



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687775 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 200880023766. 4

C07D 295/125(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 07. 16

C08G 18/28(2006. 01)

C09J 175/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

07112503. 3 2007. 07. 16 EP

(56) 对比文件

EP 1772447 A, 2007. 04. 11,

EP 1384709 A, 2004. 01. 28,

ERIC C. BROWN ET AL. MODULAR SYNTHESSES

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 01. 07

OF MOLTIDENTATE LIGANDS WITH VARIABLE

N-DONORS:APPLICATIONS TO TRI- AND

TETRACOPPER(I) COMPLEXES. 《DALTON

TRANS. 》. 2007, 3035-3042.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/059267 2008. 07. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/010522 DE 2009. 01. 22

审查员 黄明辉

(73) 专利权人 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 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C07C 251/08(2006. 01)

C07D 213/53(2006. 01)

权利要求书8页 说明书53页

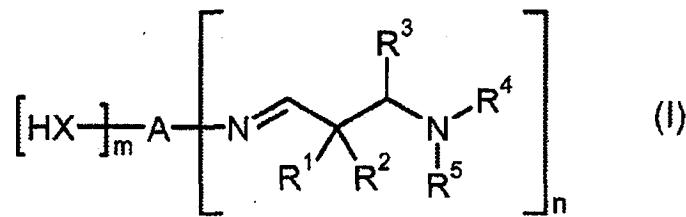
(54) 发明名称

醛亚胺以及包含醛亚胺的组合物

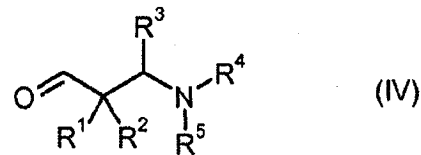
(57) 摘要

本发明的第一个方面涉及式 (I) 的醛亚胺。所述醛亚胺特别适合作为可固化组合物、特别是具有异氰酸酯基的单组分或双组分的组合物中的潜固化剂。由于所存在的反应性基团,其能够转化为含醛亚胺基的式 (X) 和 (XII) 的化合物,这是本发明的另一个方面。所述醛亚胺或含醛亚胺基的化合物能够首先用于粘合剂和密封剂中,但是也能用于涂层中,并且能够容易地由易获得的基础原料制得并具有良好的热稳定性。其叔氨基具有令人吃惊地低碱性并能在某些情况下在化学反应体系中发挥催化剂的作用。

1. 式 (I) 的醛亚胺



其由至少一种胺 B 与至少一种式 (IV) 的空间位阻脂族醛 ALD 的脱水缩合反应获得



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 具有如下所述的含义；

其中

A 或者是

在除去 n 个脂肪族伯氨基和 m 个 HX 基团之后的胺 B 的残基，

或者

与 R^7 一起是 (n+2)- 价的烃残基，且其具有 3 至 20 个碳原子以及任选地含有至少一个以醚氧或叔胺氮形式的杂原子；

n 是 1 或 2 或 3 或 4，以及

m 是 0 或 1 或 2 或 3 或 4，

条件是 m+n 是 2 或 3 或 4 或 5；

R^1 和 R^2

相互独立地表示具有 1 至 12 个碳原子的单价烃残基，

R^3 是氢原子或者烷基或者芳烷基或者烷氧羰基；

R^4 和 R^5 或者

相互独立地是单价脂肪族、环脂族或者芳脂族残基，且其具有 1 至 20 个碳原子并且没有羟基以及任选地含有以醚氧或叔胺氮形式的杂原子，

或者

一起是具有 3 至 20 个碳原子的二价脂肪族残基，且其是具有 5 至 8 个环原子的杂环的一部分，其中该环没有羟基并且除了氮原子之外还任选地含有以醚氧或叔胺氮形式的另外的杂原子；

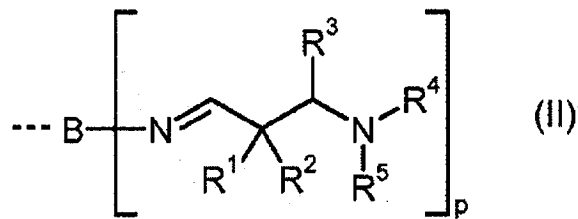
其中 R^4 和 R^5 不具有叔胺氮；

X 是 O 或 S 或 N- R^6 或 N- R^7 ，

其中 R^6 或者是

具有 1 至 20 个碳原子的单价烃残基，且其任选地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，

或者是式 (II) 的取代基



其中

p 是 0 或者是 1 至 10' 000 的整数, 以及

B 是 (p+1)- 价的烃残基, 且其任选地含有醚氧、叔胺氮、羟基、仲氨基或巯基; 以及

R⁷ 与 A 一起是 (n+2)- 价的烃残基, 且其具有 3 至 20 个碳原子以及任选地含有至少一个以醚氧或叔胺氮形式的杂原子;

其中所述的胺 B 除了一或多个伯氨基之外, 还具有至少一个以羟基、巯基或仲氨基形式的带有活泼氢的反应性基团, 并且所述的胺 B 选自如下:

- 带有多于一个仲氨基以及一个或多个伯氨基的脂肪族胺,
- 带有多于一个羟基以及一或多个伯氨基的羟基胺,
- 由羟基胺的氰乙基化或氰丁基化且随后氢化得到的带有至少一个羟基以及至少一个仲氨基的羟基多胺,
- 具有两个或更多个伯脂肪族氨基的多胺,
- 具有一或两个伯脂肪族氨基和一个仲氨基的化合物,
- 脂肪族羟基胺,
- 脂肪族巯基胺,
- 脂肪族、环脂族或芳脂族的二胺,
- 含有醚基的脂肪族二胺,
- 脂肪族三胺,
- 聚氧化亚烷基三胺。

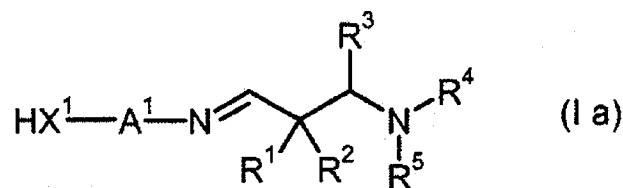
2. 如权利要求 1 所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于, n 是 1 或 2。

3. 如权利要求 1 所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于, R³ 是具有 1 至 12 个碳原子的烷基或者芳烷基或者烷氧羰基。

4. 如权利要求 1 所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于, R⁴ 和 R⁵ 一起是具有 3 至 20 个碳原子的二价脂肪族残基, 且其是具有 6 个环原子的杂环的一部分, 其中该环没有羟基并且除了氮原子之外还任选地含有以醚氧或叔胺氮形式的另外的杂原子。

5. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于 m = 1 或 2 或 3 或 4。

6. 如权利要求 5 所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于其是式 (Ia) 的醛亚胺



其中

A¹ 不具有活泼氢和不具有伯氨基, 并且

或者是

具有 2 至 20 个碳原子的二价烃残基, 且其任选地含有至少一个以醚氧或叔胺氮形式的杂原子,

或者

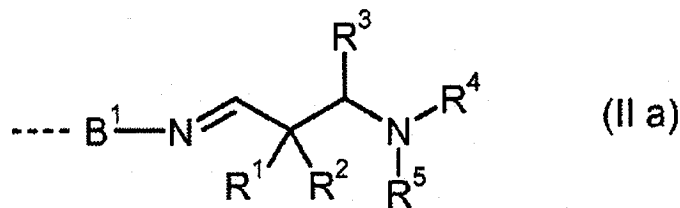
与 R^9 一起是三价烃残基, 其具有 3 至 20 个碳原子以及任选地含有至少一个以醚氧或叔胺氮形式的杂原子;

X^1 是 O 或 S 或 $N-R^8$ 或 $N-R^9$,

其中 R^8 或者是

具有 1 至 20 个碳原子的单价烃残基, 且其任选地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,

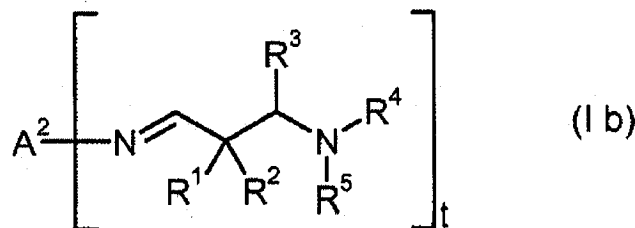
或者是式 (II a) 的取代基



其中 B^1 是二价烃残基, 其具有 2 至 12 个碳原子以及任选地具有醚氧或者叔胺氮; 以及 R^9 与 A^1 一起是三价烃残基, 其具有 3 至 20 个碳原子以及任选地含有至少一个以醚氧或叔胺氮形式的杂原子。

7. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于 $m = 0$ 。

8. 如权利要求 7 所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于其是式 (I b) 的醛亚胺



其中

t 是 2 或 3;

A^2 是具有 t 个伯氨基的多胺在除去 t 个伯氨基之后的残基并且不含活泼氢。

9. 如权利要求 8 所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于 t 是 2。

10. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于 R^1 和 R^2 分别是甲基。

11. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于 R^3 是氢。

12. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于 R^4 和 R^5

或者

相互独立地是乙基、丙基、异丙基、丁基、2-乙基己基、环己基或苄基,

或者

一起——包括氮原子在内——形成环。

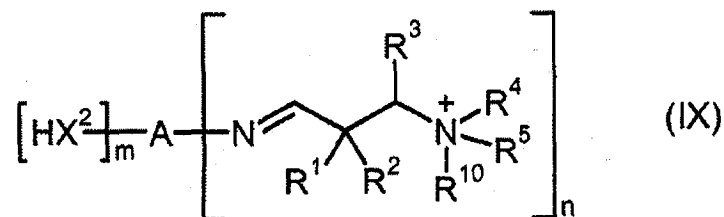
13. 如权利要求 12 所述的式 (I) 的醛亚胺, 其特征在于, R^4 和 R^5 所形成的环是吡咯烷环、哌啶环、吗啉环或 N -烷基哌嗪环。

14. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺,其特征在于 A 是选自以下的胺的残基: 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, 二亚乙基三胺, 二亚丙基三胺, 双六亚甲基三胺, 脂肪二胺, 5-氨基-1-戊醇, 6-氨基-1-己醇, 4-(2-氨基乙基)-2-羟基乙基苯, 3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇, 2-(2-氨基乙氧基)乙醇, 三亚乙基二醇单胺, 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。

15. 如权利要求 14 所述的式 (I) 的醛亚胺,其特征在于所述脂肪二胺是 N-椰油烷基-1,3-丙二胺、N-油烯基-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。

16. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺,其特征在于 A 是选自以下的胺的残基: 1,6-六亚甲基二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-戊二胺、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、2,2,4-和 2,4,4-三甲基己二胺、1,3-亚二甲苯基二胺、1,3-二-(氨基甲基)环己烷、二-(4-氨基环己基)-甲烷、二-(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、3(4),8(9)-二-(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、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4-氨基甲基-1,8-辛二胺和具有两或三个氨基的聚氧化亚烷基多胺,以及所述胺的混合物。

17. 式 (IX) 的醛亚胺



其通过质子化或烷基化由权利要求 1 至 16 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺获得,

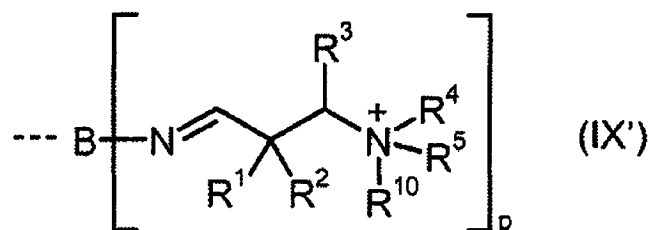
其中 R¹⁰ 是氢原子或者具有 1 至 20 个碳原子的烷基、环烷基或芳烷基;

X² 是 O 或 S 或 N-R¹¹ 或 N-R⁷; 以及

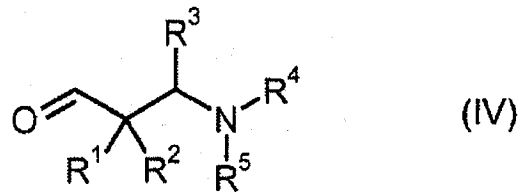
R¹¹ 或者是

具有 1 至 20 个碳原子的单价烃残基,且其任选地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,

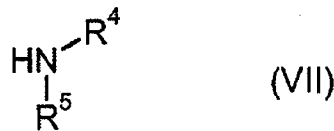
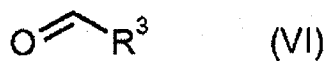
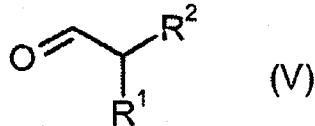
或者是式 (IX') 的取代基



18. 制备如权利要求 1 至 16 任一项所述的式 (I) 的醛亚胺的方法,其特征在于将式 (IV) 的醛 ALD 与胺 B 进行缩合反应,

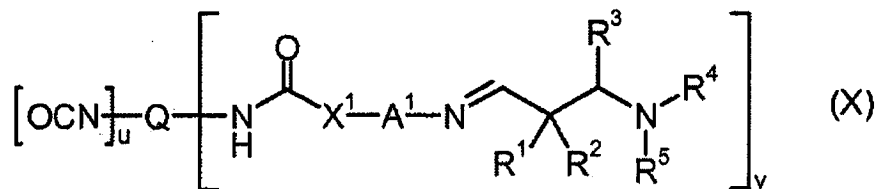


19. 如权利要求 18 所述的方法,其特征在于式 (IV) 的醛 ALD 通过将式 (V) 的醛 Y1、式 (VI) 的醛 Y2 以及式 (VII) 的脂肪族仲胺 C 彼此反应并分离出水而获得



20. 制备权利要求 19 所述的式 (IV) 的醛 ALD 的方法,其特征在于所使用的式 (V) 的醛 Y1 是异丁醛,所使用的式 (VI) 的醛 Y2 是甲醛以及所使用的式 (VII) 的胺 C 是选自以下的胺:二甲胺、二乙胺、二异丙胺、二丁胺、二异丁胺、N-甲基环己胺、N-甲基苄胺、N-异丙基苄胺、N-叔丁基苄胺、二苄胺、吡咯烷、哌啶、吗啉以及 2,6-二甲基吗啉。

21. 含醛亚氨基的化合物 AV,其特征在于其是式 (X) 的含醛亚氨基的化合物 AV1



其中

u 是 0 或 1 或 2 或 3 或 4 或 5,

v 是 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6,

条件是 (u+v) 是 2 或 3 或 4 或 5 或 6; 以及

Q 是具有 (u+v) 个异氰酸酯基的多异氰酸酯在除去所有异氰酸酯基之后的残基;
并且 X¹、A¹、R¹⁻⁵ 如权利要求 6 中定义。

22. 如权利要求 21 所述的含醛亚氨基的化合物 AV,其特征在于所述具有 (u+v) 个异氰酸酯基的多异氰酸酯是具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 PUP,其可通过至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯的反应获得。

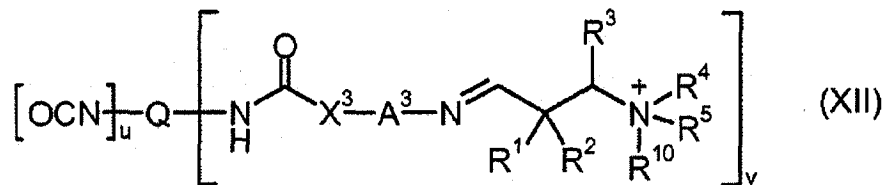
23. 如权利要求 21 所述的含醛亚氨基的化合物 AV,其特征在于所述具有 (u+v) 个异氰酸酯基的多异氰酸酯是以单体二异氰酸酯形式的或者以单体二异氰酸酯的低聚物形式的或者以单体二异氰酸酯的衍生物形式的多异氰酸酯 PI。

24. 如权利要求 23 所述的含醛亚氨基的化合物 AV,其特征在于所述多异氰酸酯是 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷、2,4-和 2,

6- 甲苯二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物、以及 4,4'-、2,4'- 和 2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物的低聚物或衍生物。

25. 含醛亚氨基的化合物 AV, 其通过质子化或烷基化由权利要求 21 至 24 任一项所述的含醛亚氨基的化合物 AV 获得。

26. 如权利要求 25 所述的含醛亚氨基的化合物 AV, 其特征在于其是式 (XII) 的含醛亚氨基的化合物 AV2



其中

u 是 0 或 1 或 2 或 3 或 4 或 5,

v 是 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6,

条件是 (u+v) 是 2 或 3 或 4 或 5 或 6;

Q 是具有 (u+v) 个异氰酸酯基的多异氰酸酯在除去所有异氰酸酯基之后的残基;

A³ 不具有活泼氢和伯氨基, 并且

或者是

具有 2 至 20 个碳原子的二价烃残基, 且其任选地含有至少一个以醚氧或叔胺氮形式的杂原子,

或者

与 R¹² 一起是具有 3 至 20 个碳原子的三价烃残基, 且其任选地含有至少一个以醚氧或叔胺氮形式的杂原子; 以及

X³ 是 O 或 S 或 N-R¹¹ 或 N-R¹²,

其中 R¹² 与 A³ 一起是具有 3 至 20 个碳原子的三价烃残基, 且其任选地含有至少一个以醚氧或叔胺氮形式的杂原子。

27. 一种可固化组合物, 其包含至少一种权利要求 1 至 17 任一项所述的醛亚胺或者权利要求 21 至 26 任一项所述的含醛亚氨基的化合物 AV, 以及至少一种多异氰酸酯。

28. 一种可固化组合物, 其包含至少一种权利要求 1 至 16 任一项所述的醛亚胺或者权利要求 21 至 24 任一项所述的含醛亚氨基的化合物 AV, 以及至少一种多异氰酸酯。

29. 如权利要求 28 所述的可固化组合物, 其特征在于该组合物是单组分湿固化组合物, 以及特征在于所述多异氰酸酯是具有脂肪族异氰酸酯基的多异氰酸酯 P1。

30. 如权利要求 29 所述的可固化组合物, 其特征在于所述具有脂肪族异氰酸酯基的多异氰酸酯 P1 是具有脂肪族异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 PUP1, 且其可通过至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯的反应获得。

31. 如权利要求 30 所述的可固化组合物, 其特征在于所述多异氰酸酯 P1 通过至少一种多元醇与至少一种具有脂肪族异氰酸酯基的单体二异氰酸酯的反应获得。

32. 如权利要求 29 所述的可固化组合物, 其特征在于所述具有脂肪族异氰酸酯基的多异氰酸酯 P1 是以单体脂肪族二异氰酸酯形式的或者其低聚物形式的多异氰酸酯 PI1。

33. 如权利要求 32 所述的可固化组合物,其特征在于所述具有脂肪族异氰酸酯基的多异氰酸酯 P1 是 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯或者 1- 异氰酸基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸基甲基环己烷的低聚物。

34. 如权利要求 28 所述的可固化组合物,其特征在于其是由组分 K1 和组分 K2 组成的双组分组合物,以及特征在于所述多异氰酸酯是多异氰酸酯 P2。

35. 如权利要求 34 所述的可固化组合物,其特征在于所述多异氰酸酯 P2 是以单体二异氰酸酯形式的或者以单体二异氰酸酯的低聚物形式的或者以单体二异氰酸酯的衍生物形式的多异氰酸酯 P12。

36. 如权利要求 35 所述的可固化组合物,其特征在于所述多异氰酸酯 P2 是 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯,1- 异氰酸基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸基甲基环己烷,2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物,4,4' -、2,4' - 和 2,2' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物的低聚物或衍生物。

37. 如权利要求 36 所述的可固化组合物,其特征在于所述 4,4' -、2,4' - 和 2,2' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物是室温下液体形式的 4,4' -、2,4' - 和 2,2' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物或者 4,4' -、2,4' - 和 2,2' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物与 4,4' -、2,4' - 和 2,2' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物 - 同系物的混合物。

38. 如权利要求 34 所述的可固化组合物,其特征在于所述多异氰酸酯 P2 是聚氨酯聚合物 PUP,其可通过至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯的反应获得。

39. 如权利要求 38 所述的可固化组合物,其特征在于所述多异氰酸酯 P2 通过至少一种多元醇与至少一种单体二异氰酸酯的反应获得。

40. 一种固化组合物,其通过如权利要求 27 至 39 任一项所述的可固化组合物与水反应获得。

41. 如权利要求 40 所述的固化组合物,其特征在于,所述的水是以空气湿度形式的水。

42. 如权利要求 1 至 17 任一项所述的醛亚胺或者如权利要求 21 至 26 任一项所述的含醛亚氨基的化合物 AV 在粘合剂、密封剂、浇铸材料、涂层、地面覆层、刷涂剂、漆料或者泡沫材料中的用途。

43. 如权利要求 1 至 17 任一项所述的醛亚胺或者如权利要求 21 至 26 任一项所述的含醛亚氨基的化合物 AV 在底漆中的用途。

44. 如权利要求 27 至 39 任一项所述的可固化组合物作为单 - 或双 - 组分的粘合剂、密封剂、浇铸材料、涂层、地面覆层、刷涂剂、漆料或者泡沫材料的用途。

45. 如权利要求 27 至 39 任一项所述的可固化组合物作为单 - 或双 - 组分的底漆的用途。

46. 利用如权利要求 44 或 45 所述的用途获得的制品。

47. 如权利要求 46 所述的制品,其特征在于所述制品是建筑物,

或者工业产品或消费品,

或者运输工具,

或者运输工具的附属部件,

或者家具业、纺织业或包装业的制品。

48. 如权利要求 47 所述的制品,其特征在於所述制品是地上或地下工程的建筑物。

49. 如权利要求 47 所述的制品,其特征在於所述制品是窗、家用器具。

50. 如权利要求 47 所述的制品,其特征在於所述制品是水陆车辆。

51. 如权利要求 47 所述的制品,其特征在於所述制品是汽车。

52. 如权利要求 47 所述的制品,其特征在於所述制品是客车、卡车、火车或船舶。

醛亚胺以及包含醛亚胺的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及醛亚胺领域。

现有技术

[0002] 醛亚胺是由伯胺与醛生成的缩合产物,其是已经为人们公知以久的一种物质类别。在与水接触时,醛亚胺可以水解为相应的胺和醛。由于这一特性,它们可分别用作胺或醛的保护形式。例如,醛亚胺用于聚氨酯化学,其中它们作为可通过水分活化的交联剂,所谓的“封闭的胺”或“潜固化剂”而用于具有异氰酸酯基团的单或双组分组合物。

[0003] 在具有异氰酸酯基的体系中,使用醛亚胺作为潜固化剂的优点尤其在于,因为经由所述封闭胺的固化反应(与异氰酸酯与水分的直接反应不同)不会在进行中释放出二氧化碳(CO₂)从而可以避免不希望的气泡的生成,并能够获得更高的固化速率和/或较长的敞开时间。但是,在具有异氰酸酯基团的组合物中使用醛亚胺作为潜固化剂也可引起一些问题。在单组分组合物的情况下,由于醛亚胺的存在,存储稳定性会受到强烈地限制。根据用来制备醛亚胺的醛以及在固化反应中再次释放的醛,所述组合物会另外具有极浓烈的气味,这对于许多应用而言是不能容忍的。

[0004] 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制备。WO 2007/036571 A1 描述了包含至少一个羟基、巯基或仲氨基的无气味的醛亚胺,其同样可由无气味的醛获得。这些无气味的醛可以在聚合物组合物中,尤其是在聚氨酯组合物中起到显著的增塑作用,而这可能是不希望的。而且,所述醛的相对高的分子量导致必须要以相对大的量使用由此制得的醛亚胺作为潜固化剂,这可使得它们的应用变得愈加昂贵。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明的目的在于提供新的醛亚胺,其可在可固化组合物中,尤其是在具有异氰酸酯基团的单或双组分组合物中,用作潜固化剂。

[0007] 令人惊讶地,已经发现如权利要求 1 所述的醛亚胺实现了这一目的且具有一些有益的特性。这些化合物在室温下通常为液态化合物,其几乎不具有任何醛的气味且可由易得的原料在一种简便的方法中从伯胺和具有叔氨基的空间位阻脂肪族醛制得。所述醛亚胺具有良好的热稳定性。其叔氨基具有令人惊讶的低碱性且在一些情形下可以在化学反应体系中显示出催化作用。

[0008] 这些醛亚胺适于,例如,作为潜固化剂用于具有对胺有反应性的基团例如环氧基、酰基以及尤其是异氰酸酯基的可固化组合物。尤其是在聚氨酯组合物中,它们具有非常优良的相容性以及很低的增塑作用。

[0009] 本发明另一内容一方面在于如权利要求 11 中所述的醛亚胺,另一方面也在于如权利要求 15 和 20 所述的含有醛亚氨基的化合物,其为所述醛亚胺的反应产物。

[0010] 本发明的再一项内容在于如权利要求 22 和 23 所述的包含所描述的醛亚胺和/或含有醛亚氨基的化合物的可固化组合物。

[0011] 最后,如权利要求 12 所述的用于制备所述醛亚胺的方法,如权利要求 30 所述的经

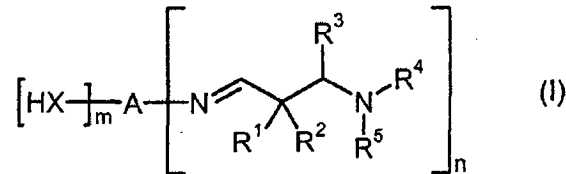
固化的组合物和如权利要求 31 和 32 所述的用途,以及如权利要求 33 所述的制品,也是本发明进一步的主题。

[0012] 本发明的其他方面为其他的独立权利要求的主题。本发明特别优选的实施方式为从属权利要求的主题。

[0013] 本发明的实施方式

[0014] 本发明的主题在于式 (I) 的醛亚胺

[0015]



[0016] 其中

[0017] A 或者是在除去 n 个脂肪族伯氨基和 m 个 HX 基团之后的胺的残基,

[0018] 或者与 R⁷ 一起是 (n+2)- 价的烃残基,且其具有 3 至 20 个碳原子以及任选地含有至少一个杂原子,特别是以醚氧或叔胺氮形式的杂原子;

[0019] n 是 1 或 2 或 3 或 4, 优选 1 或 2, 以及

[0020] m 是 0 或 1 或 2 或 3 或 4,

[0021] 条件是 m+n 是 2 或 3 或 4 或 5;

[0022] R¹ 和 R² 或者

[0023] 相互独立地是具有 1 至 12 个碳原子的单价烃残基,

[0024] 或者一起表示具有 4 至 12 个碳原子的二价烃残基,且其是任选经取代的具有 5 至 8、优选 6 个碳原子的碳环的一部分;

[0025] R³ 是氢原子或者烷基或者芳烷基或者烷氧羰基,尤其是具有 1 至 12 个碳原子的;

[0026] R⁴ 和 R⁵ 或者

[0027] 相互独立地是单价脂肪族、环脂族或者芳脂族残基,且其具有 1 至 20 个碳原子并且没有羟基以及任选地含有以醚氧或叔胺氮形式的杂原子,

[0028] 或者一起是具有 3 至 20 个碳原子的二价脂肪族残基,且其是任选经取代的具有 5 至 8 个、优选 6 个环原子的杂环的一部分,其中该环没有羟基并且除了氮原子之外还任选地含有以醚氧或叔胺氮形式的另外的杂原子;

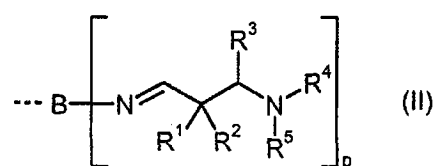
[0029] X 是 O 或 S 或 N-R⁶ 或 N-R⁷,

[0030] 其中 R⁶ 或者是

[0031] 具有 1 至 20 个碳原子的单价烃残基,且其任选地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,

[0032] 或者是式 (II) 的取代基

[0033]



[0034] 其中

[0035] p 是 0 或者 1 至 10'000 的整数, 并且

[0036] B 是 (p+1)- 价的烃残基, 且其任选地含有醚氧、叔胺氮、羟基、仲氨基或巯基; 并且

[0037] R⁷ 与 A 一起是 (n+2)- 价的烃残基, 且其具有 3 至 20 个碳原子以及任选地含有至少一个杂原子, 特别是以醚氧或叔胺氮形式的杂原子。

[0038] 本文化学式中的虚线均表示在取代基与其所属的分子的其余部分之间的键。

[0039] 术语“伯氨基”在本文中是指键接到有机基团上的 NH₂- 基形式的氨基。术语“仲氨基”是指其中氮原子键接到两个有机基团上的氨基, 并且这两个有机基团也可以一起是环的一部分。术语“叔氨基”是指其中氮原子键接到三个有机基团上的氨基, 其中这些有机基团中的两个也可以一起是环的一部分 (=叔胺氮)。

[0040] “脂肪族”是指其中氮原子仅仅键接到脂肪族、环脂族或芳脂族基团上的胺或者氨基。

[0041] 本文中术语“活泼氢”是指羟基、巯基或仲氨基的氢原子。

[0042] 优选地, 式 (I) 中的 R¹ 和 R² 均是甲基。

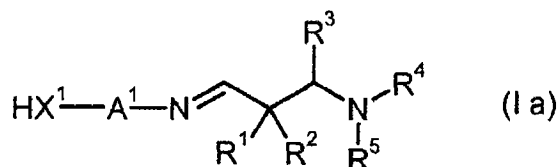
[0043] 优选地, 式 (I) 中的 R³ 是氢原子。

[0044] 优选地, R⁴ 和 R⁵ 不具有叔胺氮。

[0045] 在式 (I) 的醛亚胺的一个实施方案中, 系数 m 是 1 或 2 或 3 或 4, 优选 1。因此, 该醛亚胺具有至少一个活泼氢。

[0046] 特别优选的具有至少一个活泼氢的式 (I) 的醛亚胺是式 (Ia) 的醛亚胺,

[0047]



[0048] 其中

[0049] A¹ 不具有活泼氢和伯氨基, 并且

[0050] 或者是

[0051] 具有 2 至 20 个碳原子的二价烃残基, 且其任选地含有至少一个杂原子, 特别是以醚氧或者叔胺氮形式的杂原子,

[0052] 或者

[0053] 与 R⁹ 一起是三价烃残基, 且其具有 3 至 20 个碳原子以及任选地含有至少一个杂原子, 特别是以醚氧或者叔胺氮形式的杂原子;

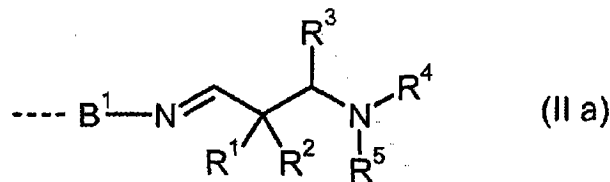
[0054] X¹ 是 O 或 S 或 N-R⁸ 或 N-R⁹,

[0055] 其中 R⁸ 或者是

[0056] 具有 1 至 20 个碳原子的单价烃残基, 且其任选地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,

[0057] 或者是式 (IIa) 的取代基

[0058]



[0059] 其中 B¹ 是二价烃残基,且其具有 2 至 12 个碳原子以及任选地具有醚氧或者叔胺氮;和

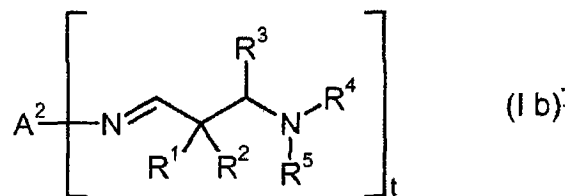
[0060] R⁹ 与 A¹ 一起是三价烃残基,且其具有 3 至 20 个碳原子以及任选地含有至少一个杂原子,特别是以醚氧或者叔胺氮形式的杂原子,

[0061] 以及 R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 具有如上所述的定义。

[0062] 在式 (I) 的醛亚胺的另一实施方案中,系数 m 是零以及系数 n 是 2 或 3 或 4。该醛亚胺是聚醛亚胺。名称以“聚(多)”开头的物质,例如聚醛亚胺、多胺或多异氰酸酯,在本文中是指形式上每分子中含有两个或更多个在它们的名称中出现的官能团的物质。

[0063] 特别优选的其中 m = 0 的式 (I) 的醛亚胺是式 (Ib) 的醛亚胺

[0064]



[0065] 其中

[0066] t 是 2 或 3, 优选 2;

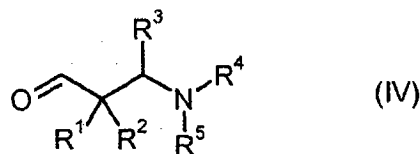
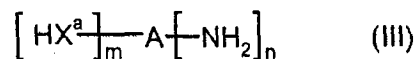
[0067] A² 是具有 t 个伯氨基的多胺在除去 t 个伯氨基之后的残基以及不含活泼氢;

[0068] 以及 R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 具有上述的含义。

[0069] 式 (Ib) 的醛亚胺不具有活泼氢。

[0070] 式 (I) 的醛亚胺可由至少一种式 (III) 的胺 B 与至少一种式 (IV) 的空间位阻脂族醛 ALD 的反应获得

[0071]



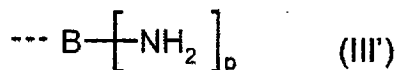
[0072] 其中

[0073] X^a 是 O 或 S 或 N-R^{6a} 或 N-R⁷,

[0074] 其中 R^{6a} 或者是具有 1 至 20 个碳原子的单价烃残基且其任选地具有至少一个羧酸酯基、腈基、硝基、膦酸酯基、磺基或磺酸酯基团,

[0075] 或者是式 (III') 的取代基

[0076]



[0077] 以及 m、n、A、B、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 p 具有如上所述的含义。

[0078] 式 (III) 的胺 B 与式 (IV) 的醛 ALD 之间的反应在脱水的缩合反应中进行。这种缩合反应是众所周知的并且记载在,例如, Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 第 XI/2 卷, 第 73 页起的内容中。在此,所述醛 ALD 相对于所述胺 B 的伯氨基以化学计量使用或者以化学计量过量的量使用。典型地,该缩合反应在存在溶剂的情况下进行,借助于该溶剂共沸除去在所述反应中形成的水。然而,为了制备式 (I) 的醛亚胺,优选不使用溶剂的制备过程,其中在所述缩合中形成的水通过施用真空直接从反应混合物中除去。由于不使用溶剂制备,在制备完成时不必蒸馏掉所述溶剂,这简化了制备过程。此外,所述醛亚胺因此不含可能引起令人讨厌的气味的溶剂残余物。

[0079] 合适作为胺 B 的是这样的化合物,其除了一或多个伯氨基之外,还具有至少一个以羟基、巯基或仲氨基形式的带有活泼氢的反应性基团。具有多于一个带有活泼氢的反应性基团的胺 B 的实例为

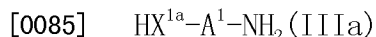
[0080] - 带有多于一个仲氨基以及一或多个伯氨基的脂肪族胺,例如 N,N'-二-(3-氨基丙基)乙二胺,三亚乙基四胺 (TETA),四亚乙基五胺 (TEPA),五亚乙基六胺和线性聚亚乙基胺的高级同系物, N, N' - 二-(3-氨基丙基)-乙二胺,由具有多个伯氨基的伯二胺和伯多胺如 N, N' - 二-(3-氨基丙基)乙二胺、N, N' - 二-(3-氨基丙基)-1,4-二氨基丁烷、N, N' - 二-(3-氨基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺、N, N' - 二-(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺的多重氰乙基化或氰丁基化且随后氢化得到的产物,以及不同聚合度的聚亚乙基亚胺(摩尔质量范围 500 至 1000000g/mol),如可从 BASF 以商品名 **Lupasol**[®] 购得的以纯的形式或作为水溶液的那些,其中这些聚亚乙基亚胺除了伯和仲氨基之外还包括叔氨基;

[0081] - 带有多于一个羟基以及一或多个伯氨基的羟基胺,尤其是聚烷氧基化的三元或更多元醇的或者聚烷氧基化的多元胺的衍生物,以及氨基糖类,例如葡糖胺或半乳糖胺;

[0082] - 由羟基胺例如 N-羟基乙基-1,2-乙二胺、N-羟基丙基-1,2-乙二胺、N-羟基乙基-1,3-丙二胺、N3-羟基乙基-1,3-戊二胺的氰乙基化或氰丁基化且随后氢化得到的,带有至少一个羟基以及至少一个仲氨基的羟基多胺。

[0083] 另外,合适的胺 B 是具有两个或更多个伯脂肪族氨基的多胺。具有多于三个伯脂肪族氨基的胺 B 的实例是聚乙烯胺或者带有伯氨基的共聚产物,例如由烯丙胺与(甲基)丙烯酸酯形成的。

[0084] 特别合适的胺 B 首先是式 (IIIa) 的胺 B1

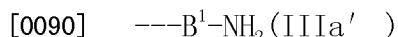


[0086] 其中

[0087] X^{1a} 是 O 或 S 或 N-R^{8a} 或 N-R⁹,

[0088] 其中 R^{8a} 或者是具有 1 至 20 个碳原子的单价烃残基,且其任选地具有至少一个羧酸酯基、腈基、硝基、膦酸酯基、磺基或磺酸酯基,

[0089] 或者是式 (III a') 的取代基



[0091] 以及 A¹、B¹ 和 R⁹ 具有如上所述的含义。

[0092] 胺 B1 尤其适于制备式 (Ia) 的醛亚胺。

[0093] 胺 B1 的实例是

[0094] - 具有一或两个伯脂肪族氨基和一个仲氨基的化合物, 例如 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-(2-氨基乙基)哌啶、二亚乙基三胺 (DETA)、双六亚甲基三胺 (BHMT)、3-(2-氨基乙基)氨基丙基胺; 由伯单胺及伯二胺的氰乙基化或氰丁基化且随后氢化得到的二胺和三胺, 所述伯单胺及伯二胺例如 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, 以及脂肪二胺例如 N-椰油烷基-1,3-丙二胺、N-油烯基-1,3-丙二胺、N-大豆烷基-1,3-丙二胺、N-牛油烷基-1,3-丙二胺或者 N-(C₁₆₋₂₂-烷基)-1,3-丙二胺, 例如来自 Akzo Nobel 的商品名为 **Duomeen**[®] 的那些; 由脂肪族的伯二胺或三胺与丙烯腈、马来酸二酯或富马酸二酯、柠康酸二酯、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺及甲基丙烯酰胺以及衣康酸二酯以 1 : 1 的摩尔比进行迈克尔型加成反应得到的产物;

[0095] - 脂肪族羟基胺, 例如 2-氨基乙醇、2-甲基氨基乙醇 (= 2-氨基-1-丙醇)、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-羟基乙基苯、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇; 二醇例如二乙二醇、二丙二醇、二丁二醇和这些二醇的高级低聚物和聚合物的带有一个伯氨基的衍生物, 例如 2-(2-氨基乙氧基)乙醇、三乙二醇单胺 (= 2-(2-(2-氨基乙氧基)乙氧基)乙醇)、 α -(2-羟基甲基乙基)- ω -(2-氨基甲基乙氧基)-聚(氧(甲基-1,2-乙二基)); 聚烷氧基化的三元或更多元醇的带有一个羟基和一个伯氨基的衍生物; 由二醇例如 3-(2-羟基乙氧基)-丙胺、3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)丙胺和 3-(6-羟基己氧基)丙胺的一次氰乙基化且随后氢化得到的产物;

[0096] - 脂肪族巯基胺, 例如 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-1-十二硫醇, 以及氨基硫糖, 例如 2-氨基-2-脱氧-6-硫葡萄糖。

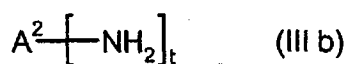
[0097] 优选的胺 B1 是 N-甲基-1,2-乙二胺、N-乙基-1,2-乙二胺、N-环己基-1,2-乙二胺、N-甲基-1,3-丙二胺、N-乙基-1,3-丙二胺、N-丁基-1,3-丙二胺、N-环己基-1,3-丙二胺、4-氨基甲基哌啶、3-(4-氨基丁基)哌啶、DETA、DPTA、BHMT, 以及脂肪二胺, 例如 N-椰油烷基-1,3-丙二胺、N-油烯基-1,3-丙二胺、N-大豆烷基-1,3-丙二胺和 N-牛油烷基-1,3-丙二胺; 由脂肪族伯二胺与马来酸二酯及富马酸二酯、丙烯酸及甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺及甲基丙烯酰胺, 优选与马来酸二酯, 尤其是马来酸二甲酯、二乙酯、二丙酯、二丁酯, 以及与丙烯酸酯, 尤其是丙烯酸甲酯, 以 1 : 1 的摩尔比进行迈克尔型加成反应得到的

产物；以及脂肪族的羟基胺或巯基胺，且其中所述伯氨基与羟基或巯基之间被至少 5 个原子的链或者被环隔开，尤其是 5-氨基-1-戊醇、6-氨基-1-己醇及其高级同系物，4-(2-氨基乙基)-2-羟基乙基苯、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、三亚乙基二醇单胺及其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。

[0098] 特别优选的胺 B1 是选自以下的胺：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, 脂肪二胺如 N-椰油烷基-1,3-丙二胺、N-油烯基-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、5-氨基-1-戊醇、6-氨基-1-己醇、4-(2-氨基乙基)-2-羟基乙基苯、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、三亚乙基二醇单胺、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。

[0099] 特别合适的胺 B 其次还是式 (IIIb) 的胺 B2

[0100]



[0101] 其中 A² 及 t 各自如已经定义的。

[0102] 胺 B2 尤其适于制备式 (Ib) 的醛亚胺。

[0103] 胺 B2 的实例为

[0104] - 脂肪族、环脂族或芳脂族的二胺，例如乙二胺、1,2-丙二胺、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-丁二胺、1,4-丁二胺、1,3-戊二胺 (DAMP)、1,5-戊二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷 (MPMD)、1,6-己二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺、2,2,4-和 2,4,4-三甲基己二胺 (TMD)、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺和甲基-双-(3-氨基丙基)胺、1,2-、1,3-和 1,4-二氨基环己烷、二(4-氨基环己基)甲烷、二(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、二(4-氨基-3-乙基环己基)甲烷、二(4-氨基-3,5-二甲基环己基)甲烷、二(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 (= 异佛尔酮二胺或者 IPDA)、2-和 4-甲基-1,3-二氨基环己烷及其混合物、1,3-和 1,4-二(氨基甲基)环己烷、2,5(2,6)-二(氨基甲基)双环 [2.2.1] 庚烷 (NBDA)、3(4),8(9)-二(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)、3,9-二(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺 [5.5] 十一烷以及 1,3-和 1,4-苯二甲胺；

[0105] - 含有醚基的脂肪族二胺，例如二(2-氨基乙基)醚、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4,7-二氧杂癸烷-2,9-二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、5,8-二氧杂十二烷-3,10-二胺以及这些二胺的高级低聚物，二(3-氨基丙基)聚四氢呋喃及其它具有在例如 350 至 5200 范围内的分子量的聚四氢呋喃二胺，以及聚氧化亚烷基二胺。后者典型地是从聚氧化亚烷基二醇的胺化得到的产物并且可以例如商品名 **Jeffamine**[®] (来自 Huntsman Chemicals)、Polyetheramin (来

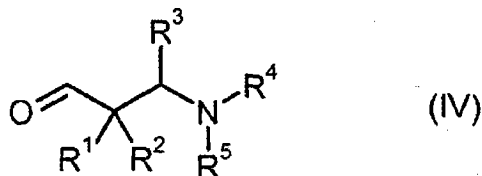
自 BASF) 或者 PC Amine[®] (来自 Nitroil) 获得。尤其合适的聚氧化亚烷基二胺是 Jeffamine[®] D-230、Jeffamine[®] D-400、Jeffamine[®] D-2000、Jeffamine[®] D-4000、Jeffamine[®] XTJ-511、Jeffamine[®] ED-600、Jeffamine[®] ED-900、Jeffamine[®] ED-2003、Jeffamine[®] XTJ-568、Jeffamine[®] XTJ-569、Jeffamine[®] XTJ-523、Jeffamine[®] XTJ-536、Jeffamine[®] XTJ-542、Jeffamine[®] XTJ-559; Polyetheramin D 230、Polyetheramin D 400 和 Polyetheramin D 2000、PC Amine[®] DA 250、PC Amine[®] DA 400、PC Amine[®] DA 650 和 PC Amine[®] DA 2000;

[0106] - 脂肪族三胺, 例如 4-氨基甲基-1,8-辛二胺、1,3,5-三(氨基甲基)苯、1,3,5-三(氨基甲基)环己烷;

[0107] - 聚氧化亚烷基三胺, 其典型地是从聚氧化亚烷基三醇的胺化得到的产物并且可以例如商品名 Jeffamine[®] (来自 Huntsman Chemicals)、Polyetheramin (来自 BASF) 或 PC Amine[®] (来自 Nitroil) 获得, 例如 Jeffamine[®] T-403、Jeffamine[®] T-5000; Polyetheramin T403、Polyetheramin T5000; 以及 PC Amine[®] TA 403、PC Amine[®] TA 5000。

[0108] 优选的胺 B2 是选自以下的多元胺: 1,6-己二胺、MPMD、DAMP、I PDA、TMD、1,3-苯二甲胺、1,3-二(氨基甲基)环己烷、二(4-氨基环己基)甲烷、二(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、3(4),8(9)-二(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、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4-氨基甲基-1,8-辛二胺以及具有两或三个氨基的聚氧化亚烷基多元胺, 尤其是可以商品名 Jeffamine[®] 从 Huntsman 获得的 D-230、D-400、D-2000、T-403 和 T-5000 型, 以及来自 BASF 或 Nitroil 的类似化合物, 以及所提及的多元胺的混合物。尤其优选的胺 B2 为所提及的二元胺。

[0109] 为了制备式 (I) 的醛亚胺, 另外使用至少一种式 (I V) 的空间位阻脂肪族醛 ALD
[0110]



[0111] 其中 R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 具有如上所述含义。

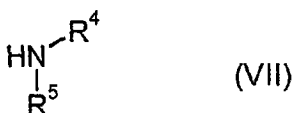
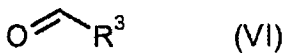
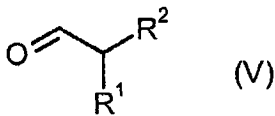
[0112] R¹ 和 R² 优选均是甲基, 以及 R³ 优选是氢原子。

[0113] R⁴ 和 R⁵ 优选相互独立地是乙基、丙基、异丙基、丁基、2-乙基己基、环己基或苄基, 或者它们一起——包括氮原子在内——形成环, 尤其是吡咯烷、哌啶、吗啉或 N-烷基哌啶环, 并且该环任选被取代。R⁴ 和 R⁵ 特别优选不具有叔胺氮。

[0114] 式 (IV) 的醛 ALD 尤其可作为曼尼希反应的产物或者类似于曼尼希反应的 α-氨

基烷基化的产物获得,如从技术文献中已知的那些;因此它们也可称为曼尼希碱。将式(V)的醛Y1、式(VI)的醛Y2和式(VII)的脂肪族仲胺C脱水转化为醛ALD

[0115]



[0116] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 具有如上所述定义。

[0117] 该反应可使用式(V)、(VI)和(VII)的游离试剂Y1、Y2和C来实施,或者所述试剂可部分地或全部地以衍生形式使用。例如,所述醛Y1可以烯醇化物、烯醇醚,尤其是以硅烯醇醚(Silylenolether)或烯胺的形式使用。所述醛Y2可以例如低聚物形式(在甲醛的情况下尤其以1,3,5-三噁烷或以多聚甲醛的形式),或者以水合物、半缩醛、缩醛、N,0-缩醛、缩醛胺或半缩醛胺的形式使用。最后,所述脂肪族仲胺C可以例如盐,尤其是以胺-盐酸盐或胺-硫酸氢盐,或者以甲硅烷基胺的形式使用。可以使用一部分游离形式的试剂以及一部分衍生形式的试剂或者仅从衍生形式出发。在使用衍生形式试剂的情况下,所述醛ALD在某些情形下同样会以衍生形式,例如作为盐得到;在这种情况下,可以通过适当的处理将其转变为式(IV)的游离形式。根据情况的不同,在该转变反应中另外使用助剂例如路易斯酸或催化剂可能是适当的。

[0118] 此外,所述反应可以其中所有三种试剂可彼此同时反应的一锅法反应进行;或者也可以选择分步法,即通过首先将所述试剂中的两个彼此反应,然后将由此得到的中间产物与第三种试剂反应,并且可以将所述中间产物分离或不分离。合适的此类中间产物尤其是亚胺鎓盐(Iminiumsälze),其从游离或衍生形式的醛Y2与脂肪族仲胺C的盐的反应获得,并且其可以与游离或衍生形式的醛Y1反应从而得到式(IV)的醛ALD的相应盐。这种分步过程可具有的优点是,使得温和反应条件成为可能且由此提供更高的产物收率。

[0119] 另外,所述反应可以在使用溶剂,尤其是极性溶剂例如水或醇的情况下进行,或者所述反应可以不使用溶剂来进行。

[0120] 在一个优选实施方案中,所述反应按一锅法反应并采用所有游离形式的试剂进行,并且在反应完成后通过蒸馏纯化所述醛ALD。该过程中优选不使用有机溶剂。

[0121] 合适的式(V)的醛Y1的实例为以下的醛:异丁醛、2-甲基丁醛、2-乙基丁醛、2-甲基-戊醛、2-乙基己醛、环戊基甲醛、环己基甲醛、1,2,3,6-四氢苯甲醛、2-甲基-3-苯基丙醛、2-苯基丙醛以及联苯乙醛。优选异丁醛。

[0122] 合适的式(VI)的醛Y2的实例为以下的醛:甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、苯乙醛、苯甲醛和取代的苯甲醛,以及乙醛酸酯,尤其是乙醛酸乙酯。优选甲醛。

[0123] 合适的式(VII)的胺C的实例为以下的脂肪族仲胺:二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二异丁胺、二仲丁胺、二己胺、二(2-乙基己基)胺、二环己胺、N-甲基丁胺、N-乙基丁胺、N-甲基环己胺、N-乙基环己胺、二-2-甲氧基乙胺、吡咯烷、哌啶、N-甲基苄

胺、N- 异丙基苄胺、N- 叔丁基苄胺、二苄基胺、吗啉、2,6- 二甲基吗啉、二(3- 二甲基氨基丙基) 胺、N- 甲基 - 或 N- 乙基哌嗪。

[0124] 优选的胺 C 为二甲胺、二乙胺、二异丙胺、二丁胺、二异丁胺、N- 甲基环己胺、N- 甲基苄胺、N- 异丙基苄胺、N- 叔丁基苄胺、二苄基胺、吡咯烷、哌啶、吗啉和 2,6- 二甲基吗啉。

[0125] 所述醛 ALD 优选通过使作为式 (V) 的醛 Y1 的异丁醛、作为式 (VI) 的醛 Y2 的甲醛与作为式 (VII) 的胺 C 的选自二甲胺、二乙胺、二异丙胺、二丁胺、二异丁胺、N- 甲基环己胺、N- 甲基苄胺、N- 异丙基苄胺、N- 叔丁基苄胺、二苄基胺、吡咯烷、哌啶、吗啉和 2,6- 二甲基吗啉的胺中的一种反应来制备。

[0126] 优选的醛 ALD 为 2,2- 二甲基 -3- 二甲基氨基丙醛、2,2- 二甲基 -3- 二乙基氨基丙醛、2,2- 二甲基 -3- 二丁基氨基丙醛、2,2- 二甲基 -3-(N- 吡咯烷基) 丙醛、2,2- 二甲基 -3-(N- 哌啶基) 丙醛、2,2- 二甲基 -3-(N- 吗啉基) 丙醛、2,2- 二甲基 -3-(N-(2,6- 二甲基) 吗啉基) 丙醛、2,2- 二甲基 -3-(N- 苄基甲基氨基) 丙醛、2,2- 二甲基 -3-(N- 苄基异丙基氨基) 丙醛和 2,2- 二甲基 -3-(N- 环己基甲基氨基) 丙醛。优选的醛 ALD 不具有任何另外的叔胺氮和具有较低的碱性。

[0127] 式 (IV) 的醛 ALD 具有一系列特殊的性质。例如,它们具有良好的热稳定性,因为在相对于醛基的 α 位上的碳原子不带有氢原子,因此仲胺消除形成烯烃是不可能的。它们对于空气氧的氧化还具有令人惊讶的良好稳定性。而且,它们的碱性(基于 3 位的中心叔胺氮)令人惊讶地显著低于对于类似结构的脂肪族胺所预期的;对醛 ALD 的共轭酸所测得的 pK_a 值比对于制备该醛 ALD 的仲胺 C 的共轭酸所测得的值低大约 2 个单位。这些令人惊讶的性质可能与胺基和醛基之间的分子内 1,4- 作用(氮的自由电子对与羰基的 π - 或 π^* - 轨道之间的轨道重叠)有关,如 P. Y. Johns on 等基于对 β - 氨基醛的 NMR 和 UV 光谱学研究假设的那样(J. Org. Chem., vol. 40, 19, 1975; 第 2710-2720 页)。

[0128] 最后,即使在相对低分子量的情况下,所述醛 ALD 仅具有轻微的或者不具有胺类气味。该低气味浓烈度的特性,对于醛而言是令人惊讶的,这可能首先是由于所提及的分子内 1,4- 作用的结果,其次是由于位于叔碳原子上的醛基的空间位阻的结果。

[0129] 式 (I) 的醛亚胺可以按已经描述的直接从胺 B 和醛 ALD 制备。

[0130] 具有 $N-R^6$ 取代基作为取代基 X 的式 (I) 的醛亚胺可以任选地通过与目前所描述的稍有不同的路线来制备。该合成路线在于,将式 (IV) 的醛 ALD 与二或三价的、优选二价的脂肪族伯胺(如先前已经作为胺 B2 描述过的)在第一步中反应,从而得到中间产物,该中间产物不仅包含一或两个醛亚氨基,还包含一或两个伯氨基,优选一个伯氨基。随后,在第二步中通过一次烷基化所述伯氨基将该中间产物转变为式 (I) 的醛亚胺。用于烷基化的化合物尤其是具有仅仅一个能够参与与伯胺的迈克尔型加成反应的活化双键的那些;这种化合物在下文中称为“迈克尔受体”。

[0131] 醛 ALD 在脱水缩合反应中与胺 B2 反应从而得到具有伯氨基的中间产物,如以上对于醛 ALD 与式 (III) 的胺 B 的反应所描述过的那些。但是,选择所述醛 ALD 与所述胺 B2 之间的化学计量关系以使得对于 1mol 含有两个伯氨基的胺 B2 使用 1mol 醛 ALD,或者使得对于 1mol 含有三个伯氨基的胺 B2 使用 2mol 醛 ALD。这里所使用的胺 B2 优选在氨基方面是不对称的。优选无溶剂的制备过程,其中在所述缩合中形成的水通过施加真空从反应混合物中除去。

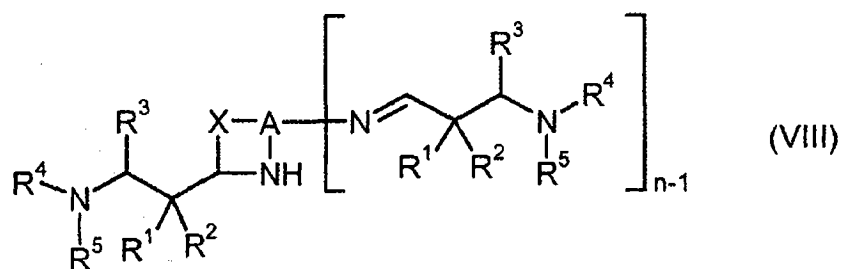
[0132] 将所述具有伯氨基的中间产物与所述迈克尔受体反应,例如,通过将所述中间产物与化学计量的或稍微化学计量过量的迈克尔受体混合,并在 20 到 110°C 的温度下加热所述混合物直到所述中间产物完全转变为式 (I) 的醛亚胺。所述反应优选不使用溶剂来进行。

[0133] 用于该制备的胺 B2 优选为其中伯氨基被至少五个原子的链或者被环隔开的二胺,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及其混合物,1,10-癸二胺、1,12-十二烷基二胺、1,3-和 1,4-二氨基环己烷、二(4-氨基环己基)甲烷、二(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 1,4-二(氨基甲基)环己烷、2,5(2,6)-二(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷、3(4),8(9)-二(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)、3,9-二(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-和 1,4-苯二甲胺,以及所述的含有醚基的脂肪族二胺和聚氧化亚烷基二胺。

[0134] 合适的迈克尔受体的实例为马来酸二酯或富马酸二酯,例如马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、富马酸二乙酯;柠康酸二酯,例如柠康酸二甲酯;丙烯酸或甲基丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯;衣康酸二酯,例如衣康酸二甲酯;肉桂酸酯,例如肉桂酸甲酯;乙烯基膦酸二酯,例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;乙烯基砜;乙烯基腈,例如丙烯腈、2-戊烯腈或富马二腈;1-硝基乙烯,例如β-硝基苯乙烯;以及 Knoevenage1-缩合产物,例如由马来酸二酯与醛例如甲醛、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。

[0135] 具有至少一个 HX 基团的式 (I) 的醛亚胺的那些实施方式可以任选地与环状形式处于平衡中,如式 (VIII) 中所示,其示例了其中系数 $m = 1$ 的情况。这些环状形式在氨基醛亚胺的情况下为环状缩醛胺,例如咪唑烷或四氢嘧啶;在羟基醛亚胺的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。

[0136]



[0137] 在式 (VIII) 中, n 、 A 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 X 各自如已经定义的。

[0138] 令人惊讶地,大多数含有 HX 基团的式 (I) 的醛亚胺不倾向于环化。尤其是对于氨基醛亚胺,可借助于 IR 和 NMR 光谱法显示出,这些化合物主要以开链形式即醛亚胺形式存在,而环状形式即缩醛胺形式不出现或仅以痕量出现。其中伯氨基与羟基或巯基分别被至少 5 个原子的链或被环隔开的羟基胺和巯基胺几乎不显示任何环化。

[0139] 式 (I) 的醛亚胺为迄今为止还没有被描述过的新化合物,并且具有令人惊讶的特

性。它们含有在处于 α 位的碳原子上不具有氢原子的空间位阻醛亚氨基,因此不能互变异构化为烯氨基。因此,这些醛亚氨基是受到特别良好保护(“封闭”)的伯氨基,其在隔绝水分的情况下,与对氨基具有反应性的化合物也不显示或仅显示低的反应性。而且,式(I)的醛亚胺具有在一些情况下在化学反应体系中可以发挥催化作用的叔氨基;但是,来源于所述叔氨基的式(I)的醛亚胺的碱性令人惊讶地低。此外,即使在基础的醛ALD的分子量相对低的情况下,式(I)的醛亚胺不具有或仅具有轻微的胺类气味。

[0140] 式(I)的醛亚胺具有良好的热稳定性,因为如上所述,所述醛亚氨基的 α 位的碳原子不带有氢原子,因此不可能消除仲胺形成烯烃。

[0141] 式(I)的醛亚胺在适宜条件下是贮存稳定的。当水分侵入时,其醛亚氨基可以形式上地经由中间产物水解生成氨基,并且释放出用于制备所述醛亚胺的相应的式(IV)的醛ALD,如已经描述的,它们是低气味或无气味的。由于该水解反应是可逆的并且所述化学平衡明显地在醛亚胺这一侧,所以可以认为,在不存在对胺具反应性的化合物的情况下,仅一部分醛亚氨基部分地或完全地水解。令人吃惊地,尽管存在叔氨基,所述醛亚氨基的水解可以通过酸来催化。

[0142] 式(I)的醛亚胺可在相对简单的过程中从易于获得的起始物质制备。如果在其制备过程中使用稀液状式(III)的胺B,则相应的式(I)的醛亚胺部分地同样是稀液状化合物。

[0143] 式(I)的醛亚胺可以广泛地使用。它们可以用于,例如,任何它们可用作式(IV)的醛ALD的或式(III)的胺B的来源的地方。更具体地,它们可在醛-和/或胺-反应系统中用于保护胺或保护醛的作用中,并且在那里视需要有目的地进行脱保护。更具体地,它们在其中存在与伯胺反应的化合物的体系中获得应用。所述脱保护通过水解实现,例如通过与水或湿气接触,尤其是空气湿气。令人惊讶地,尽管存在叔氨基,所述醛亚氨基的水解同样可以通过酸催化,恰如对于在分子中没有叔氨基的醛亚胺那样。

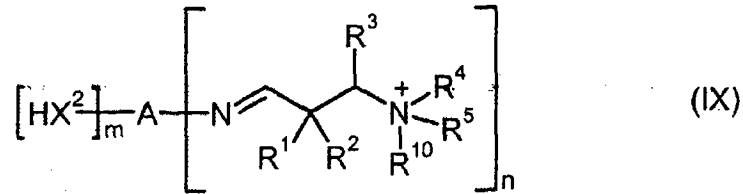
[0144] 另一方面,系数 m 大于零的式(I)的醛亚胺用于构建这些醛亚胺的进一步官能团化的反应产物。例如,系数 m 大于零的式(I)的醛亚胺可以与能与HX基团反应的化合物反应,尤其是在加成反应中。这类参与加成反应的合适的化合物带有反应性基团,例如异氰酸酯基、环氧基、酰基或者不同程度高度活化的双或三键,例如(甲基)丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、1-乙炔基羰基、1-丙炔基羰基、马来酰亚胺基、柠康酰胺基、乙烯基、异丙烯基或烯丙基。来自这种加成反应的带有醛亚氨基的反应产物如果需要可以水解为式(IV)的醛ALD以及带有伯氨基的化合物,然后用于进一步的反应,例如用于交联反应,该过程中能通过酸催化水解反应。

[0145] 另外,系数 m 大于零的式(I)的醛亚胺可用于制备含有醛亚氨基的化合物,该化合物适于例如作为反应性组合物,尤其是含有异氰酸酯基团的组合物的潜固化剂或共聚单体。

[0146] 而且,式(I)的醛亚胺可以用作化学反应体系的催化剂,例如在含有异氰酸酯基团的可固化组合物中,尤其是用以缩短其固化时间。

[0147] 最后,式(I)的醛亚胺可用作阳离子化合物的来源,其方式是通过将叔氨基部分或完全质子化为铵基或烷基化为季铵基。通过将式(I)的醛亚胺质子化或烷基化,可得到式(IX)的醛亚胺,

[0148]

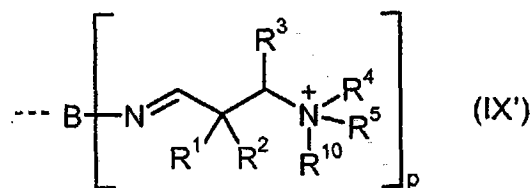


[0149] 其中

[0150] R^{10} 是氢原子或者具有 1 至 20 个碳原子的烷基、环烷基或芳烷基；[0151] X^2 是 O 或 S 或 $\text{N}-\text{R}^{11}$ 或 $\text{N}-\text{R}^7$ ，[0152] 其中 R^{11}

[0153] 或者是具有 1 至 20 个碳原子的单价烃残基，且其任选地具有至少一个羧酸酯基、腈基、硝基、膦酸酯基、磺基或磺酸酯基，或者是式 (IX') 的取代基；

[0154]

[0155] 以及 m 、 n 、 p 、 A 、 B 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 以及 R^7 各自如已经定义的。

[0156] 式 (IX) 的醛亚胺另外可由上面提及的式 (III) 的胺 B 之一与式 (IV) 的醛 ALD 得到，其中在与胺 B 反应之前，将所述醛 ALD 的叔氨基部分或完全质子化或烷基化。

[0157] 为了质子化式 (I) 的醛亚胺或醛 ALD，可以使用任何的 **Brønsted**-酸，例如盐酸、硫酸、磷酸、羧酸如乙酸或苯甲酸以及磺酸如甲磺酸或对甲苯磺酸。为了烷基化式 (I) 的醛亚胺或醛 ALD，可以使用已知的烷基化试剂，尤其是甲基化试剂，例如甲基碘、硫酸二甲酯、磷酸二甲酯、重氮甲烷、氟代硫酸甲酯或三甲基氧鎓 - 四氟硼酸盐。

[0158] 对于本领域技术人员显然的是，式 (IX) 的阳离子醛亚胺也包括平衡醛亚胺的正电荷的阴离子。

[0159] 式 (I) 或式 (IX) 的醛亚胺特别适于作为基于异氰酸酯或环氧树脂的组合物的组分，尤其是用于例如粘合剂、密封剂、浇铸材料、涂层、地面覆层、刷涂剂、漆料、底漆或泡沫材料。这种组合物优选含有至少一种酸，尤其是有机的羧酸或磺酸，或可水解为这些酸的化合物，并且尽管存在叔氨基，所述酸令人吃惊地催化所述醛亚胺的水解。

[0160] 特别地，式 (I) 的醛亚胺或式 (IX) 的醛亚胺适于作为含有异氰酸酯基团的单组分或双组分组合物，例如粘合剂、密封剂、浇铸材料、涂层、地面覆层、刷涂剂、漆料、底漆或泡沫材料的固化剂或固化剂前体。

[0161] 如已经提及的，式 (I) 的醛亚胺含有空间位阻的且不能互变异构为烯氨基的醛亚胺氨基，其为经特别良好保护的（“封闭的”）伯氨基。式 (I) 的醛亚胺可以与具有异氰酸酯基的化合物一起形成在隔绝水分的条件下存储稳定的混合物，即，基本上粘度恒定的混合物。含有具有游离脂肪族异氰酸酯基的化合物的那些和 / 或含有具有（例如用酚）封闭的芳香族异氰酸酯基的化合物的那些混合物是特别存储稳定的。

[0162] 与其中异氰酸酯基键接到芳香族基团的芳香族异氰酸酯或芳香族异氰酸酯基相

反,当异氰酸酯基键接到脂肪族、环脂族或芳脂族基团时,异氰酸酯基或异氰酸酯称为是“脂肪族的”。

[0163] 由具有异氰酸酯基的化合物和式 (I) 的醛亚胺组成的组合物一旦与水接触发生反应,所述醛亚胺水解为具有脲基的化合物。所述异氰酸酯基在此与通过醛亚胺水解而形式上释放出的伯氨基反应,同时释放出醛 ALD。相对于所述醛亚胺过量的异氰酸酯基直接与水分反应且同样地形成脲基。在异氰酸酯基与醛亚胺之间存在合适化学计量的情况下,所述组合物由于这些反应而固化;该过程也称为交联。所述异氰酸酯基与水解性醛亚胺的反应在此不必经由游离氨基进行。应理解的是,与水解反应中间产物的反应也是可能的。例如,可以设想到,半缩醛胺形式的水解性醛亚胺直接与异氰酸酯基反应。令人惊讶地,叔氨基的存在不妨碍所述醛亚胺的酸催化水解。

[0164] 式 (I) 的醛亚胺的叔氨基可以对所述异氰酸酯基的反应具有催化作用并且可因此促进交联。该促进作用额外地由叔氨基位于醛亚胺的醛部分这一事实支持。但是,在此所述叔氨基的碱性相对较低是有益的,因为强碱性的叔胺可过度促进异氰酸酯基尤其是与水的直接反应,这在固化过程中可具有干扰性作用。醛亚胺水解时释放出含有叔氨基的式 (IV) 的醛 ALD。由于它们相对小的尺寸,所述醛 ALD 在固化组合物中具有相当良好的运动性,这会另外地提高其对其他的异氰酸酯基的催化作用。当固化完成时,释放出的醛 ALD 保留在经固化的组合物中。它们在那儿具有优良的相容性,没有渗出倾向并仅具有较小的增塑作用,这通常是非常有益的。

[0165] 也可将式 (I) 的醛亚胺与水一起存储,条件是所述醛亚胺与异氰酸酯基团分开存储。只有当水-醛亚胺混合物接触到异氰酸酯基团时,水解才会进行直到完成。这是因为,与相应伯胺的反应相比,式 (I) 的醛亚胺与异氰酸酯基团之间的反应被高度延迟,甚至当所述醛亚胺与水一起存储时。

[0166] 同样地,可在组合物中使用式 (I) 的或式 (IX) 的醛亚胺,所述组合物在热的影响下固化,例如通过利用具有热不稳定的、封闭异氰酸酯基的化合物。另外,可在组合物中使用式 (I) 的或式 (IX) 的醛亚胺,所述组合物是反应性热熔型粘合剂或热熔型粘合剂。这种粘合剂包含可溶的化合物,尤其是具有异氰酸酯基的化合物;它们在室温下为固体并且温热或加热施用。

[0167] 本发明进一步提供含有醛亚胺的化合物 AV,其为使至少一种其中 $m = 1$ 的式 (I) 的醛亚胺,尤其是至少一种式 (Ia) 的醛亚胺与至少一种具有至少一个、优选至少两个能参与与 HX 基团的加成反应的反应性基团的化合物 D 反应而获得的加成产物。式 (I) 的醛亚胺的 HX 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从而得到含有醛亚胺的化合物 AV。

[0168] 当所述化合物 D 带有至少两个反应性基团且该反应以化学计量进行,即,以一摩尔当量的式 (I) 醛亚胺的活泼氢对应一摩尔当量的所述化合物 D 的反应性基团——由此其反应性基团完全转化——时,获得作为含有醛亚胺的化合物 AV 的聚醛亚胺。因此,聚醛亚胺可以简单的方式获得,而不需要借助于相应的伯多元胺(其受到技术和商业上的限制)用于其的制备。根据所述化合物 D 的以及式 (I) 的醛亚胺的结构、官能团和分子量,这些聚醛亚胺可以具有不同的性质;因此,使得它们可以适应特定应用的需求。这些聚醛亚胺尤其适于作为具有异氰酸酯基团的组合物的潜固化剂。

[0169] 通过式 (I) 的醛亚胺与化合物 D 以低于化学计量的反应,还可制备含有醛亚氨基的化合物 AV,其除一个或多个醛亚氨基之外,还具有一个或多个能实现聚合反应的其它反应性基团,所谓的杂官能 (heterofunktionelle) 化合物 AV。在这种情况下,相对于一摩尔当量的带有至少两个反应性基团的化合物 D 的反应性基团使用少于一摩尔当量的式 (I) 醛亚胺的活泼氢。所述化合物 D 本身可以是同 (homo-) 或杂官能的。这种杂官能化合物 AV,例如,可用作反应性聚合物组合物的共聚单体或潜固化剂;或者,在杂官能化合物 AV 除了至少一个醛亚氨基之外还具有至少一个可与水解性醛亚氨基反应来连接分子的反应性基团的情况下,还作为反应性聚合物组合物本身。对于含有醛亚氨基的化合物 AV 另外具有异氰酸酯基的情况,尤其如此。

[0170] 合适的化合物 D 是带有至少一个、优选多于一个以下所述能参与加成反应的反应性基团的物质,这些基团选自异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、环碳酸酯基、环氧基、环硫 (Episulfid-) 基、氮丙啶基、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 (Citraconimid-) 基、乙烯基、异丙烯基以及烯丙基基团。所述化合物 D 还可具有上面提及的那些中的不同的反应性基团。优选异氰酸酯基、环氧基、丙烯酰基、马来酰亚胺基、乙烯基、异丙烯基和烯丙基基团。特别优选异氰酸酯基。

[0171] 合适的化合物 D 的实例是

[0172] - 二官能或更高官能、单体的和 / 或低聚的脂肪族、环脂族、芳脂族和芳香族多异氰酸酯,例如 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、赖氨酸和赖氨酸酯二异氰酸酯、环己烷 -1,3- 和 -1,4- 二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物、1- 异氰酸基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸基甲基环己烷 (= 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- 二异氰酸基 -2,2,6- 三甲基环己烷 (TMCDI)、1,3- 和 1,4- 二 (异氰酸基甲基) 环己烷、m- 和 p- 苯二亚甲基二异氰酸酯 (m- 和 p-XDI)、1,3,5- 三 (异氰酸基甲基) 苯、m- 和 p- 四甲基 -1,3- 和 -1,4- 苯二亚甲基二异氰酸酯 (m- 和 p-TMXDI)、二 (1- 异氰酸基 -1- 甲基乙基) 萘、 α , α , α' , α' , α'' , α'' - 六甲基 -1,3,5- 均亚三甲苯基三异氰酸酯,二聚和三聚的脂肪酸异氰酸酯,例如 3,6- 双 (9- 异氰酸基壬基) -4,5- 二 (1- 庚烯基) 环己烯 (二聚的二异氰酸酯 (Dimeryldiisocyanat)、2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物 (TDI)、4,4' -、2,4' - 和 2,2' - 二苯基甲烷二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物 (MDI)、MDI 和 MDI- 同系物 (Homologen) 的混合物 (聚合的 MDI 或 PMDI)、1,3- 和 1,4- 亚苯基二异氰酸酯、2,3,5,6- 四甲基 -1,4- 二异氰酸苯、萘 -1,5- 二异氰酸酯 (NDI)、3,3' - 二甲基 -4,4' - 二异氰酸基联苯 (TODI)、三 (4- 异氰酸基苯基) 甲烷、三 (4- 异氰酸基苯基) 硫代磷酸酯;包括脲二酮基、异氰脲酸酯基或亚氨基噁二嗪二酮基团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官能和更高官能异氰酸酯;以及含有异氰酸酯的聚氨酯聚合物,即,多异氰酸酯与具有两个或更多个羟基的物质 (所谓“多元醇”),例如二官能或更高官能的醇,二醇或者氨基醇,多羟基官能的聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯或聚烃,尤其是聚醚反应的具有多于一个异氰酸酯基的反应产物;

[0173] - 二官能或更高官能的环氧化物 (聚环氧化物),例如双 (2,3- 环氧环戊基) 醚,多

元的脂肪族和环脂族醇例如 1,4- 丁二醇、聚丙二醇和 2,2- 双(4- 羟基环己基) 丙烷的聚缩水甘油醚;多元苯酚例如间苯二酚、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) 乙烷的聚缩水甘油醚,苯酚与甲醛在酸性条件下获得的缩合产物,例如线性酚醛清漆和线性甲酚醛清漆(Kresolnovolaken),以及用所述醇和苯酚、或者用聚羧酸如二聚脂肪酸、或其混合物预增长的聚缩水甘油醚;多元羧酸例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸和六氢邻苯二甲酸的聚缩水甘油酯;胺、酰胺和杂环含氮碱的 N- 缩水甘油基衍生物,例如 N,N- 二缩水甘油基苯胺、N,N- 二缩水甘油基甲苯胺、N,N,0- 三缩水甘油基-4- 氨基苯酚、N,N,N',N' - 四缩水甘油基二(4- 氨基苯基) 甲烷、三缩水甘油基氰脲酸酯和三缩水甘油基异氰脲酸酯;

[0174] - 二官能或更多官能的化合物,其带有丙烯酰基、甲基丙烯酰基或丙烯酰胺基,例如三(2- 羟基乙基) 异氰脲酸酯-三(甲基) 丙烯酸酯、三(2- 羟基乙基) 氰脲酸酯-三(甲基) 丙烯酸酯、N,N',N'' - 三(甲基) 丙烯酰基-全氢三嗪;脂肪族聚醚、聚酯、线性酚醛清漆、苯酚、脂肪族或环脂族醇、二醇和聚酯二醇以及前述化合物的单-和多烷氧基化衍生物的二或更多官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如乙二醇-二(甲基) 丙烯酸酯、四乙二醇-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;二或更多官能的丙烯酰基-或者甲基丙烯酰基-官能的聚丁二烯、聚异戊二烯或其嵌段共聚物;二或更多官能的环氧化物,例如上述环氧化物,与丙烯酸和甲基丙烯酸的加合物;二或更多官能的聚氨酯(甲基) 丙烯酸酯;二或更多官能的丙烯酰胺,例如 N,N' - 亚甲基双丙烯酰胺;

[0175] - 二或更多官能的化合物,其带有 1- 乙炔基羰基或 -1 丙炔基羰基;

[0176] - 二或多官能的化合物,其带有马来酰亚胺基或柠康酰亚胺基,例如脂肪族、环脂族或芳香族的二和多元胺与马来酸酐或柠康酸酐的双马来酰亚胺和聚马来酰亚胺(Polykismaleimide),例如 α, ω - 二聚脂肪酸-二(马来酰亚胺)、4,4' - 二苯基甲烷-二(马来酰亚胺)、1,3- 苯二亚甲基-二(柠康酰亚胺);氨基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物(例如,可以商品名 Hycar[®] ATBN 从 Noveon 获得)与马来酸酐或柠康酸酐的双马来酰亚胺和聚马来酰亚胺;二异氰酸酯和多异氰酸酯与 N- 羟基乙基马来酰亚胺的二或更多官能的加合物;二或更多官能的醇与 6- 马来酰亚氨基己酸的酯;

[0177] - 二或更多官能的化合物,其带有乙烯基和/或异丙烯基,例如 1,3- 和 1,4- 二乙烯基苯、二乙烯基砜、巴豆酸乙烯酯、二亚烯丙基季戊四醇缩醛、1,3- 二异丙烯基苯和 1,3,5- 三异丙烯基苯、3-(2- 乙氧基氧乙氧基) 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- 乙氧基氧丁氧基三乙烯基硅烷、三(4- 乙氧基氧丁氧基) 乙烯基硅烷;二或更多官能的乙烯基醚和异丙烯基醚,例如二乙烯基醚、异丙烯基乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、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；

[0178] - 二或更多官能的化合物，其带有烯丙基，例如三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基磷酸酯；醇和二醇以及其单-和多烷氧基化衍生物的二或多官能的烯丙基醚，例如 1,4-二(烯丙基氧)丁烷、1,6-二(烯丙基氧)己烷、三乙二醇-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；羧酸的二或更多官能的烯丙基酯和烯丙基酰胺，例如二烯丙基邻苯二甲酸酯、二烯丙基间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯、二烯丙基草酸酯、二烯丙基癸二酸酯、二烯丙基马来酸酯、二烯丙基富马酸酯、二烯丙基衣康酸酯；二官能的烯丙基碳酸酯，例如二烯丙基碳酸酯、二-和三乙二醇-二(烯丙基碳酸酯)；二异氰酸酯和多异氰酸酯与缩水甘油、烯丙基醇或烯丙基乙二醇的二或更多官能的加合物，例如 1,6-六亚甲基-二(烯丙基氨基甲酸酯)；

[0179] - 以及二或更多官能的杂官能，即带有至少两个不同的以上提及的反应性基团的化合物，例如 4-烯丙基氧-苯基异氰酸酯，1-烯基异氰酸酯如乙烯基异氰酸酯、丙烯基异氰酸酯和异丙烯基异氰酸酯，2-异氰酸基乙基-甲基丙烯酸酯、1,2-二甲基-3-异氰酸基丙基-丙烯酸酯、p-异氰酸基苯乙烯、m-和 p-异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯 (m-和 p-TMI)、m-和 p-乙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯、异丙烯基- α , α , α' , α' -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、缩水甘油基烯丙基醚、缩水甘油氧基-三乙烯基硅烷、三缩水甘油氧基-乙烯基硅烷、N-(三乙烯基甲硅烷基氧甲基)马来酰亚胺；二异氰酸酯和多异氰酸酯与缩水甘油、烯丙基醇、烯丙基乙二醇、N-羟基乙基马来酰亚胺、羟基官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯例如 2-羟乙基-丙烯酸酯和-甲基丙烯酸酯的杂官能加合物；二异氰酸酯和多异氰酸酯的单-和多聚碳二亚胺与丙烯酸或甲基丙烯酸的杂官能加合物；二或更多官能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、乙烯基烯丙基邻苯二甲酸酯、乙二醇-(2-烯丙基苯基)-乙烯基醚、烯丙基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基丙烯酸酯、2-乙烯基氧乙基-(甲基)丙烯酸酯的杂官能加合物。

[0180] 尤其合适的化合物 D 是二或更多官能的脂肪族、环脂族、芳脂族和芳香族异氰酸酯，例如提及的单体和低聚的多异氰酸酯，以及多异氰酸酯与多元醇的反应产物且所述反应产物具有多于一个异氰酸酯基，所述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、聚炔多元醇以及这些多元醇的混合物。

[0181] 根据化合物 D 的反应性基团以及带有活泼氢的式 (I) 的醛亚胺的基团，生成含有醛亚氨基的化合物 AV 的加成反应可以亲核地或自由地进行。为了简明起见，术语“加成反应”在本文中应还包括开环取代反应，例如，涉及环氧化物与亲核试剂，因为这种不释放离核试剂作为分离分子的取代反应的结果等同于加成反应。当带有活泼氢的所述醛亚胺的反应性基团作为亲核试剂进攻化合物 D 的亲电子反应性基团时，加成反应亲核方式地进行，例如在异氰酸酯基上的氨基或羟基进攻的情况下。可提及的自由基加成反应的实例是丙烯酰基上的巯基的反应，对于这种加成反应，一般需要形成自由基的引发剂。

[0182] 得到含有醛亚氨基的化合物 AV 的式 (I) 醛亚胺与化合物 D 之间的反应在已知条件下进行，如对于参与特定反应的反应性基团之间的反应而言通常采用的条件，例如在 20 至 100°C 下。所述反应使用溶剂或者优选地不使用溶剂进行。如果合适，可结合使用助剂，例如催化剂、引发剂或稳定剂。对于氨基醛亚胺而言，与异氰酸酯的反应优选在室温下并且

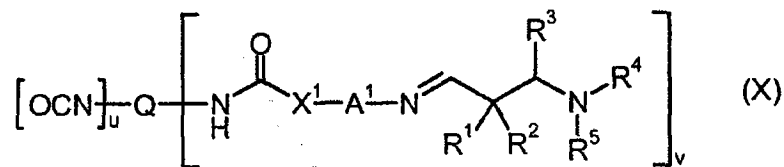
不使用催化剂进行,对于羟基-、巯基-以及脲醛亚胺,在 40 至 100°C 下并使用如用于异氰酸酯与醇之间的氨基甲酸酯化反应 (Urethanisierungsreaktion) 的催化剂进行,例如采用有机锡化合物、铋配合物、叔胺化合物或这些催化剂的组合。

[0183] 以所描述的方式获得的含有醛亚氨基的化合物 AV 类似于式 (I) 的醛亚胺,是几乎或完全无气味的。它们在适宜条件下是存储稳定的,尤其是在排除水分的条件下。杂官能的含有醛亚氨基的化合物 AV (其除了醛亚氨基之外,还含有另外的能实现聚合反应的反应性基团),当它们远离诱导这些反应性基团反应的因素,例如热或紫外辐射时,是存储稳定的。

[0184] 当水分侵入时,含有醛亚氨基的化合物 AV 的醛亚氨基可以形式上经由中间产物水解生成氨基,该过程中释放出用于制备所述醛亚胺的相应的式 (I V) 的醛 ALD,其同样地是几乎或完全无气味的。由于该水解反应是可逆的并且化学平衡明显地倾向于醛亚胺这一侧,可以认为,在不存在对胺具反应性的基团的情况下,仅一部分醛亚氨基将部分或完全地水解。在含有对胺具反应性的基团、尤其是异氰酸酯基的杂官能的含醛亚氨基的化合物 AV 的具体情况下,相反地,水解性的醛亚氨基进一步地例如与异氰酸酯基反应得到脲基。在这种情况下,结果是杂官能的含有醛亚氨基的化合物 AV 交联,这还可在没有另外物质参与的情况下,直接导致经固化的聚合物组合物。所述对胺具反应性的基团与水解性醛亚氨基的反应不需要必须经由氨基进行。应理解的是与水解反应中间产物的反应也是可行的。例如,可以设想到,水解性的半缩醛胺形式的醛亚氨基直接与对胺具反应性的基团反应。

[0185] 所述含有醛亚氨基的化合物 AV 可用作,例如阳离子的含醛亚氨基的化合物的来源,即通过将叔氨基部分或完全质子化得到铵基或烷基化得到季铵基。

[0186] 含醛亚氨基的化合物 AV 的一个优选实施方案是式 (X) 的含醛亚氨基的化合物 AV1
[0187]



[0188] 其中

[0189] u 是 0 或 1 或 2 或 3 或 4 或 5,

[0190] v 是 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6,

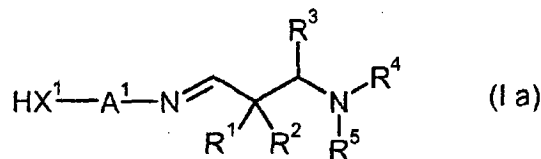
[0191] 条件是 (u+v) 是 2 或 3 或 4 或 5 或 6;

[0192] Q 是具有 (u+v) 个异氰酸酯基的多异氰酸酯除去所有异氰酸酯基之后的残基;

[0193] 以及 A¹、X¹、R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 各自如已经定义的。

[0194] 式 (X) 的含醛亚氨基的化合物 AV1 可通过至少一种式 (XI) 的多异氰酸酯与至少一种已经提及的式 (Ia) 的仅具有一个活泼氢的醛亚胺的反应获得。

[0195]



[0196] 在式 (XI) 中, Q、u 和 v 各自定义如已经描述的。

[0197] 在一个实施方案中, 合适的式 (XI) 的多异氰酸酯是具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 PUP。

[0198] 术语“聚合物”在本文献中一方面包括通过聚合反应(加成聚合、聚加成、缩聚)制备的, 在化学上一致但在聚合度、摩尔质量和链长方面不同的大分子的集合。该术语另一方面还包括所述来自聚合反应的大分子的集合的衍生物, 亦即通过例如给定的大分子上官能团的加成或取代的反应得到的并且可以是化学上一致或化学上不一致的化合物。该术语进一步也包括所谓的预聚物, 亦即其官能团参与大分子构建的反应性低聚的预加合物。

[0199] 术语“聚氨酯聚合物”包括所有通过所谓二异氰酸酯聚加成反应制备的聚合物。其还包括那些几乎或完全不含氨基甲酸酯基团的聚合物。聚氨酯聚合物的实例是聚醚-聚氨酯、聚酯-聚氨酯、聚氨酯-聚脲、聚脲、聚酯-聚脲、聚异氰脲酸酯或聚碳二亚胺。

[0200] 合适的具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 PUP 可通过至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯的反应获得。

[0201] 可用于制备聚氨酯聚合物 PUP 的多元醇可以是, 例如以下多元醇或其混合物:

[0202] - 聚醚多元醇, 也称为聚氧化亚烷基多元醇或低聚醚醇, 其是环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-或2,3-环氧丁烷、四氢呋喃或其混合物的聚合产物, 并且可能情况下借助于起始剂分子(Startermoleküle)进行聚合, 所述起始剂分子例如水、氨、1,2-乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、异构的二丙二醇类和三丙二醇类、异构的丁二醇类、戊二醇类、己二醇类、庚二醇类、辛二醇类、壬二醇类、癸二醇类、十一烷基二醇类、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、苯胺以及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 测得, 且以每克多元醇的毫当量不饱和度(mEq/g)给出)的聚氧化亚烷基多元醇(例如借助于所谓的双金属氰化物络合催化剂(DMC-催化剂)制得), 也可以使用具有更高不饱和度的聚氧化亚烷基多元醇(例如借助于阴离子催化剂如 NaOH、KOH、CsOH 或碱金属醇盐制得)。

[0203] 特别合适的聚醚多元醇是聚氧化亚烷基二醇和-三醇, 尤其是聚氧化亚烷基二醇。特别合适的聚氧化亚烷基二醇和-三醇是聚氧化亚乙基二醇和-三醇以及聚氧化亚丙基二醇和-三醇。

[0204] 特别合适的是具有低于 0.02mEq/g 的不饱和度且具有 1000-30,000g/mol 范围的分子量的聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇, 以及具有 400-8,000g/mol 范围的分子量的聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇。“分子量”或“摩尔质量”在本文中总是指平均分子量 M_n 。尤其合适的是具有低于 0.02meq/g 的不饱和度且具有 1000 至 12000 范围内分子量、尤其是在 1000 与 8000g/mol 之间的聚氧化亚丙基二醇。这种聚醚多元醇是商售的,

例如,由 Bayer 以商品名 **Acclaim**[®] 销售。

[0205] 同样地,特别合适的是所谓的“EO-封端”(环氧乙烷-封端的)聚氧化亚丙基二醇和-三醇。后者是特殊的聚氧化亚丙基-聚氧化亚乙基多元醇,其例如通过如下方法获得:在所述聚丙氧基化反应结束后,将纯的聚氧化亚丙基多元醇用环氧乙烷烷氧基化并由此使其具有伯羟基。

[0206] - 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。

[0207] - 聚酯多元醇,亦称低聚酯醇,通过已知方法制得,尤其是通过羟基羧酸的缩聚或者脂肪族和/或芳香族多羧酸与二或多元醇的缩聚。

[0208] 尤其合适的聚酯多元醇是由二到三元、尤其二元醇(例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-己二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,12-羟基硬脂醇、1,4-环己烷二甲醇、二聚脂肪酸二醇(二聚二醇(Dimerdiol))、羟基特戊酸新戊二醇酯、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或者上述醇的混合物)与有机的二或三元羧酸、尤其是二羧酸或者其酸酐或酯(例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、三甲基己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和偏苯三酸酐,或者上述酸的混合物)制得的那些,以及由内酯,例如 ϵ -己内酯和起始剂如上述的二或三元醇形成的聚酯多元醇。

[0209] 特别合适的聚酯多元醇是聚酯二醇。

[0210] - 聚碳酸酯多元醇,如通过例如上述用于构建聚酯多元醇所使用的醇类与碳酸二烷基酯如碳酸二甲酯、碳酸二芳基酯如碳酸二苯酯或光气的反应可获得的那些;

[0211] 特别合适的物质是聚碳酸酯二元醇。

[0212] - 带有至少两个羟基以及具有至少两个不同的且含如上所述类型的聚醚、聚酯和/或聚碳酸酯结构的嵌段的嵌段共聚物。

[0213] - 聚丙烯酸酯多元醇以及聚甲基丙烯酸酯多元醇。

[0214] - 多羟基官能的脂肪和油,例如天然脂肪和油,特别是蓖麻油;或者通过对天然脂肪和油进行化学改性而获得的——所谓的油脂化学的——多元醇,例如通过对不饱和的油进行环氧化并随后用羧酸或醇进行开环作用而得到的环氧聚酯或环氧聚醚,或者通过氢甲酰化和氢化不饱和的油而得到的多元醇;或者由天然脂肪和油通过分解工艺如醇解或臭氧分解并随后对如此获得的分解产物或其衍生物进行化学键接,例如酯交换或二聚作用而得到的多元醇。合适的天然脂肪和油的分解产物特别是脂肪酸和脂肪醇以及脂肪酸酯,特别是甲基酯(FAME),其例如可以通过氢甲酰化和氢化成羟基脂肪酸酯而被衍生化。

[0215] - 聚烃多元醇,也称为低聚碳氢化合物醇(Oligohydrocarbonole),例如多羟基官能的聚烯烃、聚异丁烯、聚异戊二烯;多羟基官能的乙烯-丙烯-、乙烯-丁烯-或乙烯-丙烯-二烯-共聚物,例如它们可由 Kraton Polymers 公司制得;多羟基官能的二烯聚合物,特别是1,3-丁二烯的,其特别也能由阴离子聚合制得;多羟基官能的由二烯如1,3-丁二烯或二烯混合物与乙烯基单体如苯乙烯、丙烯腈、氯乙烯、醋酸乙烯酯、乙烯醇、异丁烯和异戊二烯得到的共聚物,例如多羟基官能的丙烯腈/丁二烯共聚物,其可例如由羧基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物(可从 Noveon 以商品名 **Hycar**[®] CTBN 商业获得)以及环氧化物或氨基醇制备;以及二烯的氢化多羟基官能的聚合物或共聚物。

[0216] 这些提及的多元醇优选具有 250-30000g/mol, 尤其是 400-20000g/mol 的平均分子量, 以及优选具有 1.6 至 3 范围内的平均 OH 官能度。

[0217] 除了上述这些多元醇之外, 还可以在制备聚氨酯聚合物 PUP 时并用少量的低分子量的二元醇或更多元醇, 例如 1,2- 乙二醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、异构的二丙二醇和三丙二醇、异构的丁二醇、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、二聚脂肪醇如二聚脂肪醇二醇、1,1,1- 三羟甲基乙烷、1,1,1- 三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、前述二元和更多元醇的低分子量烷氧基化产物, 以及前述醇的混合物。

[0218] 用于制备聚氨酯聚合物 PUP 的多异氰酸酯可以是脂肪族、环脂族或芳香族多异氰酸酯, 尤其是二异氰酸酯, 例如以下:

[0219] - 单体脂肪族二异氰酸酯, 例如 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)、1,10- 十亚甲基二异氰酸酯、1,12- 十二亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯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混合物, 1- 甲基-2,4- 和 -2,6- 二异氰酸基环己烷和这些异构体的任意混合物 (HTDI 或 H₆TDI)、1- 异氰酸基-3,3,5- 三甲基-5- 异氰酸基甲基环己烷 (= 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 或 H₂MDI)、1,4- 二异氰酸基-2,2,6- 三甲基环己烷 (TMCDI)、1,3- 和 1,4- 二(异氰酸基甲基) 环己烷、m- 和 p- 苯二亚甲基二异氰酸酯 (m- 和 p-XDI)、m- 和 p- 四甲基-1,3- 和 -1,4- 苯二亚甲基二异氰酸酯 (m- 和 p-TMXDI)、二(1- 异氰酸基-1- 甲基乙基) 萘。

[0220] - 单体芳香族二异氰酸酯, 例如 2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物 (TDI)、4,4'- 和 2,4'- 和 2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物 (MDI)、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'- 二异氰酸基联苯 (TODI)、联茴香胺二异氰酸酯 (DADI)。

[0221] - 上述单体脂肪族或芳香族二异氰酸酯的低聚物和聚合物。

[0222] - 上述多异氰酸酯的任意混合物。

[0223] 优选的是单体二异氰酸酯, 尤其是 MDI、TDI、HDI 和 IPDI。

[0224] 聚氨酯聚合物 PUP 以已知方式直接从多异氰酸酯和多元醇制备, 或者通过逐步加合法, 也称为链增长反应制备。

[0225] 在一个优选实施方案中, 所述聚氨酯聚合物 PUP 经由至少一种多异氰酸酯与至少一种多元醇的反应制得, 其中异氰酸酯基相对于羟基以化学计量过量存在。有利地, 所述异氰酸酯基与羟基之间的比例为 1.3 至 5, 尤其是 1.5 至 3。

[0226] 有利地, 该反应在所使用的多元醇和多异氰酸酯以及所形成的聚氨酯聚合物以液态存在的温度下进行。

[0227] 所述聚氨酯聚合物 PUP 具有优选大于 500g/mol 的分子量, 尤其是 1000 与 50000g/mol 之间的某一分子量, 优选是 2000 与 30000g/mol 之间的某一分子量。

[0228] 而且, 所述聚氨酯聚合物 PUP 优选具有 1.8 至 3 范围内的平均官能度。

[0229] 在一个另外的实施方案中, 适于与式 (Ia) 的醛亚胺反应的式 (XI) 的多异氰酸酯

是以单体二异氰酸酯或单体二异氰酸酯的低聚物或单体二异氰酸酯的衍生物形式的多异氰酸酯 PI, 其中适合于此的二异氰酸酯是如已经提及的适于制备聚氨酯聚合物 PUP 的相同的单体二异氰酸酯。

[0230] 合适的多异氰酸酯 PI 尤其是单体二异氰酸酯的, 尤其是 HDI、IPDI、TDI 和 MDI 的低聚物或衍生物。商业可获得的类型尤其是 HDI- 缩二脲, 例如 **Desmodur[®] N 100** 和 **N 3200** (Bayer)、**Tolonate[®] HDB** 和 **HDB-LV** (Rhodia) 以及 **Duranate[®] 24A-100** (Asahi Kasei); HDI- 异氰脲酸酯, 例如 **Desmodur[®] N 3300**、**N 3600** 和 **N 3790BA** (都来自 Bayer)、**Tolonate[®] HDT**、**HDT-LV** 和 **HDT-LV2** (Rhodia)、**Duranate[®] TPA-100** 和 **THA-100** (Asahi Kasei) 以及 **Coronate[®] HX** (Nippon Polyurethane); HDI- 脲二酮, 例如 **Desmodur[®] N 3400** (Bayer); HDI- 亚氨基噁二嗪二酮, 例如 **Desmodur[®] XP 2410** (Bayer); HDI- 脲基甲酸酯, 例如 **Desmodur[®] VP LS 2102** (Bayer); IPDI- 异氰脲酸酯, 例如以在溶液中形式的 **Desmodur[®] Z 4470** (Bayer) 或固体形式的 **Vestanat[®] T1890/100** (Degussa); TDI- 低聚物, 例如 **Desmodur[®] IL** (Bayer); 以及基于 TDI/HDI 的混合异氰脲酸酯, 例如 **Desmodur[®] HL** (Bayer)。另外, 尤其合适的是室温下为液体形式的 MDI (所谓的“改性 MDI”), 其是 MDI 与 MDI 衍生物, 例如 MDI- 碳二亚胺或 MDI- 脲酮亚胺或 MDI- 氨基甲酸酯的混合物, 已知例如商品名 **Desmodur[®] CD**、**Desmodur[®] PF**、**Desmodur[®] PC** (都来自 Bayer) 的, 以及 MDI 和 MDI- 同系物 (聚合的 MDI 或 PMDI) 的混合物, 可以商品名例如 **Desmodur[®] VL**、**VL50**、**VL R10**、**VL R20** 和 **Desmodur[®] VKS 20F** (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) 获得。

[0231] 优选的多异氰酸酯 PI 是 HDI 和 / 或 IPDI 的低聚物, 尤其是异氰脲酸酯。

[0232] 上述低聚的多异氰酸酯 PI 通常是具有不同的低聚度和 / 或化学结构的物质的混合物。它们优选具有 2.1 至 4.0 的平均 NCO 官能度以及尤其含有异氰脲酸酯基、亚氨基噁二嗪二酮基、脲二酮基、氨基甲酸酯基、缩二脲基、脲基甲酸酯基、碳二亚胺基、脲酮亚胺基或噁二嗪三酮基。这些低聚物优选具有低含量的单体二异氰酸酯。

[0233] 同样可行的是, 适于与式 (Ia) 的醛亚胺反应的式 (XI) 的多异氰酸酯是由至少一种聚氨酯聚合物 PUP 和至少一种多异氰酸酯 PI 组成的混合物。

[0234] 为了制备含有醛亚氨基的式 (X) 的化合物 AV1, 将至少一种式 (XI) 的多异氰酸酯与至少一种式 (Ia) 的醛亚胺反应。适于该目的是上述的式 (Ia) 的醛亚胺, 或者其优选的实施方案, 如在上面已经详细描述过的。

[0235] 得到含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1 的式 (XI) 多异氰酸酯与式 (Ia) 醛亚胺的反应, 在如典型地用于参与各个反应的反应性基团之间的反应的条件且在如上面已经描述的条件下进行。

[0236] 当该加成反应以化学计量进行, 即, 以一摩尔当量的式 (Ia) 醛亚胺的活泼氢对应一摩尔当量的式 (XI) 多异氰酸酯的异氰酸酯基——由此其反应性基团将全部转化——进行时, 作为加成产物得到系数 u 等于零的含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1。这种化合物

AV1 是聚醛亚胺。

[0237] 当该加成反应相反地以低于化学计量进行,即,以少于一摩尔当量的式 (Ia) 醛亚胺的活泼氢对应一摩尔当量的式 (XI) 多异氰酸酯的异氰酸酯基 - 由此仅是部分异氰酸酯被转化 - 进行时,作为加成产物得到杂官能化合物,即,含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1 除一个或多个醛亚氨基之外,还具有至少一个异氰酸酯基。在这种情况下,式 (X) 中的系数 u 大于零。

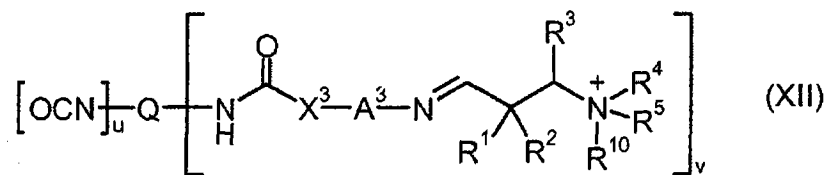
[0238] 具有异氰酸酯基的、含醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1——即,在式 (X) 中系数 u 大于零——基于存储稳定性而优选从仅具有脂肪族异氰酸酯基的式 (XI) 的多异氰酸酯制备得到。

[0239] 含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1 在适宜条件下是存储稳定的,尤其在隔绝水分的条件下。

[0240] 在聚氨酯聚合物 PUP 与式 (Ia) 的醛亚胺以低于化学计量的反应中, HX 基团优先与一般存在于所述聚氨酯聚合物 PUP 中的单体二异氰酸酯反应。如此,在所述聚氨酯聚合物 PUP 中的单体二异氰酸酯含量极大地降低。

[0241] 含有醛亚氨基的化合物 AV 的一个进一步优选的实施方案是式 (XII) 的含有醛亚氨基的化合物 AV2

[0242]



[0243] 其中

[0244] A^3 不具有活泼氢和伯氨基并且

[0245] 或者是具有 2 至 20 个碳原子的二价烃残基,且其任选地含有至少一个杂原子,特别是以醚氧或者叔胺氮形式的杂原子,或者与 R^{12} 一起是具有 3 至 20 个碳原子的三价烃残基且其任选地含有至少一个杂原子,特别是以醚氧或者叔胺氮形式的杂原子;

[0246] X^3 是 O 或 S 或 N-R^{11} 或 N-R^{12} ,

[0247] 其中 R^{12} 与 A^3 一起表示具有 3 至 20 个碳原子的三价烃残基且其任选地含有至少一个杂原子,特别是以醚氧或者叔胺氮形式的杂原子;

[0248] 以及 Q, u , v , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^{10} 和 R^{11} 各自如上所定义。

[0249] 在一个实施方案中,含有醛亚氨基的式 (XII) 化合物 AV2 可从被质子化或烷基化的含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1 获得。对于质子化或烷基化,可使用如已经对于式 (IX) 醛亚胺的制备所描述过的相同的 **Brønsted** 酸或烷基化剂。

[0250] 在另一个实施方案中,含有醛亚氨基的式 (XII) 化合物 AV2 可从其中 $m = 1$ 以及 $n = 1$ 的式 (IX) 的醛亚胺获得,其与已经提及过的式 (XI) 的多异氰酸酯反应。

[0251] 本发明进一步提供可固化组合物,在下文中也称为聚氨酯组合物,其包含至少一种多异氰酸酯,以及或者是至少一种式 (I) 或式 (IX) 的醛亚胺或者是至少一种含有醛亚氨基的化合物 AV。

[0252] 在本文中,术语“多异氰酸酯”包括具有两个或更多个异氰酸酯基的化合物,不管它们是否是单体二异氰酸酯、低聚多异氰酸酯还是含有异氰酸酯基且具有相对较高分子量的聚合物。

[0253] 合适的式 (I) 的醛亚胺是已经在上面详细描述过的式 (I) 的醛亚胺,或者其优选实施方案,尤其是式 (Ia) 的醛亚胺或式 (Ib) 的醛亚胺。合适的式 (IX) 的醛亚胺已经在上面描述过。合适的含有醛亚氨基的化合物 AV 是在上面已经详细描述过的含有醛亚氨基的化合物 AV,或其优选实施方案,尤其是含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1。特别合适的含有醛亚氨基的化合物 AV1 是其中系数 u 是零的那些,即,聚醛亚胺。

[0254] 特别合适的式 (I) 的醛亚胺还是可从具有相对低碱性的醛 ALD 获得的那些。它们本身是从具有相对低碱性的胺 C,例如尤其是吗啉和 N-烷基苄胺得到的产物。具有相对低碱性的醛 ALD 尤其是 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛、2,2-二甲基-3-(N-(2,6-二甲基)吗啉基)丙醛、2,2-二甲基-3-(N-苄基甲基氨基)丙醛和 2,2-二甲基-3-(N-苄基异丙基氨基)丙醛。

[0255] 优选的是包含至少一种多异氰酸酯和至少一种式 (I) 的醛亚胺或至少一种含醛亚氨基的化合物 AV 的可固化组合物。

[0256] 在一个实施方案中,所述可固化组合物是单组分的。

[0257] 在本文中,“单组分的”是指其中组合物的所有组分混合存储于同一容器中的可固化组合物,其在室温下在一较长时间段内是存储稳定的,即在其使用性能或应用性能方面不会由于存储而有变化或仅因存储微不足道地变化,并且其在施用之后经由水分和/或热量的作用而固化。

[0258] 所述单组分可固化组合物包括至少一种多异氰酸酯。其异氰酸酯基可以游离异氰酸酯基形式或以封闭的异氰酸酯基形式或者以混合形式存在于所述组合物中。

[0259] “封闭的异氰酸酯基”在本文中理解为是如下一种异氰酸酯基,即,其对于亲核试剂的反应性,由于游离异氰酸酯基与现有技术已知的封闭剂如苯酚、酮肟、吡唑或丙二酸二酯的预先反应而已经强烈降低到这样的程度:使得它们与合适的固化剂一起在室温下是存储稳定的并且在热和/或水分的作用下才开始与这些固化剂反应,其中所述封闭剂根据其类型的不同而被释放出或不释放。

[0260] 所述单组分可固化组合物可以是湿固化性的和/或热固化性的。

[0261] “热固化性组合物”在本文中理解为是指包含封闭的异氰酸酯的组合物,其中所述异氰酸酯基在加热至某一合适温度时被活化到与合适的固化剂发生交联且因此固化的程度,所述合适的温度一般是在从 120 到 200°C 的范围内,特殊情况下甚至是在从 80°C 起的温度下。该过程还称为烘焙且典型地是在施用了所述组合物之后实施。

[0262] 在单组分可固化组合物中的多异氰酸酯的异氰酸酯基优选地作为游离异氰酸酯基,尤其是作为游离脂肪族异氰酸酯基存在。

[0263] 在单组分可固化组合物中,醛亚氨基与异氰酸酯基之间的比例尤其是 0.1 至 1.1、优选 0.3 至 0.9、更优选 0.4 至 0.8 当量醛亚氨基每当量异氰酸酯基,其中所述异氰酸酯基以游离或者封闭的形式存在。

[0264] 优选的单组分可固化组合物是包含至少一种具有脂肪族异氰酸酯基的多异氰酸酯 P1 以及至少一种式 (I) 的醛亚胺或至少一种含有醛亚氨基的化合物 AV 的单组分湿固化

性组合物。

[0265] 合适的多异氰酸酯 P1 一方面是具有脂肪族异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 PUP1。聚氨酯聚合物 PUP1 可以这种方法从多元醇和多异氰酸酯获得,如上面对于聚氨酯聚合物 PUP 所描述的。合适的多元醇是已经提及的多元醇,以及合适的多异氰酸酯是已经提及的脂肪族多异氰酸酯,其中优选单体脂肪族二异氰酸酯,尤其是 IPDI、HDI、TMDI 和 HMDI。

[0266] 合适的多异氰酸酯 P1 另一方面是以单体脂肪族二异氰酸酯或其低聚物形式的多异氰酸酯 PI1,如上面已经提及的,尤其是 HDI 或 IPDI 的低聚物。

[0267] 另外的合适的多异氰酸酯 P1 是包含至少一种聚氨酯聚合物 PUP1 和至少一种多异氰酸酯 PI1 的混合物。

[0268] 所述单组分湿固化性组合物除了至少一种多异氰酸酯 P1 之外,还另外包含至少一种式 (I) 的醛亚胺或至少一种含有醛亚氨基的化合物 AV。优选的式 (I) 的醛亚胺是式 (Ib) 的醛亚胺,并且优选的含有醛亚氨基的化合物 AV 是含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1。含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1 还可以通过以合适的化学计量不足量的量向包含至少一种多异氰酸酯 P1 的组合物中加入式 (Ia) 的醛亚胺,在所述组合物中原位形成,其中所述含有醛亚氨基的化合物 AV1 以上面所描述的方式形成。在此过程中,一部分作为式 (XI) 多异氰酸酯的多异氰酸酯 P1 被引入到含有醛亚氨基的化合物 AV1 中。

[0269] 任选地,所述单组分湿固化性组合物包含另外的组分,尤其是典型地用于聚氨酯组合物中的助剂和添加剂,例如以下:

[0270] - 增塑剂,例如羧酸酯如邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯或邻苯二甲酸二异癸酯,己二酸酯如己二酸二辛酯,壬二酸酯和癸二酸酯;有机磷酸酯和磺酸酯或聚丁烯;

[0271] - 非反应性热塑性聚合物,例如不饱和单体的均聚物或共聚物,尤其是选自乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸烷基酯的不饱和单体,尤其是聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚异丁烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)以及无规立构的聚- α -烯烃(APAO);

[0272] - 溶剂;

[0273] - 无机和有机填料,例如任选地涂敷有脂肪酸、尤其是硬脂酸酯的经研磨或经沉淀的碳酸钙,重土(BaSO_4 ,亦称重晶石),石英粉,煅烧高岭土,氧化铝,氢氧化铝,二氧化硅、尤其是来自热解工艺的高分散二氧化硅,炭黑、尤其是工业制得的炭黑(以下称为“炭黑”),PVC 粉末或空心球;

[0274] - 纤维,例如聚乙烯的;

[0275] - 颜料,例如二氧化钛或氧化铁;

[0276] - 促进醛亚氨基水解的催化剂,尤其是酸类,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、六氢邻苯二甲酸酐和六氢甲基邻苯二甲酸酐,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,磺酸酯,其他有机或无机酸,或者上述酸和酸酯的混合物;

[0277] - 促进异氰酸酯基的反应的催化剂,例如有机锡化合物如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二氯化二丁基锡、二乙酰丙酮二丁基锡和二月桂酸二辛基锡,铋化合物如三辛酸铋和三(新癸酸)铋,以及含有叔氨基的化合物如 2,2'-二吗啉基二乙基醚以及 1,4-二

氮杂双环 [2.2.2] 辛烷；

[0278] - 流变改性剂, 例如增稠剂或触变剂, 例如脲化合物、聚酰胺蜡、膨润土或热解二氧化硅；

[0279] - 反应性稀释剂和交联剂, 例如单体二异氰酸酯如 MDI、PMDI、TDI、HDI、1,12- 十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷 -1,3- 二异氰酸酯或环己烷 -1,4- 二异氰酸酯、IPDI、全氢 -2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯和全氢 -4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3- 和 1,4- 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 以及这些多异氰酸酯的低聚物和衍生物, 尤其是异氰脲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺、缩二脲、脲基甲酸酯或亚氨基噁二嗪二酮形式的, 单体二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, 以及具有封闭芳香族异氰酸酯基的多异氰酸酯, 例如 **Desmocap[®]** 型号 11、12 和 XP 2540 (都来自 Bayer) 以及 **Trixene[®]** 型号 BI 7641、BI 7642、BI 7770、BI 7771、BI 7772、BI 7774 和 BI 7779 (都来自 Baxenden)；

[0280] - 封闭的胺, 例如以酮亚胺、噁唑烷、烯胺或其它醛亚胺的形式；

[0281] - 干燥剂, 例如分子筛、氧化钙、高反应性异氰酸酯如对甲基苯磺酰异氰酸酯、原甲酸酯、烷氧基硅烷如四乙氧基硅烷、有机烷氧基硅烷如乙氧基三甲氧基硅烷, 以及在所述硅烷基团的 α 位具有官能团的有机烷氧基硅烷；

[0282] - 增粘剂, 尤其是有机烷氧基硅烷 (“硅烷”), 例如环氧硅烷、乙烯基硅烷、(甲基)丙烯酰基硅烷、异氰酰基硅烷、氨基甲酰基硅烷、烷基硅烷、S-(烷基羰基)- 巯基硅烷及醛亚氨基硅烷, 以及这些硅烷的低聚形式；

[0283] - 抗热、光及紫外辐射稳定剂；

[0284] - 阻燃物质；

[0285] - 表面活性物质, 例如润湿剂、流平剂、脱挥剂或消泡剂；

[0286] - 杀生物剂, 例如杀藻剂、杀真菌剂或抑制细菌生长的物质。

[0287] 当使用这些其他组分时, 有益的是要注意使它们不显著地削弱所述组合物的存储稳定性。也就是说, 在存储期间这些组分不以显著的程度引发导致交联的反应, 例如醛亚氨基的水解或异氰酸酯基的交联。更特别地, 这是指所有这些组分应不含有水或至多含有痕量的水。可行的是, 在将某些组分加入到所述组合物中之前对其进行化学或物理干燥。

[0288] 所述单组分湿固化性组合物优选包含至少一种催化剂。所述催化剂尤其是所提及的酸之一, 例如苯甲酸或水杨酸, 或者所提及的金属化合物之一, 或者所提及的叔胺之一。完全可能有益的是使用不同的催化剂或不同的催化剂类型。

[0289] 所述单组分湿固化性组合物在排除水分条件下制备和保存。该组合物是储存稳定的, 即其可以在排除水分的条件下在适合的包装或装置中, 如, 桶、提桶、袋、料盒或瓶中, 在例如几个月的时期内保存, 而其不会在其应用特性或在其固化后的性能方面在对于它们的使用相关的程度上有所改变。通常通过测量粘度来计算储存稳定性。

[0290] 式 (I) 的醛亚胺和 / 或含有醛亚氨基的化合物 AV 的醛亚氨基具有一旦与水分接触即水解的性质。在此过程中形式上释放出的伯氨基与存在于所述组合物中的异氰酸酯基反应从而得到脲基, 并且释放出相应的式 (IV) 的醛 ALD。相对于所述醛亚氨基过量的异氰酸酯基直接与水分反应且同样地形成脲基。通常地, 可能存在的封闭异氰酸酯在伴随着释放出封闭剂的情况下反应同样得到脲基, 并且该反应任选地在热的作用下才进行。作为这些反应的结果, 所述组合物固化得到固体材料; 该过程亦称为交联。这些异氰酸酯基与水解

性醛亚胺的反应不需要必须经由游离氨基进行。应理解的是,与水解反应中间产物的反应也是可能的。例如,可以设想到半缩醛胺形式的水解性醛亚氨基直接与异氰酸酯基反应。

[0291] 固化反应所需要的水可以来源于空气(空气湿气),或者所述组合物可以与含水组分接触,例如通过喷雾,或者可在施用过程中将含水组分加入到所述组合物中。

[0292] 所述单组分湿固化性组合物一旦与水分接触即固化,通常不形成气泡。固化速率可通过一种或多种任选存在的催化剂的类型和量,通过固化过程中主导的温度以及通过空气湿气或所加入的水量来影响。

[0293] 在另一实施方案中,所述可固化组合物是双组分的并且包含至少一种多异氰酸酯 P2 以及或者是至少一种式 (I) 的醛亚胺或者是至少一种含有醛亚氨基的化合物 AV。

[0294] 在本文中,“双组分的”理解为是指其中组合物的成分存在于两个不同组分中的可固化组合物,且该组分存储在相互分离的容器中且各自本身是存储稳定的。所述双组分称为组分 K1 和组分 K2。仅仅在组合物施用之前迅即地或者在此期间将所述两种组分彼此混合,然后所混合物的组合物固化,所述固化在某些情况下仅通过水分和/或热的作用才进行或进行完全。

[0295] 式 (I) 的醛亚胺或含有醛亚氨基的化合物 AV 可以是组分 K1 的成分,或者组分 K2 的成分,或者组分 K1 和 K2 两者的成分。

[0296] 所述双组分聚氨酯组合物的组分 K1 包含至少一种多异氰酸酯 P2 作为多异氰酸酯。

[0297] 合适的多异氰酸酯 P2 是以单体二异氰酸酯或单体二异氰酸酯的低聚物或单体二异氰酸酯的衍生物的形式多异氰酸酯 PI₂。合适的多异氰酸酯 PI₂ 是上述的多异氰酸酯 PI, 其中优选工业形式的低聚 IPDI、HDI 和 TDI, 以及尤其是 PMDI 和在室温下液态的 MDI。

[0298] 此外,合适的多异氰酸酯 P2 是如上所述的聚氨酯聚合物 PUP。

[0299] 最后,合适的多异氰酸酯 P2 还是聚氨酯聚合物 PUP 和多异氰酸酯 PI₂ 的混合物,尤其是至少一种基于 MDI 的聚氨酯聚合物 PUP 和至少一种单体和/或聚合的 MDI 的混合物。

[0300] 除了所述多异氰酸酯 P2 之外,组分 K1 可以包含至少一种式 (I) 的醛亚胺或至少一种含有醛亚氨基的化合物 AV。在这种情况下,所述多异氰酸酯 P2 优选具有脂肪族异氰酸酯基。然而,组分 K1 优选既不包含式 (I) 的醛亚胺又不包含含有醛亚氨基的化合物 AV。

[0301] 所述双组分的聚氨酯组合物的组分 K2 包含至少一种对异氰酸酯基具反应性的组分,尤其选自包括水、多胺、多元醇、氨基醇、聚硫醇或封闭胺的组。组分 K2 优选包含至少一种以至少一种式 (I) 的醛亚胺形式的或以至少一种含有醛亚氨基的化合物 AV 形式的封闭胺。适于该目的是以上详细描述式 (I) 的醛亚胺,或者其优选实施方案,尤其是系数 $m+n$ 的和是 2 或 3 的式 (I) 的醛亚胺,以及不含异氰酸酯基且有关与异氰酸酯基的反应计的官能度是 2 或 3 的含有醛亚氨基的化合物 AV。特别优选的是式 (Ia) 和 (Ib) 的醛亚胺,以及系数 $u = 0$ 且系数 $v = 2$ 或 3 的含有醛亚氨基的式 (X) 化合物 AV1。

[0302] 在组分 K2 中的合适多元胺是脂肪族伯多胺,如已经作为式 (IIIb) 的胺 B2 所描述过的那些;脂肪族仲多胺,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)-3,5,5-三甲苯环己烷(来自 Hunt sman 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-苯二甲胺、二(4-(N-烷基氨基)环己基)甲烷、N-烷基化

的聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]-型 SD-231、SD-401、SD-404 和 SD-2001(都来自 Huntsman),来自以举例的方式提及的脂肪族伯多胺对迈克尔受体例如马来酸二酯、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、乙烯基砜、乙烯基腈、1-硝基乙烯的迈克尔型加成的产物或者 Knoevenagel-缩合产物,例如由丙二酸二酯与醛例如甲醛、乙醛或苯甲醛形成的那些;具有伯和仲氨基的脂肪族多胺,例如 N-丁基-1,6-己二胺;芳香族伯和/或仲多元胺,例如 m- 和 p- 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(可作为**Ethacure**[®] 300从 Albemarle 获得)、3,5-二乙基-2,4-和-2,6-甲苯二胺的混合物(DETDA)、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'-二氨基二苯基砜(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、二甲基(5,5'-亚甲基二邻氨基苯甲酸酯)、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)、聚四亚甲基氧化物-双(4-氨基苯甲酸酯)(可作为**Versalink**[®]从 Air Products 获得)、1,2-二(2-氨基苯基硫)乙烷、N,N'-二烷基-p-苯二胺、N,N'-二烷基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2-甲基丙基(4-氯-3,5-二氨基苯甲酸酯)和叔丁基-(4-氯-3,5-二氨基苯甲酸酯);以及具有多于三个氨基的多元胺。

[0303] 组分 K2 中的合适多元醇是与已经提及适于制备聚氨酯聚合物 PUP 的相同的那些多元醇,以及如上所述的适于结合用于聚氨酯聚合物 PUP 的制备的那些低分子量的二元或多元醇。

[0304] 组分 K2 中的合适氨基醇是具有至少一个伯或仲氨基以及至少一种羟基的化合物,例如如上已经提及的适合用于制备式(I)的醛亚胺的胺 B1 的脂肪族羟胺,以及另外例如二乙醇胺、2-(甲基氨基)乙醇、2-(乙基氨基)-乙醇、2-(丁基氨基)乙醇和 2-(环己基-氨基)乙醇。

[0305] 组分 K2 中的合适的聚硫醇是,例如,已知的商品名为**Thiokol**[®]的液态巯基封端的聚合物,例如型 LP-3、LP-33、LP-980、LP-23、LP-55、LP-56、LP-12、LP-31、LP-32 和 LP-2(Morton Thiokol;可从例如 SPI Supplies, USA, 或从 Toray Fine Chemicals, 日本获得),以及硫代羧酸的聚酯,例如季戊四醇四巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、乙二醇二巯基乙酸酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)和乙二醇二-(3-巯基丙酸酯)。

[0306] 除了式(I)的醛亚胺和含有醛亚氨基的化合物 AV 之外,还可使用另外的封闭胺作为组分 K2 的成分,尤其是酮亚胺、噁唑烷、烯胺及其他醛亚胺。这些其它的醛亚胺可从不同于上述式(IV)的醛 ALD 的醛,例如异丁醛或者来自羧酸,例如尤其是月桂酸与 3-羟基特戊醛的酯化产物获得。酮亚胺可例如从以上描述的式(III)的胺 B 与酮的反应获得。合适的噁唑烷尤其是聚噁唑烷,例如固化剂 OZ (Bayer)。合适的烯胺可从例如具有多个仲氨基的胺与在羰基的 α 位碳原子上具有至少一个氢原子的脂肪族或环脂族醛或酮的反应获得。

[0307] 组分 K2 任选地包含水,尤其是用于水解所述醛亚氨基及其他封闭氨基所需量的水,或其一部分。

[0308] 组分 K2 优选另外包含至少一种以有机金属化合物和 / 或叔胺和 / 或酸, 尤其是有机羧酸或磺酸形式的催化剂。

[0309] 所述双组分聚氨酯组合物任选地包含另外的组分。在组分 K1 的情况下, 这些尤其是如上对于单组分湿固化性组合物所提及的助剂和添加剂。在组分 K2 的情况下, 除了这些之外, 另外的其他助剂和添加剂也是可行的, 其与游离异氰酸酯基一起不具有存储能力或只是很短暂地具有存储能力。特别地, 这些是如下催化剂:

[0310] 锌、锰、铁、铬、钴、铜、镍、钼、铅、镉、汞、铋、钒、钛、锆或钾的化合物, 例如乙酸锌 (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)、新癸酸苯基汞、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)、二异丙氧基钛 - 双 (乙酰乙酸乙酯)、二丁氧基钛 - 双 (乙酰乙酸乙酯)、二丁氧基钛 - 双 (乙酰丙酮)、乙酸钾、辛酸钾; 叔胺化合物, 例如三乙胺、三丁胺、N-乙基二异丙基胺、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、五甲基 - 二亚乙基三胺和其高级同系物, N, N, N', N' - 四甲基丙二胺、五甲基 - 二亚丙基三胺和其高级同系物, 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-二甲基苄胺、N, N-二甲基环己胺、N-甲基二环己基胺、N, N-二甲基十六烷基胺、双 (N, N-二甲基氨基乙基) 己二酸酯、N, N-二甲基 - 2-苯基乙基胺、三 (3-二甲基氨基丙基) 胺、1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一 - 7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬 - 5-烯 (DBN)、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-椰油烷基吗啉 (Cocomorpholin)、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、双 (2-二甲基氨基乙基) 醚; 芳香族含氮化合物, 例如 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, 例如 1,1,3,3-四甲基胍; 含有活泼氢原子的叔胺化合物, 例如三乙醇胺、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) 丙基脒、酚如 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) 苯酚的曼尼希碱、咪唑如 N-羟基丙基咪唑或 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产物如二甲基氨基乙氧基乙醇; 有机铵化合物, 例如氢氧化苄基三甲基铵或烷氧基化叔胺; 所谓的“延迟作用 (delayed action)”的催化剂, 其是已知的金属或胺催化剂的改性物, 例如叔胺与羧酸或苯酚的反应产物, 例如来自 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷或 DBU 与甲酸或乙酸的; 以及所提及化合物的组合, 尤其是金属化合物和叔胺的组合。

[0311] 所述两个组分 K1 和 K2 彼此独立地制备, 对于组分 K1 在隔绝水分条件下制备。所述两个组分 K1 和 K2 彼此独立地是存储稳定的, 即, 在使用前它们可各自存储在合适的包装或装置, 例如桶、袋、筒、料盒或瓶中经历数月直至一年及更久, 而它们各自的性能不会在对于其使用相关的程度上有所改变。

[0312] 为使用所述双组分聚氨酯组合物, 将两个组分 K1 和 K2 彼此混合。应确保的是选择混合比例以使得对异氰酸酯基具有反应性的组分相对于组分 K1 的异氰酸酯基处于合适的比例。特别的, 所述比例是相对于每当量异氰酸酯基, 0.1 至 1.1、优选 0.5 至 0.95、更优

选 0.6 至 0.9 当量的所存在的羟基、氨基、巯基和保护氨基的总和,其中以噁唑烷基团形式的保护氨基重复计数。在固化过程中,过量的异氰酸酯基与水分,尤其是与空气湿气反应。

[0313] 将两个组分 K1 和 K2 通过合适的方法混合,例如借助于静态混合器。所述混合可以连续地或间歇地实施。然后将经混合的组合物施用至基材上,任选地借助于合适的施用辅助手段。该过程中,必须确保在所述组分混合与施用之间不消耗太多的时间,因为在施用之前经混合的组合物中的组分的过度预反应可破坏所述固化组合物的功能,例如仅能不充分地或延迟地建立对基质的粘附力。应在该段时间内施用所述经混合的组合物最大时间段称为“适用期 (Topfzeit)”。

[0314] 在组分 K1 与 K2 混合之后,固化开始。一旦它们与水接触,所述醛亚氨基就开始与异氰酸酯基以已经描述过的方式反应。所述水或者已经存在于经混合的组合物中(通过使其已经是组分 K2 的成分,或通过所述两个组分 K1 与 K2 混合之前或期间已经将其加至所述组合物中而存在),或者所述水以空气湿气的形式扩散入经混合的组合物。在后一情况下,醛亚氨基与异氰酸酯基的反应从外向内进行,与此同时湿气从空气渗透入所述组合物。如已经描述的,所述异氰酸酯基与水解性醛亚氨基的反应不必必定经由游离氨基进行,但也可以经由水解反应的中间产物进行。以相同的方式,可能存在于所述组合物中的另外的封闭胺的反应性基团被释放出。此外,在组分 K1 与 K2 混合之后,存在于所述组合物中的羟基、巯基和氨基与所述异氰酸酯基反应。特别地,过量的异氰酸酯基直接地与水反应。作为这些反应的结果,所述经混合的组合物交联且最终固化得到固体材料。

[0315] 所描述的可固化组合物的固化过程通常以不形成气泡的方式进行,甚至在高的固化速率下。所述固化速率可以通过一种或多种可以存在的催化剂的类型和量,通过固化过程中主导的温度以及通过空气湿度或所加入的水量来影响。

[0316] 如上面已经提及的,式 (I) 的醛亚胺的,或者含有醛亚氨基的化合物 AV 的叔氨基,可以对所述异氰酸酯基的反应具有催化作用并因此促进固化。在此过程中有利的是其碱性是相对低的,因为强碱性的叔胺可破坏醛亚氨基的酸催化水解和 / 或过度促进异氰酸酯基的直接反应,尤其是与水的反应,这对于固化而言可能是破坏性的。叔氨基对于异氰酸酯基,尤其是在所述醛亚氨基反应掉之后所剩余的异氰酸酯基与存在的水反应的促进作用,另外地由于所述叔氨基位于醛亚胺的醛部分这一事实而获得支持。所述醛亚氨基的水解过程中释放出含有叔氨基的式 (IV) 的醛 ALD。由于它们相对小的尺寸,所述醛 ALD 在固化着的组合物中具有相当好的运动性,这潜在地提升了其对另外的异氰酸酯基的催化作用。所释放出的醛 ALD 基本上残留在固化后的组合物中,其在那里具有优秀的相容性,不倾向于渗出且仅具有很小的增塑作用,这常常是非常有利的。所描述的组合物另一优点在于所描述的醛亚胺的以及在所述固化过程中释放出的醛 ALD 的气味相对较小。因此,所述组合物在固化之前、期间和之后仅具有很小的气味。

[0317] 作为与水,尤其是以空气湿气形式的水的这些反应的结果,所述组合物交联且最终固化得到固体材料。

[0318] 所述可固化组合物的优选应用为单组分或双组分的粘合剂、密封剂、浇铸材料、涂层、地面覆层、刷涂剂、漆料、底漆或泡沫材料。各个应用将在下文中简短描述,然而,并不意欲以任何方式限制这些组合物的其它用途。

[0319] 在一个优选实施方案中,所描述的可固化组合物之一用作弹性的粘合剂或密封

剂。在该应用中,所述多异氰酸酯的含量,优选以具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物形式的多异氰酸酯的含量基于整个组合物计,尤其在 10-80 重量%、优选 15-70 重量%的范围内。

[0320] 此外,作为弹性粘合剂或密封剂用的可固化组合物有利地包含至少一种填料,其既影响未经固化的组合物的流变性又影响已固化组合物的机械特性和表面性能。合适的填料是已经提及的无机和有机填料。优选的是炭黑,碳酸钙,煅烧高岭土,高分散二氧化硅,PVC粉末和阻燃的填料例如水合物或氢氧化物,尤其是氢氧化铝。所述填料的含量基于整个组合物计尤其是在 10 至 70 重量%,优选 20 至 60 总量%的范围内。可以有利的的是使用不同填料的混合物。

[0321] 此外,作为弹性粘合剂或密封剂用的可固化组合物有利地包含至少一种已经提及的催化剂,其促进醛亚氨基的水解或异氰酸酯基的反应。尤其合适的是有机酸和有机金属化合物或金属配合物的混合物,有机酸和含有叔氨基的化合物的混合物,或者有机酸、有机金属化合物或金属配合物以及含有叔氨基的化合物的混合物。催化剂的典型含量是基于整个组合物计一般为 0.005 至 2 重量%,对于何种催化剂使用多少量是合理的,对本领域技术人员而言是清楚的。

[0322] 弹性粘合剂或密封剂可以单组分或双组分组合物的形式存在,其各自以已经描述的方式制备和施用。单组分弹性粘合剂或密封剂优选包含至少一种聚氨酯聚合物 PUP1。

[0323] 单组分或双组分弹性粘合剂的合适应用为,例如,在地上或地下工程中以及在工业产品或消费品,尤其是窗、家用器具或运输工具例如水陆车辆,优选汽车、客车、载重汽车、火车或船舶的生产或维修中部件的粘合,以及在家具业、纺织业或包装业中制品的粘合;或者在工业生产或维修中,或者在地上或地下工程中接头、接缝或空腔的密封。

[0324] 单组分或双组分弹性密封剂的合适应用为,例如,建筑物,尤其是在地上或地下工程中接头的密封,或者建筑物的部件,例如窗或地板的密封,或者工业品,例如家用器具或运输工具,尤其是水陆车辆,或其部件的密封。

[0325] 在一个进一步的优选实施方案中,所述的可固化组合物之一用作弹性涂层。在该应用中,多异氰酸酯的含量基于整个组合物计尤其是在 10-80 重量%,优选 15-70 重量%的范围内。

[0326] 此外,作为弹性涂层用的可固化组合物有利地包含至少一种填料,其既影响未经固化组合物的流变性又影响已固化组合物的机械特性和表面性能。合适的填料是已经提及的无机和有机填料。优选的是碳酸钙、重晶石和石英粉,以及阻燃的填料例如水合物或氢氧化物,尤其是氢氧化铝。所述填料的含量基于整个组合物计尤其是在 10 至 70 重量%,优选 20 至 60 重量%的范围内。可以有利的的是使用不同填料的混合物。

[0327] 此外,作为弹性涂层用的可固化组合物有利地包含至少一种催化剂。在此,合适的催化剂和其合适的用量是与已经提及作为弹性粘合剂和密封剂的合适组分的那些相同的催化剂和量。

[0328] 此外,作为弹性涂层用的可固化组合物有利地包含至少一种其他的已经提及的助剂和添加剂,尤其选自包括颜料、流平剂、消泡剂和稳定剂的组。

[0329] 弹性涂层可以单组分或双组分组合物的形式存在,其分别以已经描述过的方式制备和施用。

[0330] 所述组合物有利地具有液态稠度以及良好的流平性。由此,其可作为自流平涂层

以简单的方式施用至基本上平整的表面,例如作为地面覆层。

[0331] 成品的地面覆层常常是由数个不同的层组成的结构体。例如,典型的结构可以从底涂层(Grundierung)开始,该底涂层旨在预备用于弹性聚氨酯涂层的基底。随后,例如,将所述的组合物作为弹性层施涂上,这种施涂可根据基底的性质和所需的层厚度以一个或多个操作工序进行。通常,每层施用 0.5 至 3mm,尤其是 0.5 至 2mm 的层厚度。最后,可随后施涂所谓的密封层,其也在薄层,例如以几微米至十分之几毫米的厚度的薄层中影响地面覆层的表面性质。这里可以指的是透明或着色的密封层。

[0332] 在双组分涂层的情况下,将所述两个组分 K1 和 K2 彼此以合适的方式在施用前混合并且所述经混合的组合物在适用期内施用。

[0333] 以弹性涂层形式的所述可固化组合物的施用一般通过将其倾铸到待涂覆的基底上来进行并借助于辅助手段,例如刮刀或切口批刀(Zahntraufel) 将其在液态下均匀地散布开。此外,可以使用钉齿辊(Stachelwalze) 将所述材料弄平整并使之脱气。然而,也可以是机器施用,例如以喷涂施用的形式。

[0334] 其上一般施用所述组合物的合适基底是,例如,混凝土、水泥、沥青、钢材、木材、陶瓷或塑料,该基底可以通过清洁、刷或喷砂预处理,和 / 或可以具有底涂层。作为底涂层可以考虑例如增粘剂溶液或底漆。

[0335] 所述的弹性涂层可以有利地用于楼宇或建筑物的内部或外部区域,例如作为用于内部区域例如办公室、厂房、体育馆或冷却室的地面覆层,或者用于阳台、露台、桥、停车场(Parkdecks) 或操场和运动场的户外区域中。

[0336] 在另一优选的实施方案中,所述的可固化组合物之一用作刷涂剂、漆料或底漆。在该使用中,所述多异氰酸酯优选是多异氰酸酯 PI1 或多异氰酸酯 PI2。

[0337] “底漆”在本文中理解为是指适于作为预涂剂的组合物,其除了非反应性的挥发性物质和任选地固态添加剂之外,包含至少一种聚合物和 / 或至少一种具有反应性基团的物质,并且当施用至基材上时,其能够固化得到具有良好粘合的层厚度典型地是至少 5 μm 的固态膜,所述固化过程仅仅通过所述非反应性的挥发性物质,例如溶剂或水的蒸发,或者通过化学反应,或者通过这些因素的组合而进行,并且其建立起对随后所施加上的层,例如粘合剂或密封剂的良好粘合。

[0338] 在作为刷涂剂、漆料或底漆的应用中,优选单组分组合物,出于存储稳定性的原因,其优选仅包含具有脂肪族异氰酸酯基的多异氰酸酯。

[0339] 此外,作为刷涂剂、漆料或底漆用的可固化组合物有利地包含至少一种其他的已经提及的助剂和添加剂,尤其至少一种溶剂。合适的溶剂是,例如,酮如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮和异丙叉丙酮,以及环状酮例如环己酮和甲基环己酮;酯例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸叔丁酯、甲酸酯、丙酸酯或丙二酸酯;醚例如酮醚,醚酯和二烷基醚如二异丙基醚、二乙基醚、二丁醚、甲基叔丁基醚、二乙二醇二乙基醚以及乙二醇二乙基醚;脂肪族和芳香族烃例如甲苯、二甲苯、庚烷、辛烷,和矿物油馏分例如石脑油、石油溶剂油(White Spirit)、石油醚或汽油;卤代烃例如二氯甲烷;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。所述溶剂含量基于整个组合物计尤其是在 10 至 90 重量%,优选 20 至 80 重量%的范围内。

[0340] 此外,作为刷涂剂、漆料或底漆用的可固化组合物可以包含另外的成分,尤其是三

异氰酸酯例如三(4-异氰酸基苯基)甲烷和三(4-异氰酸基苯基)硫代磷酸酯;氨基硅烷,例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]胺、3-氨基丙基-二甲氧基甲基硅烷、3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-二甲氧基甲基硅烷、4-氨基丁基-三甲氧基硅烷、4-氨基丁基-二甲氧基甲基硅烷、4-氨基-3-甲基丁基-三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基-三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基-二甲氧基甲基硅烷、[3-(2-氨基乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷(=4,7,10-三氮杂癸基三甲氧基硅烷)、2-氨基乙基-三甲氧基硅烷、2-氨基乙基-二甲氧基甲基硅烷、氨基甲基-三甲氧基硅烷、氨基甲基-二甲氧基甲基硅烷、氨基甲基甲氧基二甲基硅烷、7-氨基-4-氧杂庚基二甲氧基甲基硅烷、N-(甲基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]胺、1,3,5-三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮-脲(=三(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)异氰脲酸酯)以及其中甲氧基被乙氧基或异丙氧基替换的相应类似物;巯基硅烷,例如3-巯基丙基三甲氧基硅烷或3-巯基丙基三乙氧基硅烷,环氧硅烷,例如3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷,3-缩水甘油基氧丙基-三乙氧基硅烷;脲基烷基硅烷以及氨基-和/或巯基硅烷与环氧化物或环氧硅烷,例如与3-缩水甘油基氧丙基硅烷的加合物;钛酸酯,优选具有至少一个经由氧-钛键连接至钛原子的取代基的那些,所述取代基尤其是烷氧基、磺酸酯基、羧酸酯基、二烷基磷酸酯基、二烷基焦磷酸酯基或乙酰丙酮酸酯基,其中对于多个取代基的情况它们可以是所有都相同的或彼此混合的。合适的钛酸酯的实例是可以商品名**Ken-React**[®]从 Kenrich Petrochemicals 获得的产品型号 KR TTS、KR 7、KR 9S、KR 12、KR 26S、KR 33DS、KR 38S、KR 39DS、KR44、KR 134S、KR 138S、KR 158FS、KR212、KR 238S、KR 262ES、KR 138D、KR 158D、KR238T、KR 238M、KR238A、KR238J、KR262A、LICA 38J、KR 55、LICA 01、LICA 09、LICA 12、LICA 38、LICA 44、LICA 97、LICA 99、KR OPPR 和 KR OPP2,以及可以商品名**Tyzor**[®]从 DuPont 获得的产品型号 ET、TPT、NPT、BTM、AA、AA-75、AA-95、AA-105、TE、ETAM 和 OGT。

[0341] 所述的刷涂剂、漆料或底漆有利地包含至少一种以已经提及的硅烷或钛酸酯形式的增粘剂。

[0342] 所述的刷涂剂、漆料或底漆有利地包含至少一种已经提及的催化剂。

[0343] 所述的刷涂剂、漆料或底漆通常借助于刷子、毛毡、织物、海绵或喷枪施涂至基材上。该施涂可以人工地或自动地,尤其是借助于机器人进行。

[0344] 所述的刷涂剂、漆料或底漆一旦与水,尤其是以空气湿气形式的水接触即以已经描述的方式反应,在该过程中其他对水有反应性的组分,例如含有钛酸酯基或硅烷基的化合物同样地与水反应。此外,当所述涂层的施涂完成之后,可能存在于其中的挥发性溶剂开始蒸发。因此,在基材上形成具有良好粘合的固态膜。其层厚度有利地是大约 5-100 μm ,尤其是 10-50 μm 。

[0345] 底漆有利地用作用于聚合物组合物的粘合桥连介质 (Haftbrücke),所述聚合物组合物以粘合剂、密封剂或涂层如地面覆层,尤其是基于具有异氰酸酯基和/或硅烷基的聚氨酯的聚合物组合物的形式。

[0346] 本发明的再一方面涉及一种用于将基材 S1 与基材 S2 粘合的方法,其包括以下步骤:

- [0347] i) 将上述可固化组合物施用到基材 S1 上；
- [0348] ii) 在所述组合物的敞开时间之内将所施用的组合物与基材 S2 接触；
- [0349] 或者
- [0350] i') 将上述可固化组合物施用到基材 S1 上以及到基材 S2 上；
- [0351] ii') 在所述组合物的敞开时间之内将所施用的组合物彼此接触；
- [0352] 所述基材 S2 由与所述基材 S1 相同或不同的材料组成。
- [0353] 本发明的再一方面涉及一种用于密封的方法。这包括以下步骤：
- [0354] i'') 将上述可固化组合物施用到基材 S1 与基材 S2 之间，使得所述组合物与基材 S1 和基材 S2 接触；
- [0355] 所述基材 S2 由与基质 S1 相同或不同的材料组成。
- [0356] 典型地，将所述密封剂压入到接缝中。
- [0357] 本发明的另一方面涉及一种涂覆基材 S1 的方法。该方法包括以下步骤：
- [0358] i'' ') 在所述组合物的敞开时间之内将上述可固化组合物施用到基材 S1 上。
- [0359] 在这三种方法中，合适的基材 S1 和 / 或 S2 是，例如，无机基材例如玻璃、玻璃陶瓷、混凝土、砂浆、砖、瓦、石膏以及天然石料例如花岗岩或大理石；金属或合金例如铝、钢、有色金属、镀锌金属；有机基材例如皮革，织物，纸张，木材，与树脂结合的木材，树脂 - 织物复合材料，塑料例如聚氯乙烯（软质和硬质 -PVC）、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (ABS)、SMC(片状模塑复合材料)、聚碳酸酯 (PC)、聚酰胺 (PA)、聚酯、PMMA、聚酯、环氧树脂、聚氨酯 (PUR)、聚氧化亚甲基 (POM)、聚烯烃 (PO)，尤其是用等离子、电晕或火焰表面处理过的聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP)、乙烯 / 丙烯共聚物 (EPM) 以及乙烯 / 丙烯 - 二烯 - 三元共聚物 (EPDM)；经涂覆的基材例如粉末涂层的金属或合金；以及色漆和清漆，尤其是汽车漆。
- [0360] 如果需要，可在施用所述组合物之前将基材进行预处理。这种预处理包括尤其是物理和 / 或化学清洗处理，例如打磨、喷砂、刷或类似处理，或者用清洁剂或溶剂处理，或者施加增粘剂、增粘剂溶液或底漆。
- [0361] 在双组分组合物的情况下，在施用之前迅即将两个组分 K1 和 K2 彼此混合。
- [0362] 在热固化性组合物的情况下，紧接着粘合、密封或涂层之后，通过加热到合适的温度而将经施用的组合物烘焙。
- [0363] 所述可固化组合物可以在一个宽的温度范围内施用。例如，所述组合物可以在室温下施用，如典型地对于弹性粘合剂或密封剂那样。然而，所述组合物也可在更低或更高的温度下施用。当所述组合物包含高粘性或可熔融组分，如在熔融粘合剂例如温热熔型粘合剂或热熔型粘合剂中一般存在的那些组分时，后者是尤其有利的。所述施用温度对于温热熔型粘合剂而言一般是，例如，在 40 至 80°C 的范围内，对于热熔型粘合剂在 85 至 200°C 范围内。
- [0364] 由这些所描述的用于粘合、密封或涂层的方法——或由所述组合物之一作为单组分或双组分粘合剂、密封剂、浇铸材料、涂层、地面覆层、刷涂剂、漆料、底漆或泡沫材料的应用——形成制品。
- [0365] 该制品特别地是建筑物，尤其是地上或底下工程的建筑物，或者工业产品或消费品，尤其是窗、家用器具，或者运输工具，尤其是水陆车辆，优选汽车、客车、载重汽车、火车或船舶，或者运输工具的附属部件，或者家具业、纺织业或包装业的制品。

实施例

[0366] 1. 试验方法描述

[0367] 于温度调节的锥板粘度计 Physica UM(锥直径为 20mm, 锥角 1° , 锥尖-板间距 0.05mm, 剪切速率 10 至 1000s^{-1}) 上测量粘度。

[0368] 胺含量, 即, 在所制备的化合物中游离氨基和封闭氨基(醛亚氨基)的总含量通过滴定法确定(采用溶于冰醋酸的 0.1N HClO_4 , 以结晶紫为指示剂)并总是以 mmol N/g 表示。

[0369] 在采用 0.1N HCl 电位滴定溶于 50ml 水中的, 或者在不可能的场合下电位滴定溶于 50ml 水/异丙醇 1/1 中的约 1mmol 曼尼希碱时, 近似地根据半中和点电势(Halbneutralisations-Potentials) 来确定曼尼希碱的共轭酸的 pKa 值, 其中借助于参比物质将在水/异丙醇中测得的值换算为所期望的在纯水中的值。

[0370] 红外光谱在 Perkin-Elmer 的 FT-IR 仪器 1600 上测量, 固态物质在直射光束中以 KBr 压片的形式, 液体和油类在采用 ZnSe 晶体的水平 ATR 分析单元上并作为未稀释薄膜的形式(如果必要, 通过将该物质溶解在 CH_2Cl_2 中并蒸发掉溶剂); 吸收谱带以波数 (cm^{-1}) 表示(测量窗: $4000\text{--}650\text{cm}^{-1}$); 附注 (Zusatz) sh 表示表现为肩峰的谱带, 附注 br 表示宽谱带。

[0371] 在 Bruker DPX-300 型的光谱仪上且在 300.13MHz 下测量 $^1\text{H-NMR}$ 光谱; 化学位移 δ 用相对于四甲基硅烷 (TMS) 的 ppm 表示, 偶合常数 J 用 Hz 表示。不区分真假耦合方式。

[0372] 2. 醛的制备

[0373] 2,2-二甲基-3-(N-吡咯烷基)丙醛

[0374] 在氮气气氛下于圆底烧瓶中预置入 51.0g (0.72mol) 吡咯烷并将其溶解于 100ml 的无水 (abs.) 乙醇中。在良好搅拌及冰冷却下, 在注意所形成的悬浮液的温度不上升超过 50°C 的同时, 从滴液漏斗中缓慢滴加 40.6g (0.40mol) 96% 硫酸。然后加入 23.8g (0.79mol) 多聚甲醛和 54.5g (0.76mol) 异丁醛, 并将所述反应混合物在油浴中于 120°C 下回流搅拌 2 小时。将澄清的反应混合物冷却至室温, 吸收入 500ml 10% 的亚硫酸钠溶液中并用 10N NaOH 调节碱性。在分液漏斗中移去有机相并放置一边。将水相各用 50ml 乙酸乙酯萃取两次, 并将萃取物用无水 Na_2SO_4 干燥且浓缩。将所述有机相合并并在减压下分馏。得率: 79.2g (理论产率的 71%), 为无色澄清且具有胺类气味的液体, 胺含量为 6.34mmol N/g 以及在 20°C 下的粘度为 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0375] 替代的另一制备方法:

[0376] 在氮气气氛下于圆底烧瓶中预置入 59.8g (0.72mol) 36% 含水甲醛和 53.8g (0.75mol) 异丁醛。在良好搅拌及冰冷却下, 在注意所述反应混合物的温度不上升超过 20°C 的同时, 从滴液漏斗中缓慢滴加 51.0g (0.72mol) 吡咯烷。在滴加完成后, 在室温下搅拌一小时。将所形成的混浊无色反应混合物在油浴中于 100°C 下回流搅拌 18 小时, 冷却至室温, 并在分液漏斗中将相分离。将所述有机相不经进一步处理而减压分馏。在柱顶温度 80°C 和压力 17 毫巴下蒸馏所述产物。得率: 95.9g (理论产率的 86%), 为无色澄清液体, 具有胺含量 6.34mmol N/g。

[0377] $\text{pK}_a \approx 9.2$ 。

[0378] IR: 2962, 2928sh, 2873, 2782, 2692 (CHO), 1724 (C=O), 1460, 1400, 1362, 1351, 1327, 1293, 1238, 1202, 1141, 1114, 1059, 1036, 1002, 965, 916, 906, 874, 774。

[0379] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300K) : δ 9.56 (s, 1H, CHO), 2.63 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.49 (m, 4H, $\text{NC H}_2\text{CH}_2^{\text{cycl}}$), 1.71 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2^{\text{cycl}}$), 1.08 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$)。

[0380] 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛

[0381] 在氮气气氛下于圆底烧瓶中预置入 83.1g(1.00mol)36% 含水甲醛和 75.0g(1.04mol) 异丁醛。在良好搅拌及冰冷却下,在注意所述反应混合物的温度不上升超过 20°C 的同时,从滴液漏斗中缓慢滴加 87.1g(1.00mol) 吗啉。在滴加完成后,室温下搅拌一小时。将所形成的澄清无色反应混合物在油浴中于 100°C 下回流搅拌 18 小时,冷却至室温,并在分液漏斗中将相分离。将所述有机相不经进一步处理而减压分馏。在柱顶温度 97°C 和压力 14 毫巴下蒸馏所述产物。得率:145.5g(理论产率的 85%),为无色澄清且几乎无气味的液体,具有胺含量 5.72mmol N/g 以及在 20°C 下粘度为 11mPa·s。

[0382] $\text{pK}_a \approx 6.3$ 。

[0383] IR :2958, 2981, 2850, 2803, 2695 (CHO), 1979, 1722 (C = O), 1455, 1402, 1374, 1361, 1319, 1280, 1268, 1206, 1137, 1115, 1070, 1035, 1015, 951, 906, 864, 801, 774。

[0384] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300K) : δ 9.55 (s, 1H, CHO), 3.63 (d, $J = 9.4$, 4H, $\text{OCH}_2^{\text{cycl}}$), 2.47 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.44 (m, 4H, $\text{NCH}_2^{\text{cycl}}$), 1.08 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$)。

[0385] 2,2-二甲基-3-(N-(2,6-二甲基)吗啉基)丙醛

[0386] 在与制备 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛相同的条件下,将 41.7g(0.50mol)36% 含水甲醛与 37.9g(0.53mol) 异丁醛和 57.6g(0.50mol) 2,6-二甲基吗啉 (BASF; 异构体混合物) 反应,并进行提纯 (aufgearbeitet)。在柱顶温度 104°C 和压力 20 毫巴下蒸馏所述产物。得率:80.8g(理论产率的 81%),为无色澄清液体且具有轻微的胺类气味,其胺含量为 4.99mmol N/g。

[0387] $\text{pK}_a \approx 5.9$ 。

[0388] IR :2970, 2933, 2868, 2799, 2771s h, 2727, 2700sh (CHO), 2627, 1724 (C = O), 1456, 1403, 1373, 1362s h, 1320, 1281, 1240, 1216s h, 1178, 1144, 1077, 1042, 1003, 967, 946, 916, 887s h, 879, 860, 837, 799, 773。

[0389] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300K) : δ 9.55 (s, 1H, CHO), 3.59 (ddq, $J = 10.0/6.3/2.3$, 2H, OCHCH_3), 2.57 (qd, $J = 10.5/2.1$, 2×1H of $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{N}$), 2.44 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.86 (dd, $J = 11.4/10.0$, 2×1H of $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{N}$), 1.11 (d, $J = 6.3$, 6H, OCHCH_3), 1.06 (s, 6H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$)。

[0390] 2,2-二甲基-3-(N-苄基甲基氨基)丙醛

[0391] 在与制备 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛相同的条件下,将 39.2g(0.47mol)36% 含水甲醛与 35.6g(0.49mol) 异丁醛和 57.0g(0.47mol) N-苄基甲基胺反应,并进行提纯。在柱顶温度 74°C 和压力 $4 \cdot 10^{-2}$ 毫巴下蒸馏所述产物。得率:80.6g(理论产率的 83%),为无色澄清且几乎无气味的液体,其胺含量为 4.83mmol N/g。

[0392] $\text{pK}_a \approx 7.2$ 。

[0393] IR :3084, 3060, 3026, 2962, 2928, 2870, 2840, 2784, 2700 (CHO), 1950, 1876, 1808, 1722 (C = O), 1654, 1602, 1584, 1542, 1494, 1452, 1420, 1398, 1362, 1316, 1290, 1256, 1172, 1118, 1074, 1038, 1024, 1002, 976, 948, 916, 910, 880, 856, 826, 774, 738, 698, 670。

[0394] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300K) : δ 9.52 (s, 1H, CHO), 7.33-7.20 (m, 5H, Ph-H), 3.51 (s, 2H,

Ph-CH₂-N), 2.59(s, 2H, NCH₂C(CH₃)₂), 2.16(s, 3H, NCH₃), 1.07(s, 6H, NCH₂C(CH₃)₂)。

[0395] 2,2-二甲基-3-(N-苄基异丙基氨基)丙醛

[0396] 在与制备 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛相同的条件下,将 28.0g(0.34mol)36%含水甲醛与 25.4g(0.35mol)异丁醛和 50.0g(0.34mol)N-苄基异丙胺反应,并进行提纯。在柱顶温度 100℃和压力 4·10⁻²毫巴下蒸馏所述产物。得率:48.6g(理论产率的 62%),为浅黄色、澄清且几乎无气味的液体,其胺含量为 4.28mmol N/g。

[0397] pK_a ≈ 6.6。

[0398] IR:3084,3060,3026,2962,2929,2869,2823s h,2806,2699(C=O),1948,1869,1722(C=O),1602,1584,1540,1494,1460,1452,1398,1385,1362,1320,1252,1234,1207,1164,1118,1093,1074,1056,1027,1003,965,906,877,826,772,730,697,668。

[0399] ¹H NMR(CDCl₃,300K): δ 9.39(s,1H,CHO),7.32-7.17(m,5H,Ph-H),3.53(s,2H,Ph-CH₂-N),2.73(sep t.,J=6.6,1H,NCH(CH₃)₂),2.59(s,2H,NCH₂C(CH₃)₂),1.00(s,6H,NCH₂C(CH₃)₂),2.73(d,J=6.6,6H,NCH(CH₃)₂)。

[0400] 2,2-二甲基-3-(N-环己基甲基氨基)丙醛

[0401] 在与制备 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛相同的条件下,将 36.8g(0.44mol)36%含水甲醛与 33.4g(0.46mol)异丁醛和 50.0g(0.44mol)N-环己基甲基胺反应,并进行提纯。在柱顶温度 69℃和压力 4·10⁻²毫巴下蒸馏所述产物。得率:65.8g(理论产率的 76%),为无色澄清且带有胺气味的液体,其胺含量为 4.94mmol N/g。

[0402] pK_a ≈ 8.4。

[0403] IR:2925,2851,2796,2685(C=O),1723(C=O),1464,1450,1422,1396,1376,1381,1344,1319s h,1262,1200,1177,1143,1110,1072,1057s h,1045,1025,1004,987,960,916,890,878,859,836,784,772。

[0404] ¹H NMR(CDCl₃,300K): δ 9.55(s,1H,CHO),2.55(s,2H,NCH₂C(CH₃)₂),2.22(m,1H,NCH^{cycl.}),2.20(s,3H,NCH₃),1.74(m,4Cy-H),1.60(m,1Cy-H),1.28-1.08(m,5Cy-H),1.06(s,6H,CH₂C(CH₃)₂)。

[0405] N-(2,2-二甲基-3-氧丙基)-N-甲基吡咯烷碘盐(-pyrrolidiniumiodid)

[0406] 在氮气气氛下,将 1.18g(7.5mmol)2,2-二甲基-3-(N-吡咯烷基)丙醛和 1.06g(7.5mmol)甲基碘称量加入药丸瓶(Pillenglas)中,将其关闭并充分回转。该混合物立即变混浊;几分钟后,白色沉淀开始聚集在瓶底。将所述药丸瓶放置于室温下。90 分钟后,全部内容物完全雪白地结晶。

[0407] IR(KBr 压片):3042,3002,2982,2958,2890,2874,2838,2734,1754,1720(C=O),1682,1478,1466,1450,1436,1424,1400,1382,1364,1344,1310,1276,1234,1182,1166,1150,1108,1058,1032,1000,974,944,916,878,820,768,732。

[0408] ¹H NMR(D₂O,300K): δ 9.65(s,1H,CHO),3.81(s,2H,NCH₂C(CH₃)₂),3.69 和 3.53(2×m,2×2H,NCH₂CH₂^{cycl.}),2.93(s,3H,NCH₃),2.22(m,4H,NCH₂CH₂^{cycl.}),1.34(s,6H,CH₂C(CH₃)₂)。

[0409] N-(2,2-二甲基-3-氧丙基)-N-甲基吗啉碘盐(-morpholiniumiodid)

[0410] 在氮气气氛下,将 1.03g(5.9mmol)2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛和 0.83g(5.9mmol)甲基碘称量加入药丸瓶中,将其关闭并充分回转。该混合物在 10 秒内变混

油；几分钟后，白色沉淀开始聚集在瓶底。将所述药丸瓶放置于室温下一小时，然后加热至 60℃。2 小时后，全部内容物完全雪白地结晶。

[0411] IR(KBr 压片) : 3018, 2976, 2958, 2872, 2812, 2724, 1768sh, 1722 (C = O), 1685, 1476, 1462, 1420, 1400, 1384, 1370, 1312, 1280, 1248, 1220, 1176, 1144, 1120, 1082, 1066, 1039, 1016, 988, 952, 914, 900, 884, 868, 812, 772。

[0412] ¹H NMR(D₂O, 300K) : δ 9.64 (s, 1H, CHO), 4.06 (m, 4H, OCH₂^{cycl.}), 3.87 (s, 2H, NCH₂C(CH₃)₂), 3.72 (m, 4H, NCH₂^{cycl.}), 3.21 (s, 3H, NCH₃), 1.37 (s, 6H, CH₂C(CH₃)₂)。

[0413] 3. 醛亚胺的制备

[0414] 实施例 1 : 醛亚胺 A-1

[0415] 在氮气气氛下于圆底烧瓶中预置入 23.3g 1,6-己二胺 (70%溶于水的 ; 胺含量 12.16mmol N/g)。在强烈搅拌下,从滴液漏斗加入 47.0g 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛。然后在减压下除去挥发性成分 (10 毫巴, 80℃)。得率 : 57.2g 澄清无色的油, 其胺含量为 10.10mmol N/g 以及在 20℃下粘度为 45mPa · s。

[0416] IR : 2961, 2926, 2872, 2858, 2804s h, 2779, 1665 (C = N), 1459, 1446sh, 1392, 1360, 1338, 1292, 1239, 1199, 1191, 1139, 1116, 1060, 1032, 1001, 964, 937, 905, 875, 727。

[0417] ¹H NMR(CDCl₃, 300K) : δ 7.55 (t, J = 1.2, 2H, CH = N), 3.34 (txd, J = 1.2/7.1, 4H, CH = N-CH₂), 2.49 (m, 12H, ^{cycl.}CH₂CH₂NCH₂C(CH₃)), 1.71 (m, 8H, ^{cycl.}CH₂CH₂NCH₂C(CH₃)), 1.56 (m, 4H, CH = N-CH₂CH₂), 1.29 (m, 4H, CH = N-CH₂CH₂CH₂), 1.07 (s, 12H, CH₂C(CH₃)₂)。

[0418] 实施例 2 : 醛亚胺 A-2

[0419] 在与实施例 1 所述相同的条件下, 将 31.8g 1,6-己二胺 (70%溶于水的 ; 胺含量 12.16mmol N/g) 与 71.0g 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛反应。得率 : 86.3g 澄清无色的油, 其胺含量为 9.19mmol N/g 以及在 20℃下粘度为 145mPa · s。

[0420] IR : 2954, 2926, 2849, 2805, 2762s h, 2687, 1980, 1665 (C = N), 1454, 1395, 1375, 1358, 1332, 1317, 1282, 1267, 1204, 1135, 1117, 1070, 1036, 1012, 944, 933, 882, 864, 802, 776s h, 728。

[0421] ¹H NMR(CDCl₃, 300K) : δ 7.53 (t, J = 1.2, 2H, CH = N), 3.64 (d, J = 9.3, 8H, OCH₂^{cycl.}), 3.34 (m, 4H, CH = N-CH₂), 2.46 (m, 8H, NCH₂^{cycl.}), 2.34 (s, 4H, NCH₂C(CH₃)₂), 1.57 (m, 4H, CH = N-CH₂CH₂), 1.28 (m, 4H, CH = N-CH₂CH₂CH₂), 1.06 (s, 12H, CH₂C(CH₃)₂)。

[0422] 实施例 3 : 醛亚胺 A-3

[0423] 在与实施例 1 所述相同的条件下, 将 13.4g 聚醚二胺 (具有大约 240g/mol 的平均分子量的聚氧化亚丙基二胺 ; **Jeffamine[®] D-230**, Huntsman ; 胺含量 8.29mmol N/g) 与 20.0g 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛反应。得率 : 31.4g 澄清无色的油, 其胺含量为 7.14mmol N/g 以及在 20℃下粘度为 170mPa · s。

[0424] IR : 2961, 2926, 2887, 2850, 2803, 2763s h, 2690, 1980, 1663 (C = N), 1454, 1373, 1316, 1282, 1268, 1204, 1135sh, 1114, 1070, 1036, 1012, 1001sh, 946sh, 929, 897, 882, 864, 802, 775, 665。

[0425] ¹H NMR(CDCl₃, 300K) : δ 7.57 (s, 2H, CH = N), 3.64 (m, 8H, OCH₂^{cycl.}), 3.6-3.1 (m, 大约 .12H, OCH₂CH(CH₃)), 2.46 (m, 8H, NCH₂^{cycl.}), 2.34 (s, 4H, NCH₂C(CH₃)₂), 1.18-0.97 (m, 大约 .24H, OCH₂CH(CH₃) 和 CH₂C(CH₃)₂)。

[0426] 实施例 4 :醛亚胺 A-4

[0427] 在与实施例 1 所述相同的条件下,将 14.55g 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;**Vestamin**[®] IPD, Degussa ;胺含量 11.67mmol N/g)与 30.00g 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛反应。得率:40.9g 澄清无色的油,其胺含量为 8.29mmolN/g 以及在 20°C 下粘度为 6.8Pa·s。

[0428] IR :2952,2914,2908,2894,2849,2805,2764s h,1980,1663(C = N),1454,1396s h,1377,1361,1352s h,1332,1317,1282,1267,1204,1136,1116,1070,1051,1036,1012,968,928,881,864,802。

[0429] ¹H NMR(CDCl₃,300K) : δ 7.61 和 7.60(2×s,比例大约.3/1,1H,CH = N[异构体]),7.49(2×s,比例大约.3/1,1H,CH = N[异构体]),3.64(m,8H,0CH₂^{cycl.}),3.30(m,1H,CH = N-CH^{cycl.}),3.12 和 3.01(2×d,J = 11.1,2H,CH = N-CH₂C^{cycl.}),2.47(m,8H,NCH₂^{cycl.}),2.34(s,4H,NCH₂C(CH₃)₂),1.53-0.85(m,27H,CH₂^{cycl.} 和 CH₃)。

[0430] 实施例 5 :醛亚胺 A-5

[0431] 在与实施例 1 所述相同的条件下,将 6.25g 1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺或者 IPDA;**Vestamin**[®] IPD, Degussa ;胺含量 11.67mmol N/g)与 15.00g 2,2-二甲基-3-(N-(2,6-二甲基)吗啉基)丙醛反应。得率:19.7g 澄清无色的油,其胺含量为 7.33mmol N/g 以及在 20°C 下粘度为 10.5Pa·s。

[0432] IR :2968,2952,2930,2907,2862,2808,2769s h,2731,2624,1727,1664(C = N),1456,1396s h,1374,1363,1320,1280,1248,1230,1216,1178,1144,1082,1040,1000,968,939,916,878,864,838,803,774。

[0433] ¹H NMR(CDCl₃,300K) : δ 7.61 和 7.48(2×m,2×1H,CH = N),3.62(m,4H,0CHCH₃),3.31(s,大约.0.5H,CH = N-CH₂^{cycl.}[异构体]),3.28(m,1H,CH = N-CH^{cycl.}),3.11 和 3.01(2×d,J = 11.1,大约.1.5H,CH = N-CH₂C^{cycl.}[异构体]),2.62(d,J = 10.0,NCH₂^{cycl.}的 4H),2.32 和 2.31(2×s,4H,NCH₂C(CH₃)₂),1.89 和 1.81(2×d,J = 10.0,4H of NCH₂^{cycl.}),1.6-0.8(m,39H,CH₂^{cycl.} 和所有 CH₃)。

[0434] 实施例 6 :醛亚胺 A-6

[0435] 在与实施例 1 所述相同的条件下,将 6.07g 1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺或者 IPDA;**Vestamin**[®] IPD, Degussa ;胺含量 11.67mmol N/g)与 15.00g 2,2-二甲基-3-(N-苄基甲基氨基)丙醛反应。得率:19.7g 澄清无色的油,其胺含量为 7.24mmol N/g 以及在 20°C 下粘度为 2.8Pa·s。

[0436] IR :3084,3060,3026,2948,2916,2864,2838,2806,2782,2708,1944,1871,1807,1726,1664(C = N),1602,1585,1541,1494,1452,1418,1386,1377,1362,1322,1260,1249sh,1203sh,1188,1168,1120,1074,1036,1026,1000,974,939sh,904,890,858,824,736,696,670。

[0437] ¹H NMR(CDCl₃,300K) : δ 7.63 和 7.50(2×s,比例大约.3/1,1H,CH = N[异构体]),7.49(m,1H,CH = N),7.34-7.18(m,10Ph-H),3.52 和 3.51(2×s,2×2H,PhCH₂N),3.30(s,大约.0.5H,CH = N-CH₂C^{cycl.}[异构体]),3.27(m,1H,CH = N-CH^{cycl.}),3.10 和 2.99(2×d,J = 11.1,大约.1.5H,CH = N-CH₂C^{cycl.}[异构体]),2.47 和 2.46(2×s,2×2H,NCH₂C(CH₃)₂),

2.17 和 2.16 ($2 \times s, 2 \times 2H, NCH_3$), 1.6-0.8 (m, 27H, $CH_2^{cycl.}$ 和所有 C- CH_3)。

[0438] 实施例 7 : 醛亚胺 A-7

[0439] 在与实施例 1 所述相同的条件下, 将 5.34g 1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷 (异佛尔酮二胺或者 IPDA : **Vestamin[®] IPD**, Degussa ; 胺含量 11.67mmol N/g) 与 15.00g 2,2-二甲基-3-(N-苄基异丙基氨基)丙醛反应。得率 : 19.2g 澄清、浅黄色蜜状物, 其胺含量为 6.56mmol N/g 以及在 20°C 下粘度为 150Pa · s。

[0440] IR : 3082, 3060, 3024, 2958, 2922, 2864, 2816, 2710, 1944, 1872, 1805, 1662 (C = N), 1602, 1585, 1494, 1460, 1452sh, 1386, 1362, 1320, 1299, 1240, 1205sh, 1164, 1116, 1092, 1074, 1054, 1026, 998, 966, 940, 890, 845, 826, 774, 728, 696。

[0441] 1H NMR ($CDCl_3, 300K$) : δ 7.56 和 7.53 ($2 \times s$, 比例大约 .3/1, 1H, CH = N [异构体]), 7.41 (m, 1H, CH = N), 7.34-7.14 (m, 10Ph-H), 3.59 和 3.57 ($2 \times s, 2 \times 2H$, $PhCH_2N$), 3.18 (m, 1H, CH = N- $CH^{cycl.}$), 2.98 和 2.89 ($2 \times d$, $J = 11.0$, 2H, CH = N- $CH_2C^{cycl.}$), 2.77 (m, 2H, $NCH(CH_3)_2$), 2.44 (s, 4H, $NCH_2C(CH_3)_2$), 1.6-0.8 (m, 39H, $CH_2^{cycl.}$ 和所有 CH_3)。

[0442] 实施例 8 : 醛亚胺 A-8

[0443] 在与实施例 1 所述相同的条件下, 将 6.31g 1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷 (异佛尔酮二胺或者 IPDA : **Vestamin[®] IPD**, Degussa ; 胺含量 11.67mmol N/g) 与 15.00g 2,2-二甲基-3-(N-环己基甲基氨基)丙醛反应。得率 : 19.6g 澄清无色蜜状物, 其胺含量为 7.38mmol N/g 以及在 20°C 下的粘度为 28Pa · s。

[0444] IR : 2924, 2850, 2807, 1726, 1664 (C = N), 1462s h, 1450, 1378, 1362, 1345sh, 1315sh, 1260, 1200, 1176, 1140, 1116, 1103sh, 1071sh, 1044, 1026, 1001sh, 986, 971sh, 940sh, 917, 890, 860, 836, 785。

[0445] 1H NMR ($CDCl_3, 300K$) : δ 7.64 和 7.62 ($2 \times s$, 比例大约 .3/1, 1H, CH = N [异构体]), 7.50 (m, 1H, CH = N), 3.33 (s, 大约 .0.5H, CH = N- $CH_2C^{cycl.}$) [异构体], 3.28 (m, 1H, CH = N- $CH^{cycl.}$), 3.13 和 3.01 ($2 \times d$, $J = 11.1$, 大约 .1.5H, CH = N- $CH_2C^{cycl.}$ [异构体]), 2.40 (s, 4H, $NCH_2C(CH_3)_2$), 2.23 (m, 8H, $N(CH_3)CH^{cycl.}$), 1.74 (m, 8Cy-H), 1.59 (m, 2Cy-H), 1.4-0.9 (m, 37H, Cy-H 和所有 C- CH_3)。

[0446] 实施例 9 : 醛亚胺 A-9

[0447] 在与实施例 1 所述相同的条件下, 将 9.05g 2-(2-氨基乙氧基)乙醇 (DGA ; **Diglycolamine[®] Agent**, Huntsman ; 胺含量 9.39mmol N/g) 与 15.00g 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛反应。得率 : 22.5g 澄清无色油, 其胺含量为 7.61mmol N/g 以及在 20°C 下粘度为 130mPa · s。

[0448] IR : 3415br (OH), 2953, 2919, 2887, 2850, 2805, 1665 (C = N), 1454, 1397, 1376, 1358, 1335, 1318, 1282, 1268, 1228br, 1206, 1115, 1068, 1036, 1012, 949, 927, 883, 863, 802。

[0449] 1H NMR ($CDCl_3, 300K$) : δ 7.63 (t, $J = 1.3$, 1H, CH = N), 3.75-3.55 (m, 12H, $OCH_2^{cycl.}$ 和 $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2N = CH$), 2.47 (m, 4H, $NCH_2^{cycl.}$), 2.43 (brs, 1H, OH), 2.36 (s, 2H, $NCH_2C(CH_3)_2$), 1.07 (s, 6H, $CH_2C(CH_3)_2$)。

[0450] 实施例 10 : 醛亚胺 A-10

[0451] 在与实施例 1 所述相同的条件下, 将 17.38g N-环己基-1,3-丙二胺 (BASF ; 胺含

量 12.84mmol N/g) 与 20.00g 2,2-二甲基-3-(N-吗啉基)丙醛反应。得率:35.3g 澄清无色的油,其胺含量为 9.56mmolN/g 以及在 20°C 下粘度为 52mPa·s。

[0452] IR:3304br(NH),2952sh,2924,2849,2808,2687,1726,1664(C=N),1450,1396,1376sh,1360,1349sh,1332,1317,1282,1267,1204,1134,1116,1070,1036,1012,932br,886,864,846,802,735br。

[0453] 实施例 11:醛亚胺 A-11

[0454] 在一小梨形瓶中,在氮气气氛下将 2.15g(7.1mmol)N-(2,2-二甲基-3-氧丙基)-N-甲基-吡咯烷碘盐溶解于大约 2ml 水中并将所述溶液在搅拌下与 0.58g(3.5mmol)1,6-己二胺(70%溶于水的;胺含量 12.16mmol N/g)混合。接着,将所得到的澄清无色溶液在油浴中加热以及在减压下(10 毫巴,80°C)除去挥发性成分。这得到浅黄色、澄清玻璃状产物。

[0455] 可选的另一制备方法:

[0456] 在氮气气氛下,称取 1.00g 醛亚胺 A-1,同时称取 0.73g(5.1mmol)甲基碘加入药丸瓶中,将其关闭并充分回转。该混合物立即变得稍微混浊;几分钟后,浅黄色油状物形式的沉淀开始聚集在瓶底。将所述药丸瓶放置于室温下一小时,然后加热至 60°C。2 小时后,全部内容物固化为浅黄色玻璃状的油。

[0457] IR:2962,2928,2852,2834sh,2780sh,1724(C=O),1664(C=N),1460,1386,1366,1342,1306,1262,1222,1168,1142,1114,1098,1042,1002,970,942,928,904,890,824,789,730。

[0458] $^1\text{H NMR}(\text{D}_2\text{O}, 300\text{K})$: δ 7.88(s, 2H, CH=N), 3.68 和 3.51(2×m, 8H 和 4H, $^{\text{cycl.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.48(t, J = 7.0, 4H, CH=N-CH₂), 2.97(s, 6H, NCH₃), 2.20(br m, 8H, $^{\text{cycl.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.59(m, 4H, CH=N-CH₂CH₂), 1.31(m, 16H, CH=N-CH₂CH₂CH₂ 和 CH₂C(CH₃)₂)。

[0459] 对比实施例 12:醛亚胺 A-12

[0460] 在氮气气氛下于圆底烧瓶中预置入 50.9g(0.18mol)经蒸馏的 2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛。在强烈搅拌下,从经加热的滴液漏斗中缓慢加入 10.0g(0.17mol N)1,6-己二胺(BASF;胺含量 17.04mmolN/g),在此期间所述混合物变热并且变得越来越混浊。此后,在减压(10 毫巴,80°C)下除去挥发性成分。得率:57.7g 澄清、浅黄色的油,其胺含量为 2.94mmol N/g。

[0461] 对比实施例 13:醛亚胺 A-13

[0462] 在与实施例 12 所述相同的条件下,将 74.3g(0.26mol)经蒸馏的 2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛与 30.0g(0.25mol N)聚醚二胺(具有大约 240g/mol 的平均分子量的聚氧化亚丙基二胺;**Jeffamine**[®] D-230, Huntsman;胺含量 8.29mmol N/g)反应。得率:99.5g 澄清、浅黄色的油,其胺含量为 2.50mmol N/g。

[0463] 对比实施例 14:醛亚胺 A-14

[0464] 在与实施例 12 所述相同的条件下,将 55.0g(0.19mol)经蒸馏的 2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛与 15.6g(0.18mol N)1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺或者 IPDA;**Vestamin**[®] IPD, Degussa;胺含量 11.67mmol N/g)反应。得率:67.1g 澄清无色的油,其胺含量为 2.73mmol N/g。

[0465] 4. 化合物 AV1 的制备

[0466] 实施例 15 :醛亚胺 A-15

[0467] 在第一阶段,在 80°C 下将 590g **Acclaim[®] 4200 N**多元醇(聚氧化丙烯-二醇,OH 值 28.5mg KOH/g ;Bayer)、1180g **Caradol[®] MD34-02**多元醇(聚氧化丙烯-聚氧化乙烯-三醇,OH 值 35.0mg KOH/g ;Shell)和 230g 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI ;**Vestanat[®] IPDI**,Degussa)通过已知方法转变为 NCO-封端的聚氨酯聚合物,通过滴定法确定其游离异氰酸酯基含量为 2.1 重量%以及在 20°C 下的粘度为 22Pa · s。

[0468] 在室温下将 1.31g (5.0mmol) 来自实施例 9 的醛亚胺 A-9 加至 10.00g 该聚氨酯聚合物(5.0 毫当量的 NCO)中,通过离心混合机(SpeedMixer[™]DAC 150,FlackTek Inc.)将该混合物紧密混合,然后加热到 60°C。24 小时后,在 FT-IR 光谱中的 NCO 谱带(位于 2265cm⁻¹)不再能检测得到。得到澄清、均质且无气味的液体,其胺含量为 0.44mmol N/g 以及在 20°C 下粘度为 110Pa · s。

[0469] IR :3340br (NH),2967,2929,2893s h,2864,1720(C = O),1666(C = N),1529,1454,1372,1344,1299,1282,1239,1094,1013,925,908sh,865,835,775,660。

[0470] 5. 可固化组合物的制备

[0471] 实施例 16 至 20 以及对比实施例 21 :

[0472] 在带有螺旋栓塞的聚丙烯烧杯中,通过离心混合机(SpeedMixer[™]DAC 150,FlackTek Inc. ;1min,以 2500 转 / 分)将聚氨酯聚合物 1(其制备方法在下面描述)与醛亚胺以及与催化剂混合从而得到均质材料,将由此得到的材料立即填充入内部涂层的铝管中并将其气密性密封。表 1 中列出对于每一实施例所用的醛亚胺以及催化剂类型的重量份数。

[0473] 所述聚氨酯聚合物 1 按如下制备 :

[0474] 在 80°C 下将 590g **Acclaim[®] 4200 N**多元醇(聚氧化丙烯-二醇,OH 值 28.5mg KOH/g ;Bayer)、1180g **Caradol[®] MD34-02**多元醇(聚氧化丙烯-聚氧化乙烯-三醇,OH 值 35.0mg KOH/g ;Shell)和 230g 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI ;**Vestanat[®] IPDI**,Degussa)通过已知方法转变为 NCO-封端的聚氨酯聚合物,通过滴定法确定其游离异氰酸酯基含量为 2.1 重量%以及在 20°C 下的粘度为 22Pa · s。

[0475] 异氰酸酯基与封闭氨基之间的比例对于所有实施例均是 1.0/0.7。

[0476] 表 1 :实施例 16 至 20 以及对比实施例 21 的组合物。

[0477]

实施例	16	17	18	19	20	21 (对比)
聚氨酯聚合物 1	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
醛亚胺	A-4, 4.21	A-5, 4.79	A-6, 4.89	A-7, 5.40	A-8, 4.74	-
酸催化剂 ^a	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-

锡催化剂 ^b	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
-------------------	------	------	------	------	------	------

[0478] ^a 水杨酸。^b 5 重量%溶于邻苯二甲酸二异癸酯的二月桂酸二丁基锡。

[0479] 测定由此得到的组合物的存储稳定性、结皮时间以及固化后的机械性能。

[0480] 存储稳定性通过在热条件下存储期间粘度的变化来确定。为此,将在封闭管中的组合物存储于 60°C 下的烘箱中并在存储 4 小时后首次测量在 20°C 下的粘度以及第二次在存储 7 天之后进行测量。从第二次粘度值相对于第一次的百分比增率得到存储稳定性。

[0481] 为了测量结皮时间(直至无粘性的时间“无粘性时间”),将小部分已在 60°C 下存储了 4 小时的组合物以约 2mm 的层厚施涂到纸板上,并且在标准气候条件下(23±1°C,相对空气湿度 50±5%)测量直至用 LDPE 移液管轻轻地拍打组合物表面时首次不再有残留物保留在移液管上所持续的时间。

[0482] 为了确定机械性能,通过将所述组合物倾倒入平的 PTFE 模型中并在标准气候条件下固化 7 天而利用所述组合物的主要部分制得厚度为大约 3mm 的薄膜。得到透明、无粘性且具弹性的聚氨酯薄膜,其完全无气泡。从所述薄膜中冲压出长度为 75mm,肋部(Steg-)长度为 30mm 以及肋部宽度为 4mm 的哑铃,并根据 DIN EN 53504 测定拉伸强度、断裂伸长率以及弹性模量(在 0.5-5%拉伸率时)(拉伸速率:200mm/min)。

[0483] 这些试验的结果列于表 2 中。

[0484] 表 2:实施例 16 至 20 以及对比实施例 21 的性质。

[0485]

实施例	16	17	18	19	20	21 (对比)
4h 后的粘度 (Pa·s)	21.8	21.0	21.5	23.1	24.5	19.0
7d 后的粘度 (Pa·s)	23.6	21.7	21.7	23.8	26.5	19.9
粘度增率(%) ^a	8	3	1	3	8	5
结皮时间(min.)	60	65	70	75	60	> 480
拉伸强度(MPa)	4.1	3.9	3.4	3.6	3.6	n. b. ^b
断裂伸长率(%)	520	500	510	530	590	n. b. ^b
弹性模量(MPa)	1.7	1.3	1.3	1.4	1.2	n. b. ^b

[0486] ^a = ((7d 后的粘度 / 4h 后的粘度) - 1) × 100%。^b 未确定。

[0487] 实施例 22 至 27:

[0488] 弹性的 1K- 密封剂(例如用于伸缩缝)

[0489] 对于每个实施例,将根据表 3 的各个组分在不经预先干燥的情况下以指定的重量

份数在真空混合机中隔绝水分地加工成不含团块的均质糊状物,将其立即填入内部涂层的铝料盒中并将该料盒气密性密封。

[0490] 聚氨酯聚合物 1 按实施例 16 所描述的制备。

[0491] 脲增稠剂按如下制备:

[0492] 向真空混合机中预置入 3000g 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; **Palatinol[®] Z**, BASF) 和 480g 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI; **Desmodur[®] 44 MC L**, Bayer) 并略微加热。然后在强烈搅拌下缓慢滴加 270g 单丁基胺。将所形成的糊状物在真空且冷却下再搅拌一小时。

[0493] 所述异氰酸酯基与所述封闭氨基总和 (噁唑烷基重复计算) 之间的比例对于所有实施例均是 1.0/0.67。

[0494] 表 3:弹性 1K-PUR 密封剂的组成。

[0495]

实施例	22	23	24 (对比)	25 (对比)	26 (对比)	27 (对比)
聚氨酯聚合物 1	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
醛亚胺	A-3, 2.25	A-4, 1.93	A-13, 3.22	A-14, 2.95	-	-
噁唑烷 ^a	-	-	-	-	0.99	-
增塑剂 ^b	2.15	2.47	1.18	1.45	3.41	4.7
白垩	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
增稠剂 ^c	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
二氧化钛	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
环氧硅烷 ^d	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酸催化剂 ^e	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-
锡催化剂 ^f	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6

[0496] ^a 固化剂 OZ, Bayer; 胺含量 = 4.05mmol/g。 ^b 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP; **Palatinol[®] Z**, BASF)。 ^c 脲增稠剂。 ^d 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷 (**Dynasytan[®] GLYEO**, Degussa)。 ^e 水杨酸 (5 重量%溶于己二酸二辛酯中)。 ^f 二月桂酸二丁基锡 (5 重量%溶于邻苯二甲酸二异癸酯中)。

[0497] 测定由此得到的密封剂的结皮时间、完全固化速率、粘性、染污性 (Staining) 和固化后的机械性能。

[0498] 结皮时间按实施例 16 中所描述的测定。

[0499] 完全固化速率按如下测定：将所述密封剂借助于料盒喷枪 (Kartuschenpistole) 经由圆形喷嘴 (孔口 10mm) 以长为大约 50mm 且中间厚度为 30mm 的水平、自由悬垂的锥体形施涂至一块固定到墙壁上的纸板上,使其在标准气候条件下放置 7 天,然后从中间垂直向下切开,并用直尺测量所固化的层的厚度。

[0500] 粘性按如下测定：借助于手指通过拇指按压到存储了一天或 3 天的邵氏 A- 测试样品上来确定,随后仅定性评价当手抬起时所述测试样品保持粘附在拇指上的时间有多长 (高 / 中 / 低 / 无)。

[0501] 染污性根据油污环 (Fettrings) 的尺寸 (大 / 中 / 小 / 无) 来评价,所述油污环在邵氏 A 测试样品施用在了片纸上之后一个星期之内已经形成,且在所述纸张上测试样品是新近涂覆上的。

[0502] 为了确定固化后的机械性能,测量邵氏 A 硬度、拉伸强度、断裂伸长率以及 100% 时的拉伸应力。根据 DIN 53505 在于标准气候条件下固化了 14 天的测试样品上测定邵氏 A 硬度。为了测试其他的机械性能,在其制备后 2 小时,借助于压制机将所述密封剂压制为厚度为大约 2mm 的薄膜,将该薄膜在标准气候条件下固化 14 天并根据 DIN EN 53504 测试拉伸强度、断裂伸长率和 100% 时的拉伸应力 (拉伸速率:200mm/分钟)。

[0503] 测试结果示于表 4 中。

[0504] 表 4:弹性 1K-PUR 密封剂的性质。

[0505]

实施例	22	23	24 (对比)	25 (对比)	26 (对比)	27 (对比)
结皮时间 (min)	50	90	165	245	90	> 480
完全固化 (mm)	10	8	6	6	15	8*
1 天后的粘性	中	无	高	低	高	高
3 天后的粘性	中	无	高	无	中	高
染污性	无	无	中	中	中	大
邵氏 A 硬度	28	36	21	31	35	27
拉伸强度 (MPa)	2.7	3.0	2.5	2.6	1.4	1.9

[0506]

断裂伸长率 (%)	1000	930	1040	1000	530	1000
--------------	------	-----	------	------	-----	------

100%拉伸率的 拉伸应力 (MPa)	0.5	0.6	0.4	0.4	0.6	0.4
------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0507] * 显著的气泡形成。

[0508] 实施例 28 以及对比实施例 29 至 31 ；

[0509] 弹性 1K- 粘合剂（例如用于构造、安装）

[0510] 对于每个实施例，将根据表 5 中所指定的重量份数的各个成分在不经预先干燥的情况下在真空混合机中隔绝水分地加工成不含团块的均质糊状物，将其立即填装入内部涂层的铝料盒中并将该料盒气密性密封。

[0511] 聚氨酯聚合物 1 或脲增稠剂按实施例 16 或实施例 22 中所描述的制备。

[0512] 所述异氰酸酯基与所述封闭氨基总和（噁唑烷基重复计算）之间的比例对于所有实施例均是 1.0/0.52。

[0513] 表 5 :弹性 1K-PUR 粘合剂的组成。

[0514]

实施例	28	29 (对比)	30 (对比)	31 (对比)
聚氨酯聚合物 1	35.0	35.0	35.0	35.0
醛亚胺	A-4, 2.73	A-14, 4.17	-	-
噁唑烷 ^a	-	-	1.40	-
交联剂 ^b	0.8	0.8	0.8	0.8
白垩	27.0	27.0	27.0	27.0
增稠剂 ^c	28.27	26.83	29.60	31.50
二氧化钛	4.5	4.5	4.5	4.5
环氧基硅烷 ^d	0.2	0.2	0.2	0.2
酸催化剂 ^e	1.0	1.0	1.0	-

[0515]

锡催化剂 ^f	0.5	0.5	0.5	1.0
-------------------	-----	-----	-----	-----

[0516] ^a 固化剂 OZ, Bayer ;胺含量 = 4.05mmol/g。 ^b HDI- 三聚物 (Desmodur[®] N-3600, Bayer), NCO 含量 = 23.0 重量%。 ^c 脲增稠剂。 ^d 3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷 (Dynasylan[®] GLYE0, Degussa)。 ^e 水杨酸 (5 重量%溶于己二酸二辛酯中)。 ^f 二月桂酸二丁锡 (5 重量%溶于邻苯二甲酸二异癸酯)。

[0517] 按实施例 22 所描述地测定由此得到的粘合剂的结皮时间、完全固化速率、染污性以及固化后的机械性能,其中不报告 100%拉伸时的拉伸应力而报告弹性模量(在 0.5-5%拉伸率下)。所述测试的结果示于表 6 中。

[0518] 表 6:弹性 1K-PUR 粘合剂的性质。

[0519]

实施例	28	29 (对比)	30 (对比)	31 (对比)
结皮时间 (min)	70	190	50	> 480
完全固化 (mm)	8	8	12	9
染污性	无	小	小	大
邵氏 A 硬度	43	43	43	45
拉伸强度 (MPa)	2.5	2.2	1.4	n. m. *
断裂伸长率 (%)	620	640	320	n. m. *
弹性模量 (MPa)	3.7	3.0	3.7	n. m. *

[0520] * 由于强烈的气泡形成而不可测。

[0521] 实施例 32 至 37 以及对比实施例 38 至 40:2K- 浇铸材料

[0522] 对于每个实施例,将根据表 7 的组分 K2 的各个成分在不经预先干燥的情况下,以指定的重量份数称量放入带有螺旋栓塞的聚丙烯烧杯中并借助于离心混合机 (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc. ;以 3000 转 / 分进行 2 分钟) 混合从而得到均质的膏状物。

[0523] 表 7:双组分的 PUR 浇铸材料的组成。

[0524]

实施例	32	33	34	35	36	37	38 (对比)	39 (对比)	40 (对比)
组分 K1:									
PMDI ^a	30.4	30.8	29.7	30.2	32.8	31.8	29.2	28.9	29.7
组分 K2:									
蓖麻油 ^b	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
二聚脂肪 酸二醇 ^c	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	22.5
三醇 ^d	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75

醛亚胺	A-1, 5.0	A-2, 5.0	A-3, 5.0	A-4, 5.0	A-9, 5.0	A-10, 5.0	A-12, 5.0	A-13, 5.0	-
酸催化剂 ^e	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
白垩 ^f	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0

[0525] ^a Desmodur[®] VKS 20 F, Bayer ;NCO 含量 = 30.0 重量%。^bOH 值 = 165mgKOH/g。
^c Sovermol[®] 908 , Cognis ;OH 值 = 200mg KOH/g。^d Desmophen[®] 4011 T, Bayer ;
 OH 值 = 550mg KOH/g。^e 水杨酸 (5 重量%溶于己二酸二辛酯中)。^f Omycarb[®] 5-GU,
 Omya。

[0526] 向其中添加并混入 (以 3000 转 / 分进行 30 秒) 表 7 中所指定的重量份数的 PMDI 作为组分 K1。组分 K1 的异氰酸酯基与组分 K2 的反应性基团 (羟基和醛亚氨基) 的总和之间的比例总是 1.1。

[0527] 测试由此得到的双组分聚氨酯浇铸材料的固化速率、机械性能和气泡形成。

[0528] 表 8 :双组分的 PUR 浇铸材料的性能

[0529]

实施例	32	33	34	35	36	37	38 (对比)	39 (对比)	40 (对比)
粘性丧失 (min) ^a	10	20	30	22	30	38	38	58	48
1 天后的邵氏 D	81	84	81	82	88	77	58	60	60
3 天后的邵氏 D	87	93	90	87	92	92	72	73	75
7 天后的邵氏 D	91	94	93	91	96	94	83	84	82
经热处理的邵 尔 D ^b	88	94	94	91	96	96	89	86	85
拉伸强度 (MPa)	21.9	31.2	23.2	20.2	32.3	22.7	11.0	11.0	8.1
断裂伸长率 (%)	3	6	16	20	5	5	65	75	60
弹性模量 (MPa)	610	740	570	505	830	640	100	85	100
气泡形成	无	无	无	无	无	无	无	无	许多

[0530] ^a 直至粘性丧失的时间 (tack-free time)。^b 在标准气候条件下固化 7 天的测试样品,在 105°C 下 4 小时。

[0531] 首先通过测量直至粘性丧失的时间获得固化速率的信息,其以与实施例 16 中所描述的结皮时间相同的方法测量。其次,通过根据 DIN53505 周期性地测量邵氏 D 硬度来监

测所述固化的另一进程。

[0532] 根据 DIN EN 53504 在厚度为大约 2mm 的流延薄膜上测量拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量 (在 0.5-3% 拉伸率下), 所述流延薄膜在标准气候条件下固化了 7 天 (拉伸速度: 10mm/ 分钟)。

[0533] 气泡形成根据在层厚度为 2mm 的薄膜于标准气候条件下固化时出现的气泡数量来定性评价。

[0534] 这些测试的结果示于表 8 中。

[0535] 实施例 41 至 43 :准结构性 2K- 粘合剂

[0536] 对于每个实施例, 将根据表 9 的组分 K2 的各个成分在不经预先干燥的情况下以指定的重量份数称量放入带有螺旋栓塞的聚丙烯烧杯中并借助于离心混合机 (SpeedMixer™DAC 150, FlackTek Inc. ; 以 3000 转 / 分进行 2 分钟) 混合从而得到均质的膏状物。向其中添加并混入 (以 3000 转 / 分进行 30 秒) 表 9 中所指定的重量份数的 PMDI 作为组分 K1。

[0537] 表 9 :准结构性 2K-PUR 粘合剂的组成。

[0538]

实施例	41	42	43
组分 K1 :			
PMDI ^a	25.0	25.4	25.0
组分 K2 :			
蓖麻油 ^b	22.5	22.4	22.4
二聚脂肪酸二醇 ^c	7.5	-	-
PPG 1000 ^d	12.5	22.4	22.4
三醇 ^e	2.25	2.25	2.25
醛亚胺	A-2, 5.0	A-4, 5.0	A-9, 5.0
酸催化剂 ^f	0.25	0.25	0.25
白垩 ^g	50.0	50.0	50.0

[0539] ^a Desmodur® VKS 20 F, Bayer ;NCO 含量 = 30.0 重量%。^bOH 值 = 165mgKOH/g。^c Sovermol® 908 ,Cognis ;OH 值 = 200mg KOH/g。^d Desmophen® 1112 BD , Bayer ;OH 值 = 112mg KOH/g。^e Desmophen® 4011 T, Bayer ;OH 值 = 550mg KOH/g。^f 水杨酸 (5 重量%溶于己二酸二辛酯中)。^g Omyacarb® 5-GU, Omya。

[0540] 组分 K1 的异氰酸酯基与组分 K2 的反应性基团 (羟基和醛亚氨基) 的总和之间的

比例总是 1.1。

[0541] 按实施例 32 所描述的测定由此得到的双组分聚氨酯粘合剂的固化速率、机械性能和气泡形成。所述测试的结果示于表 10 中。

[0542] 表 10 :准结构性 2K-PUR 粘合剂的性质。

[0543]

实施例	41	42	43
粘性丧失 (min) ^a	23	37	35
1 天后的邵氏 D	54	49	56

[0544]

3 天后的邵氏 D	74	72	71
7 天后的邵氏 D	79	78	81
经热处理的邵氏 D ^b	72	74	75
拉伸强度 (MPa)	10.2	9.5	10.2
断裂伸长率 (%)	53	86	64
弹性模量 (MPa)	85	49	91
气泡形成	无	无	无

[0545] ^a以分钟计的直至粘性丧失的时间 (tack-free time)。^b在标准气候条件下固化 7 天的测试样品,在 105°C 下 4 小时。

[0546] 实施例 44 至 45 和对比实施例 46 :

[0547] 弹性 1K- 涂层 (例如用于地面覆层)

[0548] 对于每个实施例,将根据表 11 的涂层材料的各个成分在不经预先干燥的情况下以指定的重量份数称量放入带螺旋栓塞的聚丙烯烧杯中,并借助于离心混合机 (SpeedMixer™DAC 150, FlackTek Inc. ;以 2500 转 / 分进行 1 分钟) 混合,将所述混合物立即填入内部涂层的铝管中并将其气密性封闭。所述醛亚胺基与异氰酸酯基之间的各个比例 (醛亚胺 /NCO 之比) 报告于表 11 中。

[0549] 按如下制备聚氨酯聚合物 2 :

[0550] 将 1060g 聚氧化亚丙基 - 二醇 (Desmophen[®] 1111 BD, Bayer ;OH 值 111.4mg KOH/g)、650g 聚氧化亚丙基 - 二醇 (Desmophen[®] 2061 BD, Bayer ;OH 值 56.1mg KOH/g)、770g 异佛尔酮二异氰酸酯 (Vestanat[®] IPDI, Degussa) 和 0.25g 二月桂酸二丁基锡在 80°C 下反应从而得到 NCO- 封端的聚氨酯聚合物,其游离异氰酸酯基的含量为 6.8 重量%。

[0551] 表 11 :单组分 PUR 涂层材料的组成。

[0552]

实施例	44	45	46(对比)
聚氨酯聚合物 2	50.0	50.0	50.0
IPDI-三聚物 ^a	24.0	24.0	24.0
醛亚胺	A-2,	A-4,	A-12,

[0553]

	21.0	21.0	21.0
酸催化剂 ^b	1.5	1.5	1.5
胺催化剂 ^c	0.75	0.75	0.75
锡催化剂 ^d	0.75	0.75	0.75
消泡剂 ^e	2.0	2.0	2.0
醛亚胺/NCO之比	0.75	0.70	0.49

[0554] ^a45 重量%溶于二甲苯中的 IPDI-三聚物 (**Vestanat[®] T 1890/100**, Degussa; NCO 含量 = 17.3 重量%)。 ^b水杨酸 (5 重量%溶于己二酸二辛酯中的)。 ^c2, 2'-二吗啉基二乙基醚 (**DABCO[®] DMDEE** 催化剂, AirProducts)。 ^d10 重量%溶于邻苯二甲酸二异癸酯中的二月桂酸二丁基锡。 ^eBYK-088 (BYK-Chemie/ALTANA)。

[0555] 测定由此得到的单组分聚氨酯涂层材料的存储稳定性、结皮时间、机械性能、气泡形成以及气味形成。

[0556] 存储稳定性通过比较其在提高温度的条件下存储之前与之后所述涂层材料的粘度来确定。为此,将所述涂层材料在 40℃ 下存储于烘箱中的封闭管中并在其制备后 2 小时第一次测量其粘度,第二次在存储 24 天后。

[0557] 按实施例 16 所描述的测量结皮时间。同样地,按实施例 16 所描述测量机械性能,其中邵氏硬度测试样品的固化时间为 28 天,薄膜在标准气候条件下的固化时间为 21 天。

[0558] 气味形成通过在距已固化薄膜 10cm 处用鼻子嗅来定性评价。

[0559] 这些测试的结果列于表 12 中。

[0560] 表 12:单组分的 PUR 涂层材料的性质。

[0561]

实施例	44	45	46 (对比)
存储前的粘度 (mPa · s)	380	640	220
存储后的粘度 (mPa · s)	780	1120	350

结皮时间 (分钟)	31	78	160
邵氏硬度 (A 或者 D)	87A	55D	69A

[0562]

拉伸强度 (MPa)	15.9	23.0	8.8
断裂伸长率 (%)	350	260	310
弹性模量 (MPa)	85	260	18
气泡形成	无	无	少量
气味形成	无	无	无

[0563] 实施例 47 :弹性 2K- 涂层 (例如用于地面覆层)

[0564] 为了制备组分 K1, 将 64 重量份 (GT) 聚氨酯聚合物 2、32GT 的 45 重量%溶于二甲苯中的 IPDI- 三聚物溶液 (**Vestanat[®] T 1890/100**, Degussa ; 具有 17.3 重量%的 NCO)、1GT 的酸催化剂 (5 重量%溶于己二酸二辛酯中的水杨酸)、0.5GT 的胺催化剂 (2, 2' - 二吗啉基二乙基醚, **DABCO[®] DMDEE** 催化剂, Air Products)、1GT 的锡催化剂 (10 重量%溶于邻苯二甲酸二异癸酯的二月桂酸二丁基锡) 以及 1.5GT 的消泡剂 (BYK-088, BYK-Chemie/ALTANA) 在不经预先干燥的情况下, 称量放入聚丙烯料筒中并借助于离心混合机 (SpeedMixer[™] DAC 150, FlackTek Inc., 以 2500 转 / 分进行 30 秒) 混合。向其中添加并混入 (以 2500 转 / 分进行 30 秒) 19.5GT 的醛亚胺 A-5 作为组分 K2。组分 K1 的异氰酸酯基与组分 K2 的反应性基团 (羟基和醛亚氨基) 的总和之间的比例是 1.1。

[0565] 按实施例 44 中所描述的制备聚氨酯聚合物 2。

[0566] 测试由此得到的双组分聚氨酯涂层材料的粘性丧失、固化后的机械性能以及气泡形成和气味形成。

[0567] 直至粘性丧失的时间以与实施例 16 中的结皮时间相同的方法测量。同样地, 如实施例 16 所描述的测量机械性能, 其中邵氏测试样品的固化时间为 28 天, 薄膜在标准气候条件下的固化时间为 14 天。按实施例 44 所描述的测量气泡形成和气味形成。

[0568] 这些测试的结果示于表 13 中。

[0569] 表 13 : 双组分 PUR 涂层材料的性质。

[0570]

实施例	47
直至粘性丧失的时间 (min)	135
邵氏 A 硬度	87
拉伸强度 (MPa)	9.5

断裂伸长率 (%)	370
弹性模量 (MPa)	34
气泡形成	无
气味形成	无

[0571] 实施例 48 :1K- 刷涂剂 (适于作为漆料或底漆)

[0572] 将 1.00g 聚氨酯聚合物 3 (其制备在下面描述)、0.29g 醛亚胺 A-4、0.10g 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和一勺尖的水杨酸的混合物用乙酸乙酯稀释至固体含量为 50 重量%。

[0573] 所述聚氨酯聚合物 3 按如下制备:

[0574] 通过已知方法在 60 °C 下将 1.00g 聚氧化亚丙基-二醇 (Desmophen[®] 1112 BD, Bayer ;OH 值 112mg KOH/g)、4.06g IPDI- 三聚物 (Vestanat[®] T 1890/100, Degussa) 和 5.06g 乙酸乙酯转变为聚氨酯聚合物,其游离异氰酸酯基含量通过滴定法确定为 5.7 重量%。

[0575] 将一小份所得的溶液借助于刷子以薄层形式涂覆到已经预先用庚烷清洁过的玻璃板上 (浮法玻璃;来自 Rocholl 公司, Schönbrunn, 德国) 并将其放置在标准气候条件下。30 分钟后,已经形成具有完全干燥表面的良好粘和无粘性、发光透明的薄膜。3 天后,所述薄膜具有 6H...7H 的铅笔硬度 (Wolff-Wilborn 刮痕硬度,根据 ISO 15184 测量)。所述薄膜在玻璃上的粘合是优秀的 (当用 9H 硬度的铅笔刮划时没有开裂)。

[0576] 将另一份溶液以所描述的方式涂覆至另一玻璃板上并将其放置在标准气候条件下。30 分钟后,将单组分聚氨酯粘合剂 (SikaTack[®] Ultrafast, 可从 Sika Schweiz AG 获得) 以三角形胶条的形式施用到所施加的薄膜上,并将所述玻璃板存储于标准气候条件下 7 天,在此过程中粘合剂固化。然后,按如下所述测试粘合剂胶条在基底上的粘附性:借助于割刀将胶条在几乎要挨着基底的一端切入,用手握住切入端,然后小心且缓慢地将其沿着另一胶条端方向剥离地从基底上拉离或撕离,在此过程中如果面临扯裂的危险则用割刀在与拉离方向垂直的方向上均匀切入胶条。胶条的粘合性是优秀的;在粘合剂中 100% 的撕离 (内聚断裂)。

[0577] 所剩下的未施用的溶液可在环境隔绝的容器中存储几个星期而不发生显著的粘度增加。