



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

646 428

⑳ Gesuchsnummer: 3332/81

⑦③ Inhaber:
Sika AG, vormals Kaspar Winkler & Co., Zürich

㉒ Anmeldungsdatum: 21.05.1981

③⑩ Priorität(en): 21.05.1980 DE 3019356

⑦② Erfinder:
Zabel, Lutz-Dieter, Birmensdorf ZH
Widmer, Jürg, Dr., Zürich
Sulser, Ueli, Oberengstringen

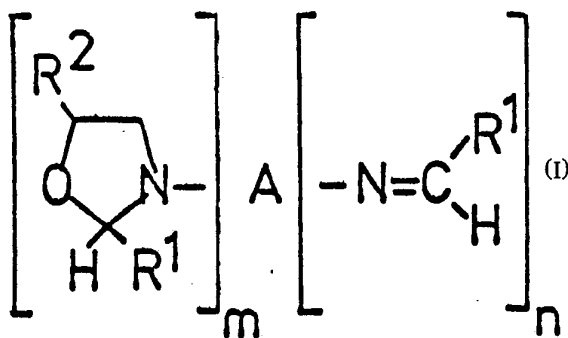
㉔ Patent erteilt: 30.11.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1984

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Aldimin- und Oxazolidingruppen aufweisende Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Härter für Polyisocyanate.**

⑤⑦ Verbindungen der folgenden Formel I



Ihre Herstellung erfolgt durch Umsetzung eines Amins, bei dem an den Rest A m+n NH₂-Gruppen gebunden sind, mit einem in der 1-Stellung mit dem Rest R² substituierten Epoxid und anschliessende Kondensation mit einem Aldehyd der Formel R¹CHO. Sie dienen als Härtungskatalysator für organische Polyisocyanate, der erst dann zu einer raschen Härtung eines Gemisches aus Polyisocyanat und Härtungskatalysator führt, wenn dieses Gemisch der Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit ausgesetzt wird.

worin

m und n = 1 bis 3 sind,

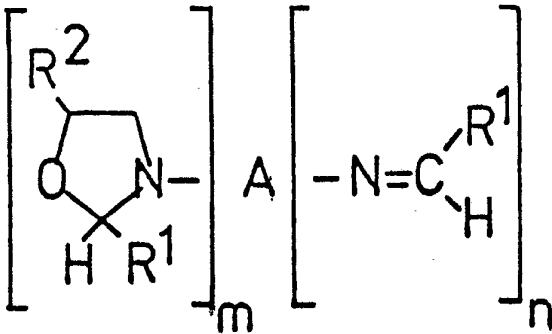
R¹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte cyclische, heterocyclische oder Alkylreste mit 1-12 C,

R² Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Alkyl mit 1-12 C, Aryloxymethyl, Alkoxy-methyl oder Alkenyloxymethyl ist, und

A einen gegebenenfalls substituierten Alkyl, Cycloalkyl- oder Arylrest bedeutet, werden beschrieben.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen, welche eine oder mehrere Aldimin-
gruppen und eine oder mehrere Oxazolidingruppen in ihrem
Molekül aufweisen und die folgende Formel I



besitzen, worin

m und n unabhängig voneinander ganze Zahlen im Be-
reich von 1 bis 3 sind,

R¹ ein Wasserstoffatom, einen einkernigen oder mehr-
kernigen, gegebenenfalls substituierten cyclischen oder he-
terocyclischen Rest, oder einen gegebenenfalls substituierten
Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R² ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituiertes
Arylrest, ein Aralkylrest, ein Alkylrest mit 1-12 Koh-
lenstoffatomen, ein gegebenenfalls substituiertes Aryloxy-
methylrest, ein Alkoxymethylrest oder ein Alkenyloxyme-
thylrest ist, und

A einen organischen Rest bedeutet, der die Wertigkeit
m + n aufweist, und der ein gegebenenfalls substituiertes
Alkylrest, ein gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylrest
oder ein Arylrest ist.

2. Verbindung der Formel I nach Patentanspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, dass in ihr

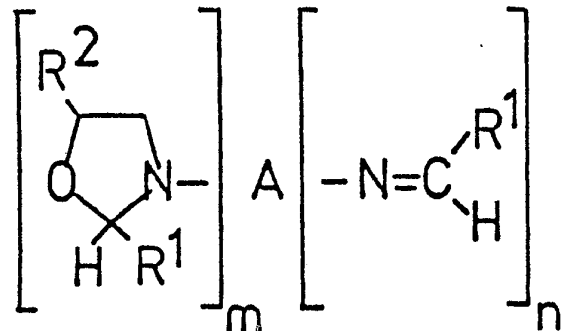
R¹ ein Wasserstoffatom, ein Tetrahydrophenylrest, ein
Phenylrest, ein Naphthylrest, ein Aralkylrest, ein Furylrest,
oder ein unsubstituierter Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoff-
atomen ist,

R² ein Wasserstoffatom, einen Arylrest, einen Aralkyl-
rest, einen Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, einen
Phenylloxymethylrest, einen Kresylloxymethylrest, einen
n-Butylloxymethylrest oder einen Allyloxymethylrest be-
deutet, und

A ein Alkylrest, ein Aralkylrest, ein Cycloalkylalkylrest,
ein Cycloalkylrest oder ein Arylrest ist, wobei die angege-
benen Reste gegebenenfalls als Substituenten Nitrogruppen,
Halogenatome, Hydroxygruppen oder Thiolgruppen tragen.

3. Verbindung der Formel I nach Patentanspruch 1 oder
2, dadurch gekennzeichnet, dass in ihr m und n = 1 sind.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen, wel-
che eine oder mehrere Aldimingruppen und eine oder
mehrere Oxalidingruppen in ihrem Molekül aufweisen und
die Formel I



besitzen, worin

m und n unabhängig voneinander ganze Zahlen im Be-
reich von 1 bis 3 sind,

R¹ ein Wasserstoffatom, einen einkernigen oder mehr-
kernigen, gegebenenfalls substituierten cyclischen oder he-
terocyclischen Rest, oder einen gegebenenfalls substituierten
Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

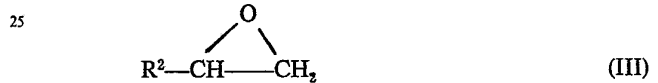
R² ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituiertes
Arylrest, ein Aralkylrest, ein Alkylrest mit 1-12 Kohlen-
stoffatomen, ein gegebenenfalls substituiertes Aryloxyme-
thylrest, ein Alkoxymethylrest oder ein Alkenyloxymethyl-
rest ist, und

(I) A einen organischen Rest bedeutet, der die Wertigkeit
m + n aufweist, und der ein gegebenenfalls substituiertes
Alkylrest, ein gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylrest
oder ein Arylrest ist, dadurch gekennzeichnet, dass man ein
Polyamin der Formel II



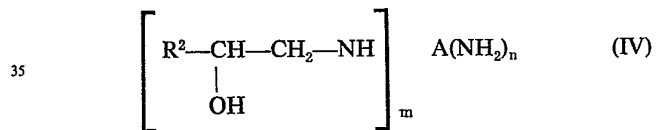
in welcher

A, m und n die gleiche Bedeutung aufweisen wie in For-
mel I,
mit einer Epoxyverbindung der Formel III



in welcher

R² die gleiche Bedeutung aufweist wie in Formel I, zu
einem Polyaminoalkohol der Formel IV



umsetzt, und anschliessend diesen Polyaminoalkohol der
Formel IV mit einem Aldehyd der Formel V



in welchem

R¹ die gleiche Bedeutung aufweist wie in Formel I, kon-
densiert.

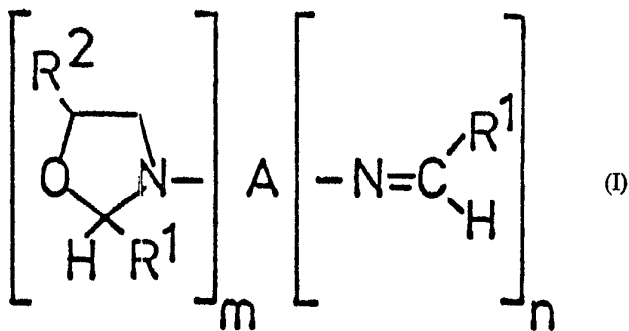
5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man Verbindungen der Formel I hergestellt,
in welchen

R¹ ein Wasserstoffatom, ein Tetrahydrophenylrest, ein
Phenylrest, ein Naphthylrest, ein Aralkylrest, ein Furylrest,
oder ein unsubstituierter Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoff-
atomen ist,

R² ein Wasserstoffatom, einen Arylrest, einen Aralkyl-
rest, einen Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, einen
Phenylloxymethylrest, einen Kreisylloxymethylrest, einen
n-Butylloxymethylrest oder einen Allyloxymethylrest be-
deutet, und

(I) A ein Alkylrest, ein Aralkylrest, ein Cycloalkylalkyl-
rest, ein Cycloalkylrest oder ein Arylrest ist, wobei die an-
gegebenen Reste gegebenenfalls als Substituenten Nitrogrup-
pen, Halogenatome, Hydroxygruppen oder Thiolgruppen
tragen.

6. Verwendung von eine oder mehrere Aldimingruppen
oder eine oder mehrere Oxalidingruppen in ihrem Mole-
kül aufweisenden Verbindungen der Formel I



in welchen

m und n unabhängig voneinander ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 3 sind,

R¹ ein Wasserstoffatom, einen einkernigen oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten cyclischen oder heterocyclischen Rest, oder einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R² ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituierter Arylrest, ein Aralkylrest, ein Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls substituierter Aryloxymethylrest, ein Alkoxymethylrest oder ein Alkenyloxymethylrest ist, und

A einen organischen Rest bedeutet, der die Wertigkeit m + n aufweist, und der ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest, ein gegebenenfalls substituierter Cycloalkylrest oder ein Arylrest ist,

als Härtungskatalysator für organische Polyisocyanate.

7. Verwendung nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen der Formel I in einer härtbaren Zusammensetzung verwendet, die unter dem Ausschluss von Feuchtigkeit lagerfähig ist und bei Einwirkung von Wasser oder der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre aushärtet, wobei die Zusammensetzung ein organisches Polyisocyanat und eine Verbindung der Formel I enthält.

8. Verwendung nach Patentanspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I verwendet, in welcher

R¹ ein Wasserstoffatom, ein Tetrahydrophenylrest, ein Phenylrest, ein Naphthylrest, ein Aralkylrest, ein Furylrest, oder ein unsubstituierter Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen ist,

R² ein Wasserstoffatom, einen Arylrest, einen Aralkylrest, einen Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, einen Phenylloxymethylrest, einen Kresylloxymethylrest, einen n-Butylloxymethylrest oder einen Allyloxymethylrest bedeutet, und

A ein Alkylrest, ein Aralkylrest, ein Cycloalkylalkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Arylrest ist, wobei die angegebenen Reste gegebenenfalls als Substituenten Nitrogruppen, Halogenatome, Hydroxygruppen oder Thiolgruppen tragen.

9. Verwendung nach einem der Patentansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel I m und n = 1 sind.

10. Verwendung nach einem der Patentansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I entweder zur Härtung eines Diisocyanates oder Triisocyanates mit einem Molekulargewicht im Bereich von 150 bis 1500 verwendet, oder zur Härtung eines Polyisocyanat-prepolymeren mit einem Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 80 000.

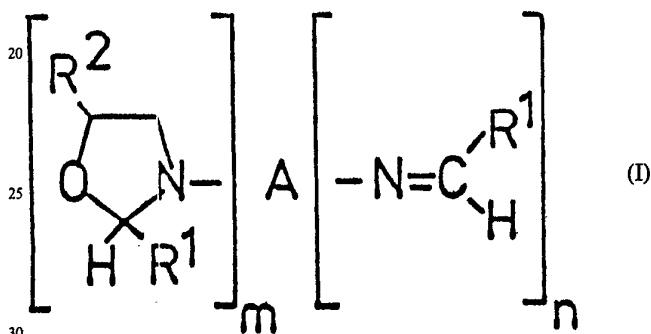
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen, welche eine oder mehrere Aldimino- und eine oder

mehrere Oxazolidinogruppen in ihrem Molekül aufweisen.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbindungen und ferner die Verwendung der neuen Verbindungen als Härtungskatalysator für organische Polyisocyanate.

Mischungen, welche organische Polyisocyanate und die neuen erfindungsgemässen Verbindungen enthalten, sind beim Ausschluss von Feuchtigkeit während langer Zeiträume lagerfähig. Wenn sie jedoch mit Wasser oder der atmosphärischen Feuchtigkeit in Berührung kommen, dann werden die erfindungsgemässen Verbindungen hydrolysiert, wodurch sich Amingruppen und Hydroxygruppen bilden, welche die Härtung des Polyisocyanates bewirken.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen, welche eine oder mehrere Aldimino- und eine oder mehrere Oxazolidinogruppen in ihrem Molekül aufweisen und die folgende Formel I



besitzen, worin

m und n unabhängig voneinander ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 3 sind,

R¹ ein Wasserstoffatom, einen einkernigen oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten cyclischen oder heterocyclischen Rest, oder einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R² ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituierter Arylrest, ein Aralkylrest, ein Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls substituierter Aryloxymethylrest, ein Alkoxymethylrest oder ein Alkenyloxymethylrest ist, und

A einen organischen Rest bedeutet, der die Wertigkeit m + n aufweist, und der ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest, ein gegebenenfalls substituierter Cycloalkylrest oder ein Arylrest ist.

Von diesen neuen Verbindungen der Formel I sind diejenigen speziell bevorzugt, in welchen

R¹ ein Wasserstoffatom, ein Tetrahydrophenylrest, ein Phenylrest, ein Naphthylrest, ein Aralkylrest, ein Furylrest, oder ein unsubstituierter Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen ist,

R² ein Wasserstoffatom, einen Arylrest, einen Aralkylrest, einen Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, einen Phenylloxymethylrest, einen Kresylloxymethylrest, einen n-Butylloxymethylrest oder einen Allyloxymethylrest bedeutet, und

A ein Alkylrest, ein Aralkylrest, ein Cycloalkylalkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Arylrest ist, wobei die angegebenen Reste gegebenenfalls als Substituenten Nitrogruppen, Halogenatome, Hydroxygruppen oder Thiolgruppen tragen.

Speziell bevorzugt sind diejenigen erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I, in welchen m und n = 1 sind.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Polyamin der Formel II

Die in Stufe I des erfindungsgemässen Verfahrens eingesetzten Polyamine (II) und Epoxide (III) sollten in einem solchen molaren Verhältnis eingesetzt werden, dass jeweils nur eine einfache Umsetzung des Polyamins stattfindet, d.h., dass von den $(m + n)$ primären Aminogruppen jeweils nur m Aminogruppen und diese nur je einmal mit einer Epoxidgruppe reagieren.

Die nach Stufe I ablaufende Kondensation wird gewöhnlich bei erhöhten Temperaturen zwischen 40 und 120°C, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel und unter Verwendung eines Katalysators, durchgeführt. Als Katalysator können Spuren von Wasser, organische Carbonsäuren, organische Sulfonsäuren, Mineralsäuren oder Lewisäuren, wie z.B. Bortrifluorid oder Zinkchlorid, eingesetzt werden.

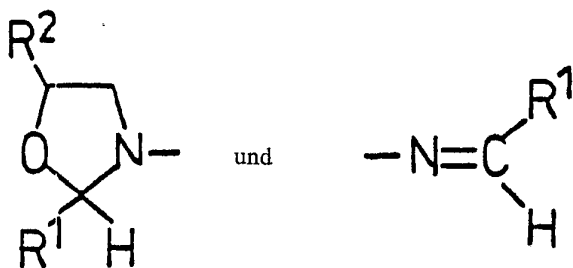
Für die beim erfindungsgemässen Verfahren nach Stufe I herzustellenden Polyaminoalkohole eignen sich z.B. die folgenden Polyamine: Diaminoäthan, 1,3 Diaminopropan, 1,6 Diaminohexan, Bis-(4-aminocyclohexylmethan, 2,2-Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 1,4-Bis-(3-aminopropoxy)-butan.

Besonders geeignet sind aber solche Polyamine, bei denen sich eine Aminogruppe durch erhöhte Reaktivität von den anderen unterscheidet, so z.B. 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 1,8-p-Methandiamin oder 1,6-Diamino-2,4,4-trimethyl-hexan.

Zur Umsetzung mit diesen Polyaminen sind insbesondere alle niedermolekularen Alkylenoxide, wie z.B. Äthylenoxid oder Propylenoxid geeignet. Es können aber auch höhermolekulare Epoxidverbindungen, wie z.B. die folgenden Glycidyläther eingesetzt werden: Butylglycidyläther, p-Kresylglycidyläther, Phenylglycidyläther, Allylglycidyläther, Butandiolglycidyläther, Neopentylglycoldiglycidyläther, Diglycidyläther von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Diglycidyläther von Äthylenglykol, Triglycidyläther von Glycerin, Triglycidyläther von Trimethylolpropan und ähnliche Glycidyläther von Mono- oder Polyhydroxyverbindungen. Die nach Stufe II (Schema 1) des erfindungsgemässen Verfahrens einzusetzenden Polyaminoalkohole (IV) werden mit einer Carbonylverbindung, vorzugsweise mit einem aliphatischen oder aromatischen Aldehyd kondensiert, wobei das entstandene Reaktionswasser durch ein inertes Schlepplmittel, wie z.B. Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Chloroform oder gegebenenfalls durch die im Überschuss eingesetzte Carbonylverbindung, azeotrop entfernt werden kann. Als für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Aldehyde können folgende, nachstehend aufgeführte Verbindungen eingesetzt werden:

Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Furfurol, Tetrahydrobenzaldehyd, Benzaldehyd sowie gegebenenfalls o- oder p-substituierte Benzaldehyde und aromatische oder araliphatische Aldehyde. Bevorzugt einzusetzen sind jedoch Aldehyde mit niedrigem Siedepunkt wie z.B. Formaldehyd und Isobutyraldehyd.

Verbindungen vom Typ I, welche die charakteristischen Gruppierungen



aufweisen, besitzen die Eigenschaft, durch Einwirkung von Wasser, z.B. in Form von atmosphärischer Feuchtigkeit, hy-

drolytisch zu Polyaminoalkoholen vom Typ IV gespalten zu werden. Es ist bekannt, dass Polyaminverbindungen sehr rasch und vollständig mit Polyisocyanaten unter Bildung von Polyharnstoff-Polyaddukten reagieren. Die erfindungsgemässen Aldimino-oxazolidine stellen daher potentielle Reaktionspartner (Härter) für organische Polyisocyanate dar.

Die zur Herstellung von Polyharnstoffpolymeren bzw. Polyurethanpolymeren verwendeten bekannten Gemische aus Polyisocyanaten und Polyaminen bzw. Polyhydroxyverbindungen besitzen den Nachteil, dass sie aufgrund der hohen Reaktivität der Härterkomponente nur eine kurze Topfzeit besitzen und daher sofort nach der Zubereitung appliziert werden müssen.

Es ist bekannt, dass Oxazolidine sowie Schiff'sche Basen wie z.B. Aldimine und Ketimine mit Isocyanaten nicht oder nur sehr langsam reagieren. Polyaldimine, Polyketimine und Polyoxazolidine sowie deren Verwendung in Mischungen mit Polyisocyanaten sind bekannt und z.B. in der Britischen Patentschrift 1 064 841 und in den Deutschen Offenlegungsschriften 2 356 213, 1 952 091, 1 952 092, 2 446 438, 2 458 588 beschrieben. Solche Mischungen sind bei Abwesenheit von Feuchtigkeit über längere Zeit stabil. In Gegenwart von Wasser oder atmosphärischer Feuchtigkeit bilden sich aus diesen Mischungen Polymere, indem das durch Hydrolyse frei werdende Polyamin mit dem Polyisocyanat unter Bildung von Harnstoffbindungen reagiert.

Die erfindungsgemässen Aldimino-oxazolidine (I) sowie ihre Abmischung mit Polyisocyanaten zur Herstellung von Harnstoffgruppen enthaltenden Polymeren sind bisher nicht beschrieben worden. Die Herstellung solcher Polyharnstoffpolymerer aus Mischungen bestehend aus Polyisocyanaten und den hier beschriebenen Aldimino-oxazolidinen ist daher ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung. Die erfindungsgemässen Mischungen besitzen die Eigenschaft, dass sie bei Abwesenheit von Feuchtigkeit über lange Zeit stabil bleiben und durch Einwirkung von Wasser oder atmosphärischer Feuchtigkeit sehr rasch zu elastischen oder harten Polymeren mit guter Chemikalien- und Lösungsmittelbeständigkeit aushärten können.

Beispiele für organische Polyisocyanate, die sich mit den erfindungsgemässen mit Aldimino-oxazolidinen mischen und umsetzen lassen sind, z.B. aromatische Polyisocyanate wie 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 1,5-Naphthylendiisocyanat oder aliphatische Polyisocyanate wie 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, 2,6- oder 2,4-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Perhydro-2,4' und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, Xyllylendiisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethyl-hexan oder Isocyanatpräpolymere, wie sie nach bekannter Art durch Umsetzung der vorgenannten Polyisocyanate mit Verbindungen die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht in der Regel von 200 bis 10 000 hergestellt werden. Solche, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen sind vorzugsweise Polyhydroxyverbindungen, insbesondere solche, die zwei bis acht Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen und ein Molekulargewicht zwischen 200 und 10 000 besitzen. Die für die erfindungsgemässen Mischungen bevorzugt eingesetzten Polyhydroxyverbindungen sind Diole und Triole bzw. Mischungen dieser beiden mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 10 000. Diese bevorzugt eingesetzten Diol- und Triolverbindungen sind z.B. Polyäther und werden nach bekannter Art z.B. durch anionische oder kationische Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Sty-

roxid oder Epichlorhydrin hergestellt. Für die erfindungsgemässen Mischungen können aber auch Polyesterpolyole eingesetzt werden, die durch Umsetzung von mehrwertigen, vorzugsweise zwei- oder dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren oder mit Polycarbonsäureanhydriden hergestellt werden. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. alle stellungsisomeren Alkylenglykole oder Polyalkohole wie z.B. Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol, Diaethylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole in Frage. Als Beispiel für Polycarbonsäuren und Polycarbonsäureanhydride seien die folgenden genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Pyromellitsäure-dianhydrid.

Die erfindungsgemässen Mischungen werden durch Mischen der Polyisocyanatkomponente mit dem Aldimino-oxazolidin-Härter in solchen Mengen hergestellt, dass Isocyanat- und Aminäquivalente im Verhältnis von 2 : 2 - 1, vorzugsweise jedoch im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 vorliegen, d.h. der Härter wird in solchen Mengen eingesetzt, dass alle vorhandenen Isocyanatreste mit Aminogruppen umgesetzt werden. Diese Härtingsreaktion verläuft über die bei Einwirkung von Feuchtigkeit freiwerdenden Amino- und Hydroxylgruppen, wobei es von Vorteil ist, wenn nur die schneller reagierenden Aminogruppen an der Reaktion beteiligt sind, weil dadurch eine Hydrolyse der Isocyanatgruppen verhindert wird.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der ausgehärteten Produkte lassen sich je nach Anwendungszweck in weiten Grenzen variieren. So erhält man z.B. durch Verwendung von Polyisocyanat-Präpolymeren mit niedrigem Isocyanatgehalt und hohem mittleren Molekulargewicht elastische Produkte, durch Einsatz von niedrigmolekularen Polyisocyanaten dagegen hochvernetzte und harte Polymere.

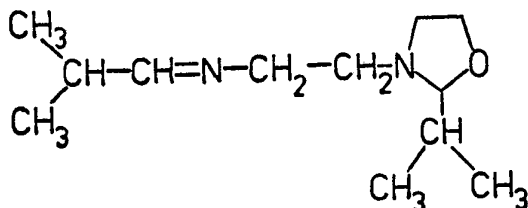
Die erfindungsgemässen Produkte können zur Herstellung von Filmen, Anstrichen, Lacken, Primern, Bodenbelägen, Dichtungsmassen, Imprägnierungsmitteln und Klebstoffen für Substrate wie z.B. Holz, Beton, Kunststoff, Glas, Metalle und als Bindemittel für Vliesmaterialien verwendet werden.

Im folgenden wird anhand einiger Beispiele gezeigt, wie die erfindungsgemässen Aldimino-oxazolidin-Härter synthetisiert werden und wie sie, in Abmischung mit Polyisocyanaten, zur Herstellung verschiedener praxisnaher Produkte eingesetzt werden können.

Beispiele 1

104 g (1 Mol) Aminoäthyläthanolamin werden in einem Dreihalskolben mit Wasserabscheider und Rührer vorgelegt. Unter Rühren wird nun eine Mischung von 158 g (2,2 Mol) Isobutyraldehyd und 200 g Cyclohexan langsam zugetropft, so dass die Temperatur 50°C nicht übersteigt. Danach wird so lange bei 70°-90°C erhitzt, bis sich die berechnete Wassermenge abgeschieden hat. Dann werden überschüssiges Aldehyd und Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

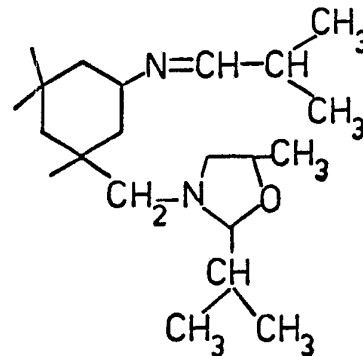
Formel:



Beispiel 2

170 g (1 Mol) Isophorondiamin werden mit 12 g H₂O versetzt und in einem 3-Halskolben mit Rührer, Wasserabscheider und Thermometer vorgelegt. Danach wird eine Lösung von 58 g (1 Mol) Propylenoxyd und 200 g Cyclohexan zugegeben und 48 Std. stehen gelassen. Anschliessend werden 158 g (2,2 Mol) Isobutyraldehyd zugetropft, so dass die Temperatur 50°C nicht übersteigt. Danach wird so lange unter Rückfluss erhitzt, bis sich die berechnete Wassermenge abgeschieden hat. Dann werden überschüssiger Aldehyd und Lösungsmittel abgezogen.

Formel:

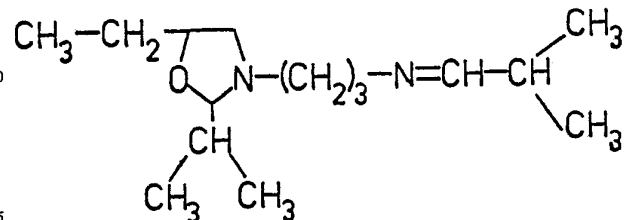


Beispiel 3

72 g (1 Mol) 1,3 Diaminopropan werden in einem Dreihalskolben mit Wasserabscheider und Rührer mit 200 g Cyclohexan vorgelegt.

Danach werden 74 g (1 Mol) Butylen 3,4-oxyd zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 Std. stehen gelassen. Anschliessend werden 158 g (2,2 Mol) Isobutyraldehyd so zugetropft, dass die Temperatur 50° nicht übersteigt. Danach wird so lange unter Rückfluss erhitzt, bis sich die berechnete Wassermenge abgeschieden hat.

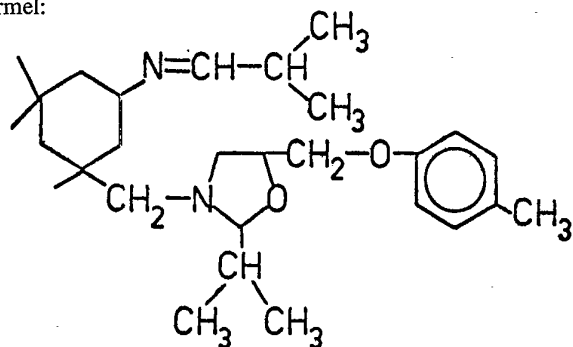
Formel:



Beispiel 4

170 g (1 Mol) Isophorondiamin werden mit 8 g H₂O versetzt und in einem Dreihalskolben vorgelegt. Danach werden 165 g (1 Mol) Kresylglycidyläther in 200 ml Cyclohexan zugetropft, so dass die Temperatur 40°C nicht übersteigt. Danach wird 1 Std. bei 40°C nachgerührt und 1 Std. unter Rückfluss gehalten. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 30°C gekühlt und 158 g (2,2 Mole) Isobutyraldehyd so zugetropft, dass die Temperatur 45°C nicht übersteigt. Danach wird so lange unter Rückfluss erhitzt, bis sich die berechnete Wassermenge abgeschieden hat. Das Reaktionsgemisch wird alsdann unter Vakuum vom überschüssigen Aldehyd und Lösungsmittel befreit.

Formel:

*Anwendungsbeispiele**Beispiel 5*

53 g aus Beispiel 1 erhaltenes Aldimino-oxazolidin wird zu 1000 g eines Isocyanatprepolymers mit einem NCO-Gehalt von 2% zugegeben, welches nach bekannten Verfahren aus einem bifunktionellen Polypropylenglykol (OH-Zahl 28) und einem auf Trimethylolpropan gestarteten Polypropylenoxyd (mit OH-Zahl 42) mit 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan hergestellt wurde.

Das Gemisch lässt sich unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Wochen ohne nennenswerte Viskositätszunahme lagern. Wenn das Gemisch der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird, bildet sich nach 2 Std. eine klebfreie Oberfläche.

Verfolgung der Viskosität bei Lagerung 20°C

Verfolgung der Viskosität bei Lagerung 20°C

Wochen	Viskosität in cps
0	5000
1	5250
4	5650
13	6850
20	7900
27	8950

*Anwendungsbeispiele**Beispiel 6**Dichtungsmasse*

In einem Planetmischer werden 300 g Dioctylphthalat, 40 g Xylol, 200 g Kreide und 50 g Titandioxyd vorgelegt, danach werden 150 g des in Beispiel 5 hergestellten Isocyanataddukts und 50 g disperse Kieselsäure zugegeben und gründlich eingearbeitet. Anschliessend werden 11,8 g des unter Beispiel 2 hergestellten Härterers zugesetzt und ebenfalls gründlich eingearbeitet. Nach dem Entgasen wird die Dichtungsmasse in Aluminiumkartouchen abgefüllt.

Nach 3wöchiger Lagerung unter Normalklima wurden folgende Werte gemessen:

Bruchdehnung des ausgehärteten Systems: 450% bei 20 kp/cm²

Hautbildung bei 20°C 65% Luftfeuchtigkeit: 90 Min.

*Beispiel 7**Primer*

56 g des aus Beispiel 4 erhaltenen Aldimino-oxazolidins werden zu 100 g eines Isocyanatprepolymers mit einem NCO-Gehalt von 9% und 10 g Desmodur N 75 zugegeben. Das Isocyanatprepolymer wird nach bekannten Verfahren aus einem bifunktionellen Polypropylenglykol (OH-Zahl 220) mit 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan hergestellt. Das Gemisch wurde mit 166 g Äthylacetat/Xylol im Gewichtsverhältnis 3 : 1 verdünnt und intensiv gemischt.

Staubtrockenzeit bei 20° 30-40 Min. je nach Belüftung
 Pendelhärte nach König 125
 Schichtdicke 35 µ

*Beispiel 8**Beschichtung*

Zu 100 g Isocyanatprepolymer aus Beispiel 7 werden 50 g Titandioxyd und 50 g Butylacetat gegeben und gut vermischt. Anschliessend werden 32 g Härter aus Beispiel 2 zugegeben und nochmals gut gemischt.

Diese Beschichtung wird auf Stahlblech aufgetragen und der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt.

Staubtrockenzeit 2 h
 Pendelhärte nach König 120
 Schichtdicke 70 µ