面活性物质例如湿润剂、流平剂、脱挥发分剂或消泡剂；杀真菌剂或抑制真菌生长的物质；和通常用于聚氨酯工业中的其它物质。

在排除湿气的条件下制备和贮存所述的聚氨酯组合物。该组合物在

贮存时稳定：即，它们可以在它们的使用之前保存在合适的包装物或装置（Anordnung）中，例如在桶、袋子或药筒（Kartusche）中几个月到一年和更久的时间，而不损失它们的可应用性能。在施用时，聚氨酯组合物与湿气接触，然后聚醛亚胺 B 水解成醛 D 和多元胺 C 并且多元胺 C 与含异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物 A 反应和因此将其固化。反应需要的水可以来自空气(大气湿度)，或可以将聚氨酯组合物与含水组分接触，例如通过例如用光滑剂刷涂，通过喷涂，或通过浸渍方法，或可以将例如为含水糊剂形式的含水组分加入到聚氨酯组合物中，该含水糊剂例如可以通过静态混合机混入。

如果以不足的数量使用聚醛亚胺 B，即选择醛亚胺基团对异氰酸酯基团的比例低于化学计量数量，则过量的异氰酸酯基团与存在的水反应。

包含异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物 A 与经水解的聚醛亚胺 B 的反应不必须通过多元胺 C 进行。当然，也可能是采用聚醛亚胺 B 水解到多元胺 C 的水解中间阶段的反应。例如可以想到的是，经水解的聚醛亚胺 B 以半缩醛胺的形式直接与含异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物 A 反应。

作为以上所述反应的结果，聚氨酯组合物固化。

所述的聚氨酯组合物在固化状态下的特征为优异的机械性能。它在可以通过在宽范围内改变使用的组分，如多元醇、多异氰酸酯和多元胺而适应于各自应用的要求地加以调节的弹性模量的情况下，具有高伸长率和高拉伸强度。

在水解过程中由聚醛亚胺 B 离解出的醛 D 的特征为如下事实：由于它们的高蒸气压，它们保留在固化的聚氨酯组合物中和它们丝毫也不引起令人讨厌的气味。在使用长链脂肪酸的情况下，疏水性脂肪酸残基导致较低的固化聚氨酯组合物的水吸收，这增加聚氨酯材料对水解的抵抗性。另外，在较长的水接触过程中，疏水性脂肪酸残基提供抗醛 D 从固化聚氨酯组合物中洗出的良好保护。这些醛在固化聚氨酯组合物中的存在不引起聚氨酯材料光稳定性的任何劣化，如当难挥发性的芳族醛存在时观察到的那样。

所述的聚氨酯组合物适于用作所有类型的密封剂，用于例如密封建筑物中的接缝，用作粘合多种基材，例如在汽车、轨道车辆、轮船或其它工业商品生产中用于粘接组件的粘合剂，以及用作多种制品或各种基材的涂料或覆盖物。

它们特别适用于气味敏感性应用，例如建筑物内部中接缝的密封和交通工具内部空间中组件的粘接。优选的涂料是保护涂漆、密封体系、保护性涂料和底漆涂料。覆盖物特别优选是地面覆盖物。这样的覆盖物通过典型地倾注反应性组合物到基材上和将其流平而制备，在此它固化成地面覆盖物。例如，此类地面覆盖物用于办公室、居住区域、医院、学校、仓库、车库和其它私人或工业应用。这些应用是大面积的，这甚至在室外应用的情况下可导致劳动卫生问题和/或气味污染。另外，大部分的地板覆盖物在室内施用。因此地面覆盖物方面的气味一般是个大问题。

聚氨酯组合物至少部分与任何基材的表面接触。优选是以密封剂或粘合剂、涂料或覆盖物形式均匀接触，并且是在那些区域中，该区域对于使用的目的需要粘合或密封形式的接合或要覆盖它的基材。一定需要的是，通过例如磨光、喷砂、刷擦等，或由采用清洁剂、溶剂、粘合促进剂、粘合促进剂溶液或底漆进行处理，或涂布粘附桥（Haftbrücke）或密封剂，在接触的准备阶段中，将基材或要接触的制品经受物理和/或化学预处理。

实施例

除非另外说明，所有的百分比数据表示重量百分比。

使用的多元胺:

α,Ω-聚氧丙烯二胺(Jeffamine® D-230,Huntsman):伯胺总含量≥97%; 胺含量=8.22mmol NH_2/g。

1,3-苯二甲撑二胺(MXDA,Mitsubishi Gas Chemical):MXDA 含量≥99%; 胺含量=14.56mmol NH_2/g。

1,6-六亚甲基二胺(HDA):HDA 含量≥99.0%; 胺含量=17.21mmol NH_2/g。

1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD,DuPont):MPMD 含量≥98.5%; 胺含量=17.11mmol NH_2/g。

使用的多元醇:

Acclaim®4200N(Bayer):理论OH官能度为2,平均分子量为约4000,OH值为约28mg KOH/g,不饱和度为约0.005mEq/g的线性聚环氧丙烷多元醇。

Acclaim® 12200(Bayer):理论 OH 官能度为 2,平均分子量为约12000,OH值为约11mg KOH/g,不饱和度为约0.005mEq/g的线性聚环氧丙烷多元醇。

Caradol® MD34-02(Shell):理论 OH 官能度为 3,平均分子量为约4900,OH值为约35mg KOH/g,不饱和度为约0.08mEq/g的由环氧乙烷封端的非线性聚环氧丙烷聚环氧乙烷多元醇。

测试方法的描述:

在20℃下在Haake公司的锥板粘度计(PK100/VT-500)上测量粘度。

在23℃和50%相对空气湿度下测定皮层形成时间(直到无粘性的时间,“消粘时间”)。

对在23℃和50%相对空气湿度下固化7天的膜,根据DIN EN53504(拉伸速度:200mm/min)测定拉伸强度,断裂伸长率和在0.5%-5%伸长率下的弹性模量。

根据气泡数量定性评价气泡形成,该气泡在用于机械测试的膜(膜层厚度2mm)的固化(在23℃和50%相对空气湿度下)过程中产生。

第一次对直接预先施用的组合物和另一次对在23℃和50%相对空气湿度下固化7天之后的组合物,通过由鼻子在10cm的距离处闻而评价流延膜的气味。

聚氨酯预聚物的制备

聚氨酯预聚物PP1

由已知方法在80℃下将259g多元醇Acclaim®4200N,517g多元醇Caradol® MD34-02,124g 的 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI;Desmodur® 44MC L,Bayer)和100g邻苯二甲酸二异癸酯反应得到NCO封

端的聚氨酯预聚物。反应产物具有滴定分析测定的游离异氰酸酯基团含量为 2.30%，基于聚氨酯预聚物，和在 20℃下的粘度为 56Pa·s。

聚氨酯预聚物 PP2

由已知方法在 80℃下将 845g 多元醇 Acclaim® 4200N 和 115g 的 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI; Desmodur® 44MC L,Bayer)反应得到 NCO 封端的聚氨酯预聚物。反应产物具有滴定分析测定的游离异氰酸酯基团含量为 1.96%和在 20℃下的粘度为 37Pa·s。

聚氨酯预聚物 PP3

由已知方法在 80℃下将 937g 多元醇 Acclaim® 4200N，57g 三丙二醇和 285g 的 4,4' -亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI; Desmodur® 44MC L,Bayer)反应得到 NCO 封端的聚氨酯预聚物。反应产物具有滴定分析测定的游离异氰酸酯基团含量为 3.76%和在 20℃下的粘度为 58Pa·s。

聚氨酯预聚物 PP4

由已知方法在 100℃下将 1515g 多元醇 Acclaim® 12200 和 82g 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI; Vestanat® IPDI,Degussa)反应得到 NCO 封端的聚氨酯预聚物。反应产物具有滴定分析测定的游离异氰酸酯基团含量为 0.93%和在 20℃下的粘度为 45Pa·s。

聚醛亚胺的制备

聚醛亚胺 PA1

向装配回流冷凝器和水分离器(Dean Stark)的圆底烧瓶中称量加入 40.5g 甲醛(在水中的 37%浓度,无甲醇)，36.0g 异丁醛，100.0g 月桂酸和 1.0g 的 4-甲苯磺酸并置于氮气气氛下。将混合物在油浴中采用剧烈搅拌加热，接着水开始分离出。在四小时之后，浴温升高到 170℃和在水射流真空下将装置抽真空直到不再有物质分离出。在分离器中收集总计约 35ml 馏出物。冷却反应混合物和从滴液漏斗加入 48.6g 的 Jeffamine® D-230。其后完全蒸馏出挥发性组分。如此获得反应产物，该产物在室温下为液体,具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 2.17mmol NH_2/g 和在 20℃下的粘度为 700mPa·s。

聚醛亚胺 PA2

如对于聚醛亚胺 PA1 所述，将 42.8g 甲醛(在水中的 37%浓度,无甲醇)，38.0g 异丁醛，150.0g 硬脂酸和 1.0g 的 4-甲苯磺酸反应，其中分离出约 37ml 水，和向在此获得的反应混合物中掺入 57.0g 的 Jeffamine® D-230。脱除挥发性组分后得到在室温下具有乳膏稠度的反应产物，该产物具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 1.93mmol NH_2/g。

聚醛亚胺 PA3

向装配回流冷凝器、温度计和水分离器(Dean Stark)的圆底烧瓶中称量加入 11.0g 低聚甲醛，40.0g 的 2-甲基戊醛，64.0g 月桂酸和 0.5g 的 4-甲苯磺酸并置于氮气气氛下。将混合物在油浴中采用剧烈搅拌加热到 100℃直到回流速率已显著降低。接着，关闭回流冷却装置，浴温升高到 130℃，然后水开始分离出。在 30 分钟之后，浴温升高到 170℃和在水射流真空下将装置抽真空 90 分钟。在分离器中收集总计约 14ml 馏出物。随后在高真空下精馏反应混合物。向 30.0g 获得的醛(月桂酸-2-甲基-2-丙基-3-氧代丙基酯)中随后从滴液漏斗加入 7.6g 的 HDA。在 80℃下在水射流真空下脱除挥发性组分后得到无色反应产物，该产物在室温下为液体，是完全无气味的和具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 2.72mmol NH_2/g。

IR: 2955, 2922, 2852, 1737 (C=O), 1667 (C=N), 1466, 1419, 1376, 1343, 1233, 1162, 1112, 1070, 1021, 1008, 939, 885, 863, 740, 722。

聚醛亚胺 PA4

如对于聚醛亚胺 PA1 所述，将 60.2g 甲醛(在水中的 37%浓度,无甲醇)，53.5g 异丁醛，100.0g 癸二酸和 1.0g 的 4-甲苯磺酸反应，其中分离出约 52ml 水。将在此获得的反应混合物冷却，向其中掺入 19.0g 正丁醇，搅拌 30 分钟和再次加热，然后水开始分离出。在一小时之后，浴温升高到 170℃和在水射流真空下将装置抽真空直到不再有物质分离出。在分离器中收集总计约 57ml(52ml+5ml)馏出物。将反应混合物冷却和向其中掺入 72.0g 的 Jeffamine® D-230。脱除挥发性组分后得到反应产物，该产物在室温下为液体，具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为

2.49mmol NH_2/g 和在 20℃下的粘度为 6700mPa·s。

聚醛亚胺 PA5

如对于聚醛亚胺 PA1 所述，将 40.5g 甲醛(在水中的 37%浓度,无甲醇)，36.0g 异丁醛，100.0g 月桂酸和 1.0g 的 4-甲苯磺酸反应，其中分离出约 35ml 水，并向在此获得的反应混合物中掺入 26.0g 的 MXDA。脱除挥发性组分后得到反应产物，该产物在室温下为液体和具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 2.33mmol NH_2/g。

聚醛亚胺 PA6

如对于聚醛亚胺 PA1 所述,将 22.3g 低聚甲醛,53.5g 异丁醛,49.5g 月桂酸,50.0g 癸二酸和 1.0g 的 4-甲苯磺酸反应,其中分离出将近 14ml 水，并向在此获得的反应混合物中掺入 33.0g 的 MPMD。脱除挥发性组分后得到反应产物，该产物在室温下为液体和具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 3.05mmol NH_2/g 和在 20℃下的粘度为 13000mPa·s。

聚醛亚胺 PA7

向装配温度计和水分离器(Dean Stark)的圆底烧瓶中称量加入 51.0g 的 3-羟基新戊醛(二聚体形式)，100.0g 月桂酸和 1.0g 的 4-甲苯磺酸并置于氮气气氛下。将混合物在油浴中采用剧烈搅拌加热，然后水开始分离出。在四小时之后，浴温升高到 170℃和在水射流真空下将装置抽真空直到不再有物质分离出。在分离器中收集总计足足 9ml 馏出物。冷却反应混合物和从滴液漏斗加入 48.6g 的 Jeffamine®D-230。其后完全蒸馏出挥发性组分。如此获得反应产物，该产物在室温下为液体，具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 2.19mmol NH_2/g 和在 20℃下的粘度为 700mPa·s。

聚醛亚胺 PA8

向圆底烧瓶中加入 100.0g 的 Jeffamine® D-230。采用良好冷却和剧烈搅拌，从滴液漏斗加入 75.0g 异丁醛。在搅拌 12 小时之后，蒸馏出挥发性组分。如此获得的在室温下为液体的反应产物具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 5.66mmol NH_2/g。

聚醛亚胺 PA9

向圆底烧瓶中加入 62.0g 的 Jeffamine®D-230。采用良好冷却和剧烈搅拌，从滴液漏斗加入 89.5g 的 2,2-二甲基-3-异丁酰氧基丙醛。在搅拌 10 分钟之后，蒸馏出挥发性组分。如此获得的在室温下为液体的反应产物具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 3.58mmol NH_2/g。

聚醛亚胺 PA10

如对于聚醛亚胺 PA9 所述，将 45.0g 的 MXDA 与 115.0g 的 2,2-二甲基-3-异丁酰氧基丙醛反应。如此获得的在室温下为液体的反应产物具有作为胺含量测定的醛亚胺含量为 4.43mmol NH_2/g。

实施例 1-4(本发明)和实施例 5-7(对比)

采用 0.5/1.0 的 NH_2/NCO 比例(即每当量聚氨酯预聚物的异氰酸酯基团对应的醛亚胺基团当量数)均匀混合表 1 中说明的聚氨酯预聚物和聚醛亚胺。将苯甲酸(200mg/100g 聚氨酯预聚物)加入到混合物中，再次均匀混合和将获得的混合物立即灌装入气密管中，将该气密管在 60℃下贮存 15 小时。然后将一部分混合物倾倒入由 PTFE 涂覆的金属板(膜厚度约 2mm)和在 23℃和 50%相对空气湿度下固化 7 天，其后测量完全固化膜的机械性能。通过测量在 60℃下贮存 7 天之前和之后的粘度，用管子的剩余内容物测定贮存稳定性。测试结果见表 1。

表 1

实施例	1	2	3	4	5 Ref.*	6 Ref.*	7 Ref.*
聚氨酯预聚物	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1
聚醛亚胺	PA1	PA2	PA3	PA4	PA8	PA9	-
贮存之前的粘度(Pa·s)	50	66	55	70	120	48	56
贮存之后的粘度(Pa·s)	59	79	58	81	-(胶凝化)	58	61
皮层形成时间(min)	35	38	32	45	25	29	>600
气泡形成	无	无	无	无	无	无	非常严重
拉伸强度(MPa)	1.3	1.2	2.0	1.1	1.2	1.2	n.m.
断裂伸长率(%)	150	160	160	130	140	150	n.m.
弹性模量 0.5-5%(MPa)	1.7	1.5	9.0	1.7	2.1	2.0	n.m.
施用时的气味	无	无	无	无	非常强烈	强烈	无
7 天之后的气味	无	无	无	无	轻微	强烈	无

(n.m.=不可测量) *Ref.=对比

结果显示实施例 1-4 的本发明组合物在贮存时稳定，具有良好的反应性(皮层形成时间)和无气泡地固化。它们在施用时或以后都不放出任何令人讨厌的气味，和在固化状态具有良好的机械性能。根据现有技术配制的对比例 5 在贮存时不稳定和具有强烈的气味。根据 US4469831 配制的对比例 6 在贮存稳定性、反应性、气泡形成和机械性能方面与实施例 1-4 相当；但是甚至在固化过程中，和也在固化后长时间内，它放出可明显感觉到的令人讨厌的气味。最后，完全没有用聚醛亚胺配制的对比例 7 的确是无气味的，但显示不足的反应性(缓慢的皮层形成时间)和形成气泡的强烈倾向。

实施例 8-9(本发明)和实施例 10(对比)

类似于在实施例 1 中所述，从不同的聚氨酯预聚物和聚醛亚胺制备组合物并测试(使用的 NH_2/NCO 比例=0.7/1.0)。

在此使用的聚氨酯预聚物和聚醛亚胺和测试结果见表 2。

表 2

实施例	8	9	10 对比
聚氨酯预聚物	PP2	PP2	PP2
聚醛亚胺	PA5	PA6	PA10
贮存之前的粘度(Pa·s)	32	36	34
贮存之后的粘度(Pa·s)	37	43	38
皮层形成时间(min)	40	50	40
气泡形成	无	无	无
拉伸强度(MPa)	9.1	3.0*	7.5
断裂伸长率(%)	1300	>1300	1300
弹性模量 0.5-5%(MPa)	3.6	0.8	4.5
施用时的气味	无	无	强烈
7 天之后的气味	无	无	强烈

*在最大伸长率(1300%)下的数值

结果显示实施例 8-9 的本发明组合物在贮存时稳定，具有良好的反

应性(皮层形成时间)和无气泡地固化。它们在此在施用期间或以后都不放出任何令人讨厌的气味，和在固化状态具有良好的机械性能。后者极大地依赖于使用的聚醛亚胺(或依赖于其所基于的多元胺)，如明显地由两个实施例之间的差异所示。根据 US4469831 配制的对比例 10 在贮存稳定性、反应性、气泡形成和机械性能方面相当；然而，甚至在固化期间和也在其后长时间内，它放出可明显感觉到的令人讨厌的气味。

实施例 11-12(本发明)和实施例 13(对比)

类似于在实施例 1 中所述，从不同的聚氨酯预聚物和聚醛亚胺制备组合物并测试(使用的 NH_2/NCO 比例=0.5/1.0)。

表 3

实施例	11	12	13 对比
聚氨酯预聚物	PP3	PP3	PP3
聚醛亚胺	PA7	PA5	PA9
贮存之前的粘度(Pa·s)	31	38	40
贮存之后的粘度(Pa·s)	37	44	44
皮层形成时间(min)	100	85	80
气泡形成	无	无	无
拉伸强度(MPa)	6.2	7.6	7.5
断裂伸长率(%)	860	900	700
弹性模量 0.5-5%(MPa)	1.7	5.0	2.4
施用时的气味	无	无	强烈
7 天之后的气味	无	无	强烈

在此使用的聚氨酯预聚物和聚醛亚胺以及测试结果见表 3。

结果显示实施例 11-12 的本发明组合物在贮存时稳定，具有良好的反应性(皮层形成时间)和无气泡地固化。它们在此在施用期间或以后都不放出任何令人讨厌的气味，和在固化状态具有良好的机械性能。后者随使用的聚醛亚胺(或随其所基于的多元胺)而变化，这在将两个实施例测试值加以比较时是显而易见的。根据 US4469831 配制的对比例 13 在

贮存稳定性、反应性、气泡形成和机械性能方面相当；然而，甚至在固化期间和也在其后长时间内，它放出可明显感觉到的令人讨厌的气味。

实施例 14(本发明)和实施例 15(对比)

类似于在实施例 1 中所述，从不同的聚氨酯预聚物和聚醛亚胺制备组合物并测试(使用的 NH_2/NCO 比例=0.9/1.0)。在此使用的聚氨酯预聚物和聚醛亚胺以及测试结果见表 4。

表 4

实施例	14	15 对比
聚氨酯预聚物	PP4	PP4
聚醛亚胺	PA4	PA10
贮存之前的粘度(Pa·s)	37	38
贮存之后的粘度(Pa·s)	42	41
皮层形成时间(min)	240	220
气泡形成	无	无
施用时的气味	无	强烈
7 天之后的气味	无	强烈

结果显示实施例 14 的本发明组合物在贮存时稳定，具有良好的反应性(皮层形成时间)和无气汽地固化。它们在此在施用期间或以后都不放出任何令人讨厌的气味。根据 US4469831 配制的对比例 15 在贮存稳定性、反应性、气泡形成方面相当；然而，在固化期间和之后，它放出可明显感觉到的令人讨厌的气味。