



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109642010 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201780050672.5

(22) 申请日 2017.08.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109642010 A

(43) 申请公布日 2019.04.16

(30) 优先权数据

16185004.5 2016.08.19 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/070736 2017.08.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/033562 EN 2018.02.22

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 A. 韦伯 C. 朗希尔德 M. 克斯勒

W. 莱特纳 C. 吉尔特勒

C. 库普曼斯 T.E. 米勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘维升 万雪松

(51) Int. Cl.

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

D01F 6/96 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102712739 A, 2012.10.03

US 5112932 A, 1992.05.12

GB 1447500 A, 1976.08.25

审查员 窦海方

权利要求书3页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

聚噁唑烷酮化合物的合成方法

(57) 摘要

生产聚噁唑烷酮化合物的方法,其包括使异氰酸酯化合物(A)与环氧化合物(B)在催化剂(C)存在下反应的步骤,其中所述异氰酸酯化合物(A)包含异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>),其中所述环氧化合物(B)包含环氧化合物(B<sup>1</sup>)和环氧化合物(B<sup>2</sup>),其中环氧化合物(B<sup>2</sup>)不同于环氧化合物(B<sup>1</sup>),其中环氧化合物(B<sup>2</sup>)以≥0.01摩尔%至<10摩尔%,优选1-9摩尔%,更优选3-8摩尔%的量存在于环氧化合物B<sup>1</sup>和B<sup>2</sup>中,基于环氧化合物(B<sup>2</sup>)中的末端环氧基团与环氧化合物(B<sup>1</sup>)中的末端环氧基团和环氧化合物(B<sup>2</sup>)中的末端环氧基团之和的摩尔比计。

1. 生产聚噁唑烷酮化合物的方法, 其包括使异氰酸酯化合物(A)与环氧化合物(B)在催化剂(C)存在下反应的步骤,

其中所述异氰酸酯化合物(A)包含异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)

其中异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)包含至少两个异氰酸酯基团,

其中所述环氧化合物(B)包含环氧化合物(B<sup>1</sup>)和环氧化合物(B<sup>2</sup>),

其中环氧化合物(B<sup>2</sup>)不同于环氧化合物(B<sup>1</sup>)

其中环氧化合物(B<sup>1</sup>)包含通过连接基(L<sup>1</sup>)连接在一起的至少两个末端环氧基团, 且环氧化合物(B<sup>2</sup>)包含通过连接基(L<sup>2</sup>)连接在一起的至少两个末端环氧基团,

其中连接基(L<sup>2</sup>)在主链内仅包含无共轭多重键的无环和与彼此共价的键,

其中环氧化合物(B<sup>2</sup>)以 $\geq 0.01$ 摩尔%至 $< 10$ 摩尔%的量存在于环氧化合物B<sup>1</sup>和B<sup>2</sup>中, 基于环氧化合物(B<sup>2</sup>)中的末端环氧基团与环氧化合物(B<sup>1</sup>)中的末端环氧基团和环氧化合物(B<sup>2</sup>)中的末端环氧基团之和的摩尔比计。

2. 根据权利要求1的方法, 其中

(a) 以连续或逐步方式将异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)添加到环氧化合物(B<sup>1</sup>)和环氧化合物(B<sup>2</sup>)中, 在逐步添加中有两个或更多个独立添加步骤并且在各独立添加步骤中加入的异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)的量为要添加的异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)的总量的 $\geq 0.1$ 重量%至 $\leq 50$ 重量%或

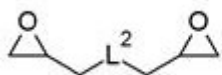
(B) 异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)和环氧化合物(B<sup>1</sup>)和环氧化合物(B<sup>2</sup>)以连续或逐步方式同时添加到任选包含催化剂(C)和/或溶剂的反应器中, 在逐步添加中有两个或更多个独立添加步骤。

3. 根据权利要求1至2任一项的方法, 其中所述异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)选自四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2-甲基五亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯(THDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、3-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯、IPDI)、二异氰酸根合二环己基甲烷(H12-MDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸根合-2,2'-二环己基丙烷、聚(六亚甲基二异氰酸酯)、八亚甲基二异氰酸酯、甲苯- $\alpha$ ,4-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯封端的聚(丙二醇)、甲苯-2,4-二异氰酸酯封端的聚(己二酸乙二醇酯)、2,4,6-三甲基-1,3-苯二异氰酸酯、4-氯-6-甲基-1,3-苯二异氰酸酯、聚[1,4-苯二异氰酸酯-共-聚(1,4-丁二醇)]二异氰酸酯、聚(四氟环氧乙烷-共-二氟亚甲基氧基) $\alpha$ , $\omega$ -二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合丁烷、1,8-二异氰酸根合辛烷、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-或2,5-或2,6-二异氰酸根合甲苯或这些异构体的混合物、4,4'-、2,4-或2,2'-二异氰酸根合二苯甲烷或这些异构体的混合物、4,4'-、2,4'-或2,2'-二异氰酸根合-2,2'-二苯丙烷、对苯二甲撑二异氰酸酯、 $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -四甲基-间苯二甲撑二异氰酸酯或 $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -四甲基-对苯二甲撑二异氰酸酯或上述异氰酸酯的混合物或上述异氰酸酯的缩二脲、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯或脲二酮。

4. 根据权利要求1至2任一项的方法, 其中所述环氧化合物(B<sup>1</sup>)选自氢化双酚-A二缩水甘油醚、双酚-A二缩水甘油醚、双酚-F二缩水甘油醚、双酚-S二缩水甘油醚、9,9-双(4-环氧丙氧基苯基)茚、四溴双酚-A二缩水甘油醚、四氯双酚-A二缩水甘油醚、四甲基双酚-A二缩

水甘油醚、四甲基双酚-F二缩水甘油醚、四甲基双酚-S二缩水甘油醚、对苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、1,4-环己烷二甲酸二缩水甘油酯、乙烯基环己烯二环氧化物、二环氧化苧烯、双不饱和脂肪酸C1-C18烷基酯的二环氧化物、2-二羟基苯二缩水甘油醚、1,4-二羟基苯二缩水甘油醚、4,4'-(3,3,5-三甲基环亚己基)双苯基二缩水甘油醚、间苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二酚二缩水甘油醚。

5. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中所述环氧化合物(B<sup>2</sup>)符合式(I):



(I)

其中(L<sup>2</sup>)是(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>基团,其中n具有≥ 1至≤ 50的值或

其中(L<sup>2</sup>)是(O-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>基团,其中n具有≥ 1至≤ 50的值或

其中(L<sup>2</sup>)是(O-CHR-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>基团,其中R是氢或烷基且n具有≥ 1至≤ 50的值。

6. 根据权利要求5的方法,其中环氧化合物(B<sup>2</sup>)选自1,6-己二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚。

7. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中所述聚噁唑烷酮进一步包含单官能环氧化合物(B<sup>3</sup>)、单官能异氰酸酯化合物(A<sup>2</sup>)和/或单官能氨基甲酸酯化合物(A<sup>3</sup>)。

8. 根据权利要求7的方法,其中所述单官能环氧化合物(B<sup>3</sup>)选自苯基缩水甘油醚、邻-甲酚缩水甘油醚、间-甲酚缩水甘油醚、对-甲酚缩水甘油醚、4-叔丁基苯基缩水甘油醚、1-萘基缩水甘油醚、2-萘基缩水甘油醚、4-氯苯基缩水甘油醚、2,4,6-三氯苯基缩水甘油醚、2,4,6-三溴苯基缩水甘油醚、五氟苯基缩水甘油醚、环己基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、苯甲酸缩水甘油酯、乙酸缩水甘油酯、环己基甲酸缩水甘油酯、甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、己基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、C10 - C18烷基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、C10 - C18 α-烯烃的氧化物、环氧环己烷、乙烯基环己烯一氧化物、一氧化苧烯、丁二烯单环氧化物和/或N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺;所述单官能异氰酸酯化合物(A<sup>2</sup>)选自异氰酸正己酯、异氰酸环己酯、ω-氯六亚甲基异氰酸酯、异氰酸2-乙基己酯、异氰酸正辛酯、异氰酸十二烷基酯、异氰酸硬脂基酯、异氰酸甲酯、异氰酸乙酯、异氰酸丁酯、异氰酸异丙酯、异氰酸十八烷基酯、异氰酸6-氯-己基酯、异氰酸2,3,4-三甲基环己酯、异氰酸3,3,5-三甲基环己酯、异氰酸2-降冰片基甲基酯、异氰酸癸酯、异氰酸十四烷基酯、异氰酸十六烷基酯、异氰酸3-丁氧基丙酯、异氰酸3-(2-乙基己氧基)-丙酯、异氰酸(三甲基甲硅烷基)酯、异氰酸苯酯、异氰酸邻甲苯酯、异氰酸间甲苯酯、异氰酸对甲苯酯、异氰酸氯苯酯、异氰酸二氯苯基酯、异氰酸4-硝基苯基酯、异氰酸3-三氟甲基苯基酯、异氰酸苄酯、异氰酸二甲基苯基酯、异氰酸4-十二烷基苯基酯、异氰酸4-环己基-苯基酯、异氰酸4-戊基-苯基酯、异氰酸4-叔丁基苯基酯、异氰酸1-萘酯、异氰酸对甲苯酯;所述单官能氨基甲酸酯化合物(A<sup>3</sup>)选自N-(对-甲苯基)氨基甲酸酯、N-苯基氨基甲酸酯、N-(间-甲苯基)氨基甲酸酯、N-(4-氯苯基)氨基甲酸酯、N-(1-萘基)氨基甲酸酯、N-(2-萘基)氨基甲酸酯、N-环己基氨基甲酸酯、N-甲基氨基甲酸酯、N-乙基氨基甲酸酯、N-(正丙基)氨基甲酸酯、N-异丙基氨基甲酸酯、N-丁基氨基甲酸酯、N-戊基氨基甲酸酯、N-己基氨基甲酸酯和N-辛基氨基甲酸酯。

9. 根据权利要求1至2任一项的方法, 其中所述催化剂(C) 由式(II) 表示



其中

M是氮、磷或锑,

(R3) 选自任选被杂原子和/或含杂原子的取代基取代的含有1至22个碳原子的直链或支化烷基、任选被杂原子和/或含杂原子的取代基取代的含有3至22个碳原子的脂环族基团、任选被杂原子和/或含杂原子的取代基取代的经C1至C3烷基桥连的含有3至22个碳原子的脂环族基团、和任选被一个或多个含1至10个碳原子的烷基和/或含杂原子的取代基和/或杂原子取代的含有6至18个碳原子的芳基,

其中

(R4) 不同于(R1)、(R2) 和(R3) 并且

选自含有3至22个碳原子的支化烷基、含有3至22个碳原子的脂环族基团、经C1至C3烷基桥连的含有3至22个碳原子的脂环族基团、和任选被一个或多个含1至10个碳原子的烷基和/或含杂原子的取代基和/或杂原子取代的含有6至18个碳原子的芳基,

其中

(R1)、(R2) 是含有6至18个碳原子的芳基,

Y是卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或磷酸根阴离子, 且

n是1、2或3的整数。

10. 根据权利要求1至2任一项的方法, 其中所述反应在高沸点非质子卤化芳族或高沸点非质子脂族杂环溶剂中进行。

11. 根据权利要求1至2任一项的方法, 其中所述反应在 $\geq 130^\circ\text{C}$ 至 $\leq 280^\circ\text{C}$ 的反应温度下进行。

12. 根据权利要求1至2任一项的方法, 其中环氧化合物(B<sup>2</sup>) 选自新戊二醇二缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚、季戊四醇多缩水甘油醚、双甘油多缩水甘油醚、山梨糖醇多缩水甘油醚、聚丁二烯二醇二缩水甘油醚。

13. 聚噁唑烷酮化合物, 其通过如权利要求1至12任一项所述的方法获得。

14. 根据权利要求13的聚噁唑烷酮化合物, 其中所述聚噁唑烷酮化合物的数均分子量M<sub>n</sub>为 $\geq 320 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 10000000 \text{ g/mol}$ 。

15. 纺成纤维, 其包含如权利要求13至14任一项所述的聚噁唑烷酮化合物。

16. 织物, 其包含如权利要求15所述的纺成纤维。

## 聚噁唑烷酮化合物的合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产柔性聚噁唑烷酮化合物的方法,其包括使异氰酸酯组分与环氧化物组分在催化剂存在下反应的步骤。本发明还涉及这样的化合物、包含这样的化合物的纺成纤维(spun fiber)和包含这样的纤维的织物。

### 背景技术

[0002] 噁唑烷酮是制药用途中广泛使用的结构单元,并且环氧化物和异氰酸酯的环加成看起来是用于生产它们的方便的一锅合成途径。聚合噁唑烷酮是一类材料,其性质和用途是正在研究的课题。

[0003] WO 2014/076024 A1公开了一种生产噁唑烷酮化合物的方法,其包含在路易斯酸催化剂存在下使异氰酸酯化合物与环氧化合物缓慢反应的步骤。该公开进一步涉及通过这样的方法可获得的噁唑烷酮化合物,其具有 $\leq 200$ 的根据ASTM D1209 - 05 (2011)测定的颜色和 $\geq 85/15$ 的噁唑烷酮化合物与异氰脲酸酯副产物的摩尔比o/i。最后,该公开涉及通过根据该公开的方法使用具有每分子两个或更多个NCO基团的异氰酸酯化合物和具有每分子两个或更多个环氧基的环氧化合物可获得低聚或聚合噁唑烷酮化合物,其包含至少两个衍生自异氰酸酯化合物的单元和至少两个衍生自环氧化合物的单元,具有 $\leq 200$ 的根据ASTM D1209 - 05 (2011)测定的颜色。

[0004] EP2015/060062公开了一种选择性生产具有高活性的噁唑烷酮化合物的方法,其包含在鎘盐作为催化剂存在下使异氰酸酯化合物与环氧化合物反应的步骤,还涉及通过所述方法可获得的噁唑烷酮化合物。本发明还涉及通过在鎘盐作为催化剂存在下使多异氰酸酯化合物与多环氧化合物反应可获得的聚噁唑烷酮化合物,其具有 $\geq 78\%$ 的5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性。

[0005] 聚合噁唑烷酮已被报道具有相当脆的性质,这限制了它们在许多领域中的效用。获益于该基础材料的柔性的一个应用领域是织物用纤维的领域。

### 发明内容

[0006] 本申请的目的是提供一种生产与现有技术中已知的相比在相当的热性质下具有改进的柔性/弹性,尤其是屈服或断裂时的拉伸伸长的热塑性聚噁唑烷酮的方法。

[0007] 通过一种生产聚噁唑烷酮化合物的方法实现这一目的,其包括使异氰酸酯化合物(A)与环氧化合物(B)在催化剂(C)存在下反应的步骤,其中所述异氰酸酯化合物(A)包含含有至少两个异氰酸酯基团( $I^1 \geq 2$ ),优选两个异氰酸酯基团( $I^1 = 2$ )的异氰酸酯化合物( $A^1$ ),其中所述环氧化合物(B)包含环氧化合物( $B^1$ )和环氧化合物( $B^2$ ),其中环氧化合物( $B^2$ )不同于环氧化合物( $B^1$ ),其中环氧化合物( $B^1$ )包含通过连接基( $L^1$ )连接在一起的至少两个末端环氧基团( $F^1 \geq 2$ ),优选两个末端环氧基团( $F^1 = 2$ ),且环氧化合物( $B^2$ )包含通过连接基( $L^2$ )连接在一起的至少两个末端环氧基团( $F^2 \geq 2$ ),优选两个末端环氧基团( $F^2 = 2$ ),其中连接基( $L^2$ )包含在主链内无共轭多重键的无环和与彼此共价的键,其中环氧化

合物(B<sup>2</sup>)以基于环氧化合物(B<sup>1</sup>)中的末端环氧基团与环氧化合物(B<sup>1</sup>)中的末端环氧基团和环氧化合物(B<sup>2</sup>)中的末端环氧基团之和的摩尔比计 $\geq 0.01$ 摩尔%至 $< 10$ 摩尔%,优选1-9摩尔%,更优选3-8摩尔%的量存在于环氧化合物(B<sup>1</sup>)和(B<sup>2</sup>)中。

[0008] 本文所用的术语“噁唑烷酮化合物”意在表示可通过多异氰酸酯与单环氧化物、单异氰酸酯与多环氧化物或多异氰酸酯与多环氧化物的反应获得的低聚噁唑烷酮化合物和聚噁唑烷酮化合物。特别优选的低聚和聚噁唑烷酮化合物是线性低聚和聚噁唑烷酮化合物。

[0009] 本文所用的术语“异氰酸酯化合物”意在表示具有一个异氰酸酯基团的单异氰酸酯化合物(I = 1)、具有两个异氰酸酯基团(I = 2)或更多个异氰酸酯基团(I > 2)的多异氰酸酯化合物、异氰酸酯封端的缩二脲、异氰脲酸酯、脲二酮、氨基甲酸酯和异氰酸酯封端的预聚物。

[0010] 本文所用的术语“环氧化合物”意在表示具有一个末端环氧基团的单环氧化合物(F = 1)和具有两个末端环氧基团(F = 2)或更多个末端环氧基团(F > 2)的多环氧化合物。

[0011] 不希望受制于理论,但相信,共聚到聚噁唑烷酮聚合物中的环氧化合物(B<sup>2</sup>)赋予最终聚合物软链段性质,因此有助于产生柔性聚合物。环氧化合物(B<sup>2</sup>)优选以基于环氧化合物B<sup>1</sup>中的末端环氧基团与环氧化合物B<sup>1</sup>中的末端环氧基团和环氧化合物B<sup>2</sup>中的末端环氧基团之和的摩尔比计 $\geq 1$ 摩尔%至 $\leq 9$ 摩尔%,更优选 $\geq 3$ 摩尔%至 $\leq 8$ 摩尔%的量存在于环氧化合物(B<sup>2</sup>)中。

[0012] 相信对这一行为负责的环氧化合物(B<sup>2</sup>)的结构特征是通过包含在主链内无共轭多重键的无环和与彼此共价的键的连接基(L<sup>2</sup>)连接在一起的两个环氧基。主链内的原子之间的单键至少原则上允许围绕键轴旋转。主链内的双键或三键的情况就不是这样。如果该连接基是支化结构,在支链中也有可能存在多重键,只要在两个环氧基之间存在单键的不间断序列(例如非共轭双键)。

[0013] 如果环氧化合物(B<sup>2</sup>)的含量太低或太高,预计聚合物链与彼此的所需柔性缠结太低或太高,这也使得在太高的环氧化合物(B<sup>2</sup>)含量下的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>降低。通过根据本发明选择该量,取得平衡,以产生可纺成纤维或用于其它柔性物品的柔性聚合物链。

[0014] 也优选以连续或逐步方式将异氰酸酯化合物(A)添加到环氧化合物(B)中,在逐步添加中有两个或更多个独立添加步骤。这被理解为是在该反应的过程中将异氰酸酯化合物(A)连续或以上述逐步方式添加到含有环氧化合物(B)的反应混合物中。也包括经由注射泵、滴液漏斗或其它连续或半连续装置(其中使异氰酸酯进入反应混合物)加入异氰酸酯组分的情况。尽管可为该反应体系留出一些后反应时间,该反应应该在异氰酸酯化合物的添加结束后不久基本完成。

[0015] 异氰酸酯化合物(A)的添加速率可为每分钟 $\geq 0.1$ 重量%至 $\leq 10$ 重量%异氰酸酯化合物(A),基于异氰酸酯化合物(A)和环氧化合物(B)的总重量计并且排除溶剂。

[0016] 作为工艺标准,可以建立在异氰酸酯添加结束后30分钟,优选20分钟,更优选10分钟反应混合物的NCO基团含量不再发生改变(在实验不确定性的界限内)的条件。这可以例如通过原位红外光谱学或关于其NCO含量的反应混合物样品分析,例如通过根据DIN ISO 10283的滴定来观察。

[0017] 在根据本发明的方法的一个实施方案中,将异氰酸酯化合物(A)连续添加到反应混合物中。“连续”在本发明的意义上是指经特定时间将异氰酸酯化合物(A)添加到反应混合物中,同时将存在于反应混合物中的任何异氰酸酯化合物(A)转化成噁唑烷酮化合物。优选地,异氰酸酯添加速率小于或等于异氰酸酯化合物(A)在这些反应条件下可转化成噁唑烷酮化合物的最大速率,以避免NCO基团积聚在反应混合物中。可以例如通过原位红外光谱学观察反应混合物中的NCO基团的实际浓度。如果观察到NCO基团浓度提高到高于设定值,降低异氰酸酯添加速率。优选地,以使得反应混合物中的异氰酸酯化合物(A)的浓度 $\leq 40$ 重量%,优选 $\leq 20$ 重量%,更优选 $\leq 15$ 重量%的添加速率将异氰酸酯化合物(A)添加到反应混合物(由环氧化合物(B)、异氰酸酯化合物(A)、催化剂(C)和噁唑烷酮化合物构成,但不考虑溶剂(如果存在的话))中。

[0018] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,在各独立添加步骤中加入的异氰酸酯化合物(A)的量为要添加的异氰酸酯化合物(A)的总量的 $\geq 0.1$ 重量%至 $\leq 50$ 重量%。优选地,每独立添加步骤加入的异氰酸酯化合物的量为要添加的异氰酸酯化合物(A)的总量的 $\geq 1.0$ 重量%至 $\leq 40$ 重量%,更优选 $\geq 5.0$ 重量%至 $\leq 35$ 重量%。优选地,选择每次向反应混合物(由环氧化合物(B)、异氰酸酯化合物(A)、催化剂(C)和噁唑烷酮化合物构成,但不考虑溶剂(如果存在的话))中独立添加异氰酸酯化合物(A)之间的时间间隔以使在任何给定时间点反应混合物中的异氰酸酯化合物(A)的浓度 $\leq 40$ 重量%,优选 $\leq 20$ 重量%,更优选 $\leq 15$ 重量%。可以例如通过原位红外光谱学观察反应混合物中的NCO基团的实际浓度。如果观察到NCO基团浓度提高到高于设定值,增加添加步骤之间的时间间隔。

[0019] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,异氰酸酯化合物(A)和环氧化合物(B)可以连续或逐步方式同时添加到任选包含催化剂(C)和/或溶剂的反应器中,在逐步添加中有两个或更多个独立添加步骤。可以在进入反应器之前混合异氰酸酯化合物(A)和环氧化合物(B)并经一个入口同时加入,或在进入反应器的同时经由分开的入口加入。在一个优选实施方案中,该混合过程可通过静态和/或动态混合器进行。

[0020] 可通过调节异氰酸酯化合物(A)和环氧化合物(B)之间的比率控制所得聚噁唑烷酮化合物的链长。分别在异氰酸酯化合物(A),优选二异氰酸酯化合物,和环氧化合物(B),优选二环氧化合物中的异氰酸酯和末端环氧基团的精确含量优选在聚合反应前测定,例如通过根据德国标准规范DIN EN ISO 11909测量异氰酸酯数和根据德国标准规范DIN EN 1877-1测量环氧值。优选的是 $\geq 0.8:1$ 至 $\leq 1.2:1$ ,更优选 $\geq 0.9:1$ 至 $\leq 1.1:1$ 的反应混合物中的NCO基团与末端环氧基团的摩尔比。

[0021] 联系下列实施方案和方面进一步描述本发明。它们可自由组合,除非上下文另行指明。

[0022] 在根据本发明的方法的一个实施方案中

[0023] (a) 以连续或逐步方式将异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)添加到环氧化合物(B)内的环氧化合物(B<sup>1</sup>)和环氧化合物(B<sup>2</sup>)中,在逐步添加中有两个或更多个独立添加步骤并且在各独立添加步骤中加入的异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)的量为要添加的异氰酸酯化合物(A)的总量的 $\geq 0.1$ 重量%至 $\leq 50$ 重量%。该量优选为 $\geq 1$ 重量%至 $\leq 40$ 重量%,更优选 $\geq 5$ 重量%至 $\leq 20$ 重量%,或

[0024] (b) 异氰酸酯化合物(A<sup>1</sup>)和环氧化合物(B)内的环氧化合物(B<sup>1</sup>)和环氧化合物

(B<sup>2</sup>) 以连续或逐步方式同时添加到任选包含催化剂 (C) 和/或溶剂的反应器中, 在逐步添加中有两个或更多个独立添加步骤。

[0025] 根据本发明的方法的一个优选实施方案是 (α)。

[0026] 在根据本发明的方法的进一步实施方案中, 在加入包含异氰酸酯化合物 (A<sup>1</sup>) 的异氰酸酯化合物 (A) 之前混合环氧化合物 (B) 内的环氧化合物 (B<sup>1</sup>) 和环氧化合物 (B<sup>2</sup>)。

[0027] 在根据本发明的方法的一个实施方案中, 异氰酸酯化合物 (A<sup>1</sup>) 选自四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、2-甲基五亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯 (THDI)、十二亚甲基 (dodecanemethylene) 二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、3-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯 (异佛尔酮二异氰酸酯、IPDI)、二环己基二异氰酸根合甲烷 (H12-MDI)、二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸根合-2,2-二环己基丙烷、聚(六亚甲基二异氰酸酯)、八亚甲基二异氰酸酯、甲苯-α,4-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯封端的聚(丙二醇)、甲苯-2,4-二异氰酸酯封端的聚(己二酸乙二醇酯)、2,4,6-三甲基-1,3-苯二异氰酸酯、4-氯-6-甲基-1,3-苯二异氰酸酯、聚[1,4-苯二异氰酸酯-共-聚(1,4-丁二醇)]二异氰酸酯、聚(四氟环氧乙烷-共-二氟亚甲基氧化物)α,ω-二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合丁烷、1,8-二异氰酸根合辛烷、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-或2,5-和2,6-二异氰酸根合甲苯 (TDI) 或这些异构体的混合物、4,4'-、2,4-或2,2'-二异氰酸根合二苯甲烷或这些异构体的混合物、4,4'-、2,4'-或2,2'-二异氰酸根合-2,2-二苯丙烷-苯二甲撑二异氰酸酯和α,α,α',α'-四甲基-间-或-对苯二甲撑二异氰酸酯 (TMXDI)、它们的混合物或上述异氰酸酯的缩二脲、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯或脲二酮。

[0028] 异氰酸酯化合物 (A<sup>1</sup>) 更优选选自甲苯-α,4-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯封端的聚(丙二醇)、2,4,6-三甲基-1,3-苯二异氰酸酯、4-氯-6-甲基-1,3-苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、4,4'-、2,4-或2,2'-二异氰酸根合二苯甲烷或这些异构体的混合物、4,4'-、2,4'-或2,2'-二异氰酸根合-2,2-二苯丙烷-对苯二甲撑二异氰酸酯和α,α,α',α'-四甲基-间-或-对苯二甲撑二异氰酸酯 (TMXDI)、二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、萘-1,5-二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-或2,5-和2,6-二异氰酸根合甲苯 (TDI) 或这些异构体的混合物。

[0029] 异氰酸酯化合物 (A<sup>1</sup>) 最优选选自二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、萘-1,5-二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-或2,5-和2,6-二异氰酸根合甲苯 (TDI) 或这些异构体的混合物。

[0030] 也可以使用上述异氰酸酯化合物 (A<sup>1</sup>) 中两种或更多种的混合物。

[0031] 在根据本发明的方法的一个实施方案中, 环氧化合物 (B<sup>1</sup>) 选自氢化双酚-A二缩水甘油醚、双酚-A二缩水甘油醚、双酚-F二缩水甘油醚、双酚-S二缩水甘油醚、9,9-双(4-环氧丙氧基苯基)氟、四溴双酚-A二缩水甘油醚、四氯双酚-A二缩水甘油醚、四甲基双酚-A二缩水甘油醚、四甲基双酚-F二缩水甘油醚、四甲基双酚-S二缩水甘油醚、对苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、1,4-环己烷二甲酸二缩水甘油酯、乙烯基环己烯二环氧化物、二环氧化苧烯、双不饱和脂肪酸C1-C18烷基酯的二环氧化物、2-二羟基苯二缩水甘油醚、1,4-二羟基苯二缩水甘油醚、4,4'-(3,3,5-三甲基环亚己基)双苯基二缩水甘油醚和间

苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二酚二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、对苯二甲酸二缩水甘油酯和邻苯二甲酸二缩水甘油酯。

[0032] 环氧化合物(B<sup>1</sup>)更优选选自间苯二酚二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚和双酚F二缩水甘油醚。

[0033] 环氧化合物(B<sup>1</sup>)最优选选自双酚A二缩水甘油醚和双酚F二缩水甘油醚。

[0034] 也可以使用上述环氧化合物(B<sup>1</sup>)中两种或更多种的混合物。

[0035] 在根据本发明的方法的一个实施方案中,环氧化合物(B<sup>2</sup>)符合式(I):



[0037] 其中L<sup>2</sup>是(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>基团,其中n具有≥ 1至≤ 50(优选≥ 2至≤ 20)的值或

[0038] 其中L<sup>2</sup>是(O-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>基团,其中n具有≥ 1至≤ 50(优选≥ 2至≤ 20)的值或

[0039] 其中L<sup>2</sup>是(O-CHR-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>基团,其中R是氢或烷基且n具有≥ 1至≤ 50(优选≥ 2至≤ 20)的值。

[0040] 连接基L<sup>2</sup>的这些结构元素实现聚合物链中的高度柔性。

[0041] 环氧化合物(B<sup>2</sup>)更优选选自新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚和/或聚丁二烯二缩水甘油醚。

[0042] 环氧化合物(B<sup>2</sup>)最优选选自1,6-己二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚。

[0043] 也可以使用上述环氧化合物(B<sup>2</sup>)中两种或更多种的混合物。

[0044] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,该聚噁唑烷酮进一步包含(F<sup>3</sup> = 1)的单官能环氧化合物(B<sup>3</sup>)、(I<sup>2</sup> = 1)的单官能异氰酸酯化合物(A<sup>2</sup>)和/或(I<sup>3</sup> = 1)的单官能氨基甲酸酯化合物(A<sup>3</sup>)。

[0045] 单官能环氧化合物(B<sup>3</sup>)、单官能异氰酸酯化合物(A<sup>2</sup>)和/或单官能氨基甲酸酯化合物(A<sup>3</sup>)更优选选自苯基缩水甘油醚、邻-甲酚缩水甘油醚、间-甲酚缩水甘油醚、对-甲酚缩水甘油醚、4-叔丁基苯基缩水甘油醚、1-萘基缩水甘油醚、2-萘基缩水甘油醚、4-氯苯基缩水甘油醚、2,4,6-三氯苯基缩水甘油醚、2,4,6-三溴苯基缩水甘油醚、五氟苯基缩水甘油醚、环己基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、苯甲酸缩水甘油酯、乙酸缩水甘油酯、环己基甲酸缩水甘油酯、甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、己基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、C10 - C18烷基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、C10 - C18 α-烯烃的氧化物、环氧环己烷、乙烯基环己烯一氧化物、一氧化苧烯、丁二烯单环氧化物和/或N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺、异氰酸正己酯、异氰酸环己酯、ω-氯六亚甲基异氰酸酯、异氰酸2-乙基己酯、异氰酸正辛酯、异氰酸十二烷基酯、异氰酸硬脂基酯、异氰酸甲酯、异氰酸乙酯、异氰酸丁酯、异氰酸异丙酯、异氰酸十八烷基酯、异氰酸6-氯-己基酯、异氰酸环己酯、异氰酸2,3,4-三甲基环己酯、异氰酸3,3,5-三甲基环己酯、异氰酸2-降冰片基甲基酯、异氰酸

癸酯、异氰酸十二烷基酯、异氰酸十四烷基酯、异氰酸十六烷基酯、异氰酸十八烷基酯、异氰酸3-丁氧基丙酯、异氰酸3-(2-乙基己氧基)-丙酯、异氰酸(三甲基甲硅烷基)酯、异氰酸苯酯、异氰酸邻-、间-、对-甲苯酯、异氰酸氯苯酯(2,3,4-异构体)、异氰酸二氯苯基酯、异氰酸4-硝基苯基酯、异氰酸3-三氟甲基苯基酯、异氰酸苄酯、异氰酸二甲基苯基酯(技术混合物和独立异构体)、异氰酸4-十二烷基苯基酯、异氰酸4-环己基-苯基酯、异氰酸4-戊基-苯基酯、异氰酸4-叔丁基苯基酯、异氰酸1-萘酯,优选N-(对-甲苯基)氨基甲酸酯、4-叔丁基苯基缩水甘油醚、异氰酸对甲苯酯、N-苯基氨基甲酸酯、N-(邻-甲苯基)氨基甲酸酯、N-(对-甲苯基)氨基甲酸酯、N-(4-氯苯基)氨基甲酸酯、N-(1-萘基)氨基甲酸酯、N-(2-萘基)氨基甲酸酯、N-环己基氨基甲酸酯、N-甲基氨基甲酸酯、N-乙基氨基甲酸酯、N-(正丙基)氨基甲酸酯、N-异丙基氨基甲酸酯、N-丁基氨基甲酸酯、N-戊基氨基甲酸酯、N-己基氨基甲酸酯和N-辛基氨基甲酸酯。

[0046] 单官能环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )最优选选自对叔丁基苯基缩水甘油醚或异氰酸对甲苯酯、异氰酸p-甲苯酯、N-甲基氨基甲酸酯。

[0047] 也可以使用上述环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )中两种或更多种的混合物。

[0048] 单官能环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )可在聚合反应开始时添加到反应混合物中。单官能环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )也可在反应过程中或在异氰酸酯化合物( $A^1$ )、环氧化合物( $B^1$ )和环氧化合物( $B^2$ )的反应已完成后加入。在另一实施方案中,单官能环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )可分份在该反应的不同时间加入。单官能环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )优选在异氰酸酯化合物( $A^1$ )、环氧化合物( $B^1$ )和环氧化合物( $B^2$ )的聚合反应开始时或过程中加入。

[0049] 作为另一实施方案,在异氰酸酯化合物( $A^1$ )、环氧化合物( $B^1$ )和环氧化合物( $B^2$ )之间的反应已完成后将过量的单官能环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )添加到反应混合物中。不受限于理论,由环氧化合物( $B^1$ )和/或环氧化合物( $B^2$ )和异氰酸酯化合物( $B^1$ )的反应产生的末端环氧基团或末端异氰酸酯基团会通过单官能环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )反应转化成惰性端基。随后例如通过萃取、沉淀、蒸馏、汽提或薄膜蒸发从产物中除去过量的单官能环氧化合物( $B^3$ )、单官能异氰酸酯化合物( $A^2$ )和/或单官能氨基甲酸酯化合物( $A^3$ )。

[0050] 环氧化合物(B)中的单官能环氧化合物( $B^3$ ) (例如以环氧化合物(B)中的环氧基总量计的 $\geq 1$ 至 $\leq 10$ 摩尔%的量)作为链终止剂的加入产生没有游离NCO基团的聚合物。这增强它们的化学稳定性。

[0051] 在根据本发明的方法的一个实施方案中,催化剂(C)由式(II)表示

[0052]  $[M(R1)(R2)(R3)(R4)]_n^+ Y^{n-}$  (II)

[0053] 其中

[0054] M是氮、磷或锑,优选磷

[0055] (R1)、(R2)、(R3)、(R4) 互相独立地选自任选被杂原子和/或含杂原子的取代基取代的含有1至22个碳原子的直链或支化烷基、任选被杂原子和/或含杂原子的取代基取代的含有3至22个碳原子的脂环族基团、任选被杂原子和/或含杂原子的取代基取代的C1至C3烷基桥连的含有3至22个碳原子的脂环族基团和任选被一个或多个含1至10个碳原子的烷基和/或含杂原子的取代基和/或杂原子取代的含有6至18个碳原子的芳基，

[0056] 其中

[0057] (R4) 不同于(R1)、(R2) 和(R3) 并且

[0058] 选自含有3至22个碳原子的支化烷基、含有3至22个碳原子的脂环族基团、C1至C3烷基桥连的含有3至22个碳原子的脂环族基团和任选被一个或多个含1至10个碳原子的烷基和/或含杂原子的取代基和/或杂原子取代的含有6至18个碳原子的芳基，

[0059] 其中

[0060] (R1)、(R2) 是含有6至18个碳原子的芳基，

[0061] Y是卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或磷酸根阴离子，更优选卤离子或碳酸根且

[0062] n是1、2或3的整数。

[0063] 在本发明的一个实施方案中，式(II)的M是磷。

[0064] 在本发明的另一实施方案中，式(II)的(R1)、(R2)、(R3) 互相独立地为含有6至18个碳原子的芳基，式(II)的(R1)、(R2)、(R3) 优选各自是苯基。

[0065] 在本发明的另一实施方案中，式(II)的(R4) 选自含有3至6个碳原子的支化烷基、含有3至8个碳原子的脂环族基团、C1至C3烷基桥连的含有1至12个碳原子的脂环族基团和任选被含杂原子的基团取代的含有6至18个碳原子的芳基。

[0066] 在本发明的另一实施方案中，式(II)的(R4) 选自含有3至6个碳原子的支化烷基、含有3至8个碳原子的脂环族基团、C1至C3烷基桥连的含有3至12个碳原子的脂环族基团和被含杂原子的基团取代的含有6个碳原子的芳基。

[0067] 在本发明的另一实施方案中，式(II)的(R4) 选自含有3至6个碳原子的支化烷基、含有3至8个碳原子的脂环族基团、C1至C3烷基桥连的含有3至12个碳原子的脂环族基团和被至少一个含杂原子的基团取代的苯基，其中该杂原子选自O、N和/或S。

[0068] 在本发明的另一实施方案中，式(II)的(R4) 选自含有3至6个碳原子的支化烷基、含有3至8个碳原子的脂环族基团、C1至C3烷基桥连的含有3至12个碳原子的脂环族基团和被O-甲基、O-乙基、O-丙基、O-丁基、O-苯基、N-(甲基)2-、N-(乙基)2-、N-(苯基)2-、S-甲基、S-乙基、S-丙基、S-丁基或S-苯基-取代的苯基。

[0069] 在本发明的另一实施方案中，式(II)的(R4) 选自异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、n-己基、2-己基、3-己基、2-乙基-己基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、CH<sub>2</sub>-环戊基、CH<sub>2</sub>-环己基、CH<sub>2</sub>-环庚基、CH<sub>2</sub>-降冰片基、CH<sub>2</sub>-双环-[2.2.1]-庚基、CH<sub>2</sub>-金刚烷基、CH<sub>2</sub>-双环-[2.2.2]-辛基、CH<sub>2</sub>-扭曲烷基(twistyl)、CH<sub>2</sub>-双环-[3.3.3]-十一烷基、2-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、2-丙氧基苯基、4-丙氧基苯基、2-异丙氧基苯基、4-异丙氧基苯基、2-苯氧基苯基、4-苯氧基苯基、2-(N,N-二甲基氨基)苯基、4-(N,N-二甲基氨基)苯基、2-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、4-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、2-(N,N-二乙基氨基)-苯基、4-(N,N-二乙基氨基)-苯基、2-(N-吡咯烷基)-苯基、4-(N-吡咯烷基)-苯基、2-(甲硫基)-苯基、4-(甲硫基)-苯基、2-(乙硫基)-苯基和4-(乙硫

基)-苯基。

[0070] 在本发明的一个优选实施方案中,使用式(II)的催化剂(C),其中

[0071] M是磷,(R1)、(R2)和(R3)各自是苯基且

[0072] (R4)选自含有3至22个碳原子,优选3至6个碳原子,特别优选4个碳原子的支化烷基、含有3至22个碳原子,优选3至15个碳原子,特别优选3至8个碳原子的脂环族基团、C1至C3烷基桥连的含有3至22个碳原子,优选3至15个碳原子,特别优选3至12个碳原子的脂环族基团和任选被含杂原子的基团取代的含有6至18个碳原子的芳基,

[0073] Y是卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或磷酸根阴离子,优选卤离子或碳酸根阴离子,更优选氯、溴或碳酸根且

[0074] n是1、2或3的整数。

[0075] 在本发明的另一优选实施方案中,使用式(II)的催化剂(C),其中

[0076] M是磷,(R1)、(R2)和(R3)各自是苯基且

[0077] (R4)选自异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-己基、3-己基、2-乙基-己基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、CH<sub>2</sub>-环戊基、CH<sub>2</sub>-环己基、CH<sub>2</sub>-环庚基、CH<sub>2</sub>-降冰片基、CH<sub>2</sub>-双环-[2.2.1]-庚基、CH<sub>2</sub>-金刚烷基、CH<sub>2</sub>-双环-[2.2.2]-辛基、CH<sub>2</sub>-扭曲烷基、CH<sub>2</sub>-双环-[3.3.3]-十一烷基、2-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、2-丙氧基苯基、4-丙氧基苯基、2-异丙氧基苯基、4-异丙氧基苯基、2-苯氧基苯基、4-苯氧基苯基、2-(N,N-二甲基氨基)苯基、4-(N,N-二甲基氨基)苯基、2-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、4-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、2-(N,N-二乙基氨基)-苯基、4-(N,N-二乙基氨基)-苯基、2-(N-吡咯烷基)-苯基、4-(N-吡咯烷基)-苯基、2-(甲硫基)-苯基、4-(甲硫基)-苯基、2-(乙硫基)-苯基和4-(乙硫基)-苯基,

[0078] Y是卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或磷酸根阴离子,优选卤离子或碳酸根阴离子,更优选氯、溴或碳酸根和

[0079] n是1、2或3的整数。

[0080] 在本发明的另一实施方案中,使用式(II)的催化剂(C),其中

[0081] M是磷,(R1)、(R2)和(R3)各自是苯基且

[0082] (R4)选自环戊基、环己基、CH<sub>2</sub>-金刚烷基、2-甲氧基苯基和4-甲氧基苯基,

[0083] Y是卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或磷酸根阴离子,优选卤离子或碳酸根阴离子,更优选氯、溴或碳酸根且

[0084] n是1、2或3的整数。

[0085] 在本发明的另一实施方案中,催化剂(C)选自[PPh<sub>3</sub>{p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe)}]Br、PPh<sub>3</sub>{p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe)}]Br<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)、[PPh<sub>4</sub>]Br、[P(n-Bu)<sub>4</sub>]Br、[PPh<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>-金刚烷基)]Br和[PPh<sub>3</sub>(环己基)]Br。

[0086] 在本发明的另一实施方案中,根据式(II)的催化剂(C)以要添加到反应混合物中的异氰酸酯化合物的量的 $\geq 0.0001$ 摩尔%至 $\leq 10.0$ 摩尔%的量存在。优选地,该催化剂以 $\geq 0.001$ 摩尔%至 $\leq 5$ 摩尔%,更优选 $\geq 0.01$ 摩尔%至 $\leq 3$ 摩尔%的量存在。

[0087] 在一个实施方案中,根据本发明的方法在溶剂存在下进行。合适的溶剂是高沸点非质子卤化芳族或高沸点非质子脂族杂环溶剂,如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-乙基吡咯烷酮、环状碳酸亚乙酯、环状碳酸亚丙酯、环丁砜、氯苯、二氯苯的不同异构体、三氯苯的不同异构体、十氢化萘、六甲基磷酰胺、二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和二甲亚砜或

上述溶剂中一种或多种与彼此或与其它非质子溶剂的混合物。

[0088] 优选溶剂选自N-甲基吡咯烷酮(NMP)、环丁砜、DMAc和邻二氯苯。

[0089] 最优选的溶剂是邻二氯苯和/或N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0090] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,在不存在溶剂的情况下进行该反应。优选地,反应混合物仅含环氧化合物(B)、异氰酸酯化合物(A)和催化剂(C)以及在反应过程中形成的噁唑烷酮化合物。

[0091] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,该反应在 $\geq 130^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 280^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下,优选在 $\geq 140^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 240^{\circ}\text{C}$ 的温度下,最优选在 $\geq 155^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 210^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0092] 在根据本发明的方法的一个实施方案中,该方法进一步包含分离通过该反应获得的聚噁唑烷酮化合物、加热聚噁唑烷酮化合物和将聚噁唑烷酮化合物压制成所需形状的步骤。

[0093] 本发明的另一方面是通过根据本发明的方法可获得的聚噁唑烷酮化合物。

[0094] 在本发明的一个实施方案中,如通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚噁唑烷酮化合物的数均分子量 $M_n$ 可以是例如 $\geq 320\text{ g/mol}$ 至 $\leq 10000000\text{ g/mol}$ ,优选 $\geq 480\text{ g/mol}$ 至 $\leq 600000\text{ g/mol}$ ,最优选 $\geq 2000\text{ g/mol}$ 至 $\leq 200000\text{ g/mol}$ 。

[0095] 在根据本发明的化合物的一个实施方案中,该化合物具有 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 的根据DIN EN ISO 51007和以 $10^{\circ}\text{C/min}$ 的加热速率测定的玻璃化转变温度。

[0096] 本发明还涉及包含根据本发明的聚噁唑烷酮化合物的纺成纤维和包含这样的纺成纤维的织物。

[0097] 根据本发明的方法适用于合成具有用作例如药品或抗微生物剂的有用性质的噁唑烷酮化合物。通过根据本发明的方法获得的聚噁唑烷酮特别适合作为聚氨酯化学中的聚合物结构单元。例如,环氧封端的低聚噁唑烷酮(低聚噁唑烷酮)可与多元醇或多胺反应以形成泡沫或热固性材料。这样的环氧封端的低聚噁唑烷酮也适用于制备复合材料。环氧封端的低聚噁唑烷酮(低聚噁唑烷酮)也可与它们的NCO封端的对应物反应以形成可用作透明耐高温材料的高分子量聚噁唑烷酮。通过根据本发明的方法获得的高分子量聚噁唑烷酮特别适合作为透明耐高温热塑性材料。

[0098] 用于这些热塑性塑料的常规添加剂,如填料、UV稳定剂、热稳定剂、抗静电剂和颜料也可以常规量添加到根据本发明的聚噁唑烷酮中;也可任选通过加入外部脱模剂、流动剂和/或阻燃剂(例如烷基和芳基亚磷酸酯和磷酸酯、烷基-和芳基磷烷和低分子量羧酸烷基和芳基酯、卤素化合物、盐、白垩、石英粉、玻璃纤维和碳纤维、颜料及其组合改进脱模性质、流动性质和/或阻燃性。这样的化合物描述在例如W0 99/55772,第15 - 25页和“Plastics Additives Handbook”,编辑Hans Zweifel,第5版2000, Hanser Publishers, Munich的相应章节中。

[0099] 任选与其它热塑性塑料,例如基于丙烯腈/丁二烯/苯乙烯的接枝聚合物或基于丙烯酸酯橡胶的接枝共聚物(参见例如EP-A 640 655中描述的接枝聚合物)和/或常规添加剂混合的根据本发明的聚噁唑烷酮在加工成任何所需形状的制品/挤出物时可用于使用已知的聚碳酸酯、聚酯碳酸酯和聚酯的所有情况。根据本发明的聚噁唑烷酮的进一步可能的用途是:

[0100] 1. 安全玻璃,如已知是许多建筑、车辆和航空器领域中需要的,也用作头盔的观

## 察窗

- [0101] 2. 生产薄膜,特别是用于滑雪板的薄膜
- [0102] 3. 生产吹塑制品(也参见美国专利2 964 794),例如1至5加仑水瓶
- [0103] 4. 生产透明片材,特别是空腔片材(hollow chamber sheets),例如用于覆盖建筑物,如火车站、温室和照明装置
- [0104] 5. 生产光学数据存储介质
- [0105] 6. 用于生产交通灯外壳或交通标志
- [0106] 7. 用于生产泡沫(参见例如DE-B 1 031 507)
- [0107] 8. 用于生产线和丝(参见例如DE-B 1 137 167和DE-A 1 785 137)
- [0108] 9. 作为用于照明用途的含玻璃纤维的半透明塑料(参见例如DE-A 1 554 020)
- [0109] 10. 作为用于生产透明和光散射模制品的含硫酸钡、二氧化钛和/或氧化锆或有机聚合丙烯酸酯橡胶的半透明塑料(EP-A 0 634 445、EP-A 269324)
- [0110] 11. 用于生产精密注射成型品,例如透镜架。为此使用任选另外含有基于总重量计大约1至10重量%的MoS<sub>2</sub>的含玻璃纤维的聚噁唑烷酮
- [0111] 12. 用于生产光学设备部件,特别是摄像机和胶片摄像机的透镜(参见例如DE-A 2 701 173)
- [0112] 13. 作为光传输载体,特别是作为光导电缆(EP-A 0 089 801)
- [0113] 14. 作为用于电导体和用于插头外壳和插塞接头的电绝缘材料
- [0114] 15. 生产对香水、剃须水和皮肤汗水具有改进的耐受性的移动电话外壳
- [0115] 16. 网络接口设备
- [0116] 17. 作为有机光导体的载体材料
- [0117] 18. 用于生产灯,例如探照灯,作为所谓的前灯、光漫射板或内部透镜,以及长距灯(long-distance lamps)
- [0118] 19. 用于医疗用途,如氧合器、透析器
- [0119] 20. 用于食品用途,例如瓶、器皿和巧克力模具
- [0120] 21. 用于可能与燃料和润滑剂发生接触的汽车领域,例如保险杠,其任选为与ABS或合适橡胶的合适共混物的形式
- [0121] 22. 用于体育用品,例如滑雪杆或滑雪靴扣
- [0122] 23. 用于家居用品,例如厨房水槽和邮箱外壳
- [0123] 24. 用于外壳,例如配电箱
- [0124] 25. 电动牙刷外壳和吹风机外壳
- [0125] 26. 对洗涤液具有改进的耐受性的透明洗衣机观察口
- [0126] 27. 护目镜、观察孔(visors)或光学矫正眼镜
- [0127] 28. 对厨房油烟,特别是油气具有改进的耐受性的厨房设备灯罩
- [0128] 29. 药品包装膜
- [0129] 30. 芯片盒和芯片载体
- [0130] 31. 用于其它用途,例如肥育厩门(fattening stable doors)或动物笼
- [0131] 32. 安全帽
- [0132] 本申请还提供由根据本发明的聚合物制成的成型制品和模制品和挤出物。

## 附图说明

[0133] 图1显示了顶视图和侧视图形式的聚合物圆盘。

## 具体实施方式

[0134] 实施例

[0135] 参考下列图式和实施例进一步描述本发明,但不希望受它们限制。

[0136] 环氧化物

[0137] 环氧化物B<sup>1</sup>:双酚-A-二缩水甘油醚(Epikote Resin 162),纯度+99%, Hexion, 德国.

[0138] 环氧化物B<sup>2</sup>:二乙二醇二缩水甘油醚(Denacol EX-850)Nagase Chem Tex Corporation, 日本

[0139] 环氧化物B<sup>3</sup>:对叔丁基苯基缩水甘油醚(94%, Denacol EX-146, Nagase Chem Tex Corporation, 日本)

[0140] 异氰酸酯

[0141] 异氰酸酯A<sup>1</sup>:2,4-甲苯二异氰酸酯>99% 2,4-异构体,Covestro AG, 德国

[0142] 溶剂:

[0143] N-甲基吡咯烷酮(NMP),纯度99.5%,无水,获自Sigma-Aldrich,德国.

[0144] 邻二氯苯(o-DCB),纯度99%,无水,获自Sigma-Aldrich,德国

[0145] 催化剂

[0146] 催化剂C:[PPh<sub>3</sub>{p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe)}]Br,如下所述合成:

[0147] 在玻璃烧瓶(20毫升)中装载4-溴苯甲醚(381.5毫克,2.04毫摩尔)、PPh<sub>3</sub>(562毫克,2.14毫摩尔)、NiBr<sub>2</sub>(22.3毫克,0.10毫摩尔)和乙二醇(0.68毫升,12.19毫摩尔)。使用0.3厘米长度的磁搅拌棒将该混合物在室温下搅拌(600 rpm)10分钟。然后将该烧瓶置于设定至180℃的热油浴中20分钟。然后切断该油浴的加热并将反应混合物在30分钟内冷却至室温。将二氯甲烷(35毫升)添加到粗制反应混合物中,有机层用水洗涤三次和用盐水洗涤一次,经MgSO<sub>4</sub>干燥,过滤并在部分真空下部分除去溶剂。获得棕色高粘流体,其用二氯甲烷(大约2毫升)稀释。在剧烈摇动烧瓶的同时将二乙醚(15毫升)添加到这一混合物中。获得白色沉淀物,将其收集,用二乙醚洗涤两次并在部分真空中干燥以提供白色固体形式的产物。

[0148] 聚噁唑烷酮的表征

[0149] 通过用于特定反应的异氰酸酯化合物A和环氧化合物B的相对摩尔比调节聚噁唑烷酮的平均链长。

[0150] 当需要环氧化物封端的聚噁唑烷酮时,过量使用二环氧化物。下列方程1(eq. 1)给出基于所用二异氰酸酯和二环氧化合物的摩尔比计算低聚和/或聚合产物中的平均链长n的一般数学公式

[0151] 
$$n = 1 / [ \{ (\text{以mol计的二环氧化物的量}) / (\text{以mol计的二异氰酸酯的量}) \} - 1 ] \quad (\text{eq. 1})$$

[0152] 当需要异氰酸酯基团封端的聚噁唑烷酮时,过量使用异氰酸酯化合物A。下列方程2(eq. 2)给出基于所用异氰酸酯化合物A<sup>1</sup>和环氧化合物B<sup>1</sup>和环氧化合物B<sup>2</sup>的摩尔比计算低聚和/或聚合产物中的平均链长n的一般数学公式

[0153] 
$$n = 1 / [ \{ (\text{以mol计的异氰酸酯化合物A}^1\text{的量}) / (\text{以mol计的环境氧化合物B}^1\text{和环}$$

氧化合物B<sup>2</sup>的量)} - 1] (eq. 2)

[0154] 固态红外 (IR) 光谱学:

[0155] 在配有金刚石探头的Bruker ALPHA-P IR光谱仪上进行固态IR分析。在获得样品的IR光谱之前,对照环境空气记录背景光谱。此后,将该样品的小样品(几毫克)施加到金刚石探头,并在与光谱仪相连的计算机上使用OPUS 6.5软件记录IR光谱,在4000至400 cm<sup>-1</sup>的范围内以4 cm<sup>-1</sup>的分辨率获得的32个光谱上平均。

[0156] 凝胶渗透色谱法 (GPC):

[0157] 在N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,流速0.6 mL min<sup>-1</sup>)中在40℃下进行GPC测量。柱装置由4个相继柱构成(GRAM 3000、HEMA300、HEMA 40、HEMA 40)。使用HP1200自动取样器注入样品(浓度5-15 g L<sup>-1</sup>,注射体积100 μL)。UV检测器用于追踪柱出口处的浓度。使用PSS WinGPC Unity软件包处理原始数据。使用已知分子量的聚苯乙烯作为基准以计算分子量分布。通过GPC测得的数均分子量在实施例中称为M<sub>n</sub>(GPC)。

[0158] NMR谱法 (NMR):

[0159] 通过400 MHz Bruker AV400能谱仪记录聚合产物的NMR谱并借助Bruker TopSpin V3.2软件处理。施加DMSO-d<sub>6</sub>(二甲亚砜d<sub>6</sub>,99.80%,eurisotop)作为氘化溶剂。

[0160] 热重分析 (TGA):

[0161] 通过热重分析(TGA)表征聚噁唑烷酮的稳定性。在Mettler Toledo TGA/DSC 1上进行测量。将样品(6至20毫克)以10 K/min的加热速率从25℃加热至600℃并随温度追踪相对重量损失。对于数据分析,使用软件STAR<sup>®</sup> SW 11.00。作为分解温度,记录正弦重量损失曲线的拐点。

[0162] 差示扫描量热法 (DSC):

[0163] 在Mettler Toledo DSC 1上记录玻璃化转变点。将样品(4至10毫克)以10 K/min的加热速率从25℃加热至250℃。对于数据分析,使用软件STAR<sup>®</sup> SW 11.00。为了测定玻璃化转变温度,使用切线分析方法。记录在低温下的切线与在中温范围的切线之间的交点和在中温范围的切线与在高温下的切线之间的交点的中点。报道的T<sub>g</sub>取自第三加热周期。

[0164] 由聚噁唑烷酮制成的聚合物薄膜的加工参数:

[0165] 将3-4克聚噁唑烷酮粉末均匀置于聚酰亚胺薄膜上并用第二聚酰亚胺薄膜覆盖。将其置于两个12 mm钢板之间并移到预热至230℃的热压机中。该粉末在400 N下加热4分钟以除去所有截留空气,随后在2300 N下压制240 s以产生0.4 mm聚合物薄膜。在6000 N下另外600 s产生0.25 mm聚合物薄膜和在22300 N下另外600 s产生0.20 mm聚合物薄膜。

[0166] 在冷却至室温后,用50 mm不锈钢切割器将制成的薄膜手动修剪成50 mm(直径)聚合物圆盘。

[0167] 由聚噁唑烷酮制成的薄膜的柔性测试:

[0168] 将图1中的具有50 mm的直径(1)和0.2 mm至0.4 mm的各种厚度(2)的聚合物圆盘((i)顶视图、(ii)侧视图)固定到具有直边的硬质和耐久聚苯乙烯块(3)的顶面上以适当弯曲聚合物圆盘(4)。将从圆周径向向内测得的10 mm的区段(5)粘贴到表面上并且40 mm的圆盘剩余部分(6)自由悬挂,然后向下弯曲圆盘并记录它们断开时的角度。用于这一试验的弯曲的最小可能角度是0° (7)且最大可能角度是90° (8)。在测量过程中使温度保持恒定在22.5℃并且该测量耗时不长于240 s。作为聚合物圆盘(1)的固定,使用聚丙烯胶带(每条

170 mm x 50 mm;聚丙烯胶带 - EAN 8717868050673,40  $\mu\text{m}$ 厚度,具有抗静电涂层,在66m卷上)。在每次测量前用异丙醇清洁该聚合物以及聚苯乙烯块(3)的表面。在每次测量后更换胶带。用于测定弯曲角的测量设备应具有 $1^\circ$ 的精确度(测量误差因此应该在 $\pm 1^\circ$ 的范围内)。借助不锈钢镊子(优选具有宽端;3-5 mm)手动进行聚合物圆盘的弯曲。从 $0^\circ$ 的最小可能角度(7)到 $90^\circ$ 的最大可能弯曲角度(8)的弯曲速度不应超过 $10^\circ/\text{s}$ 或 $1\text{ cm/s}$ 。为了虑及该圆盘的翘曲和弯挠,弯曲角被定义为连接圆盘在块体处的接触区与被镊子夹住并向下拉的区域的直线的角度。聚合物圆盘(1)断裂时的弯曲角(9)被称为断裂角(10)。

[0169] 在屈服/断裂时的E-模量/伸长率

[0170] 在formica PLAST mikro-注射成型机上用7 mm预塑化活塞和3mm注射柱塞将样品转化成相应的试验棒(Cylinder温度 $270-280^\circ\text{C}$ ,模具温度 $150-160^\circ\text{C}$ ,注射速度 $180-200\text{mm/s}$ )。

[0171] 根据ISO 527(1996版本)用哑铃形(shouldered)试验棒(1.7mm x 19.5mm x 0.3mm)在室温( $23^\circ\text{C}$ )下进行拉伸试验以测定在屈服/断裂时的e-模量和伸长率。

[0172] 聚噁唑烷酮化合物的制备

[0173] 对比例1在不存在环氧化物 $B^2$ 的情况下通过异氰酸酯 $A^1$ 与环氧化物 $B^1$ 和环氧化物 $B^3$ 的混合物的反应合成聚噁唑烷酮,其中 $n(B^2)/(n(B^1) + n(B^3))=0\%$

[0174] 在1700毫升不锈钢高压釜中使用螺旋搅拌器进行反应。向反应器中装载在182克邻二氯苯中的环氧化物 $B^1$ (182.04克,535毫摩尔)和环氧化物 $B^3$ (4.113克,21毫摩尔)以及催化剂C(4.902克,11毫摩尔,2 mol%)。在随后用氩气吹扫后,密封该反应器并在搅拌(300 rpm)下将混合物加热至 $175^\circ\text{C}$ 。在达到 $175^\circ\text{C}$ 后,用HPN泵(Knauer)经90分钟( $5.4\text{ g/min}$ )加入二异氰酸酯1(95.00克,545毫摩尔)在378克无水o-DCB中的溶液。在17.5小时的总反应时间后,加入272克NMP并将该反应搅拌30分钟。然后,将反应混合物冷却到室温。将所得反应混合物倒入2000毫升甲醇中。所得沉淀物用来自IKA的T25 ULTRA TURRAX®切碎并在甲醇中搅拌16小时。此后其通过过滤收集并用甲醇洗涤两次。所得粉末在 $8 \times 10^{-3}$ 毫巴下干燥1天。

[0175] 通过在 $\tilde{\nu} = 1749\text{ cm}^{-1}$ 的特征IR信号证实噁唑烷酮羰基的存在。

[0176] 质子NMR谱显示在噁唑烷酮部分特有的 $\delta$  7.66-7.53 (m)、7.50-7.40 (m)、7.35-7.22 (m)、7.15-6.95 (m)、6.92-6.75 (dd)、6.73-6.66 (m)、5.09-4.94 (s)、4.74 (s)、4.36 (s)、4.29-3.99 (m)、3.93-3.83 (m)、3.82-3.70 (m)、2.21 (s)、1.55 (s)、1.23 (s) ppm的特征质子信号(例如在4.9 ppm和4.1 ppm)并且在1.23 ppm的信号是叔丁基(t.-Bu)端基特有的。

[0177] 通过GPC测得的数均分子量为9399 g/mol。

[0178] 该聚噁唑烷酮化合物热稳定直至 $419^\circ\text{C}$ 。

[0179] 玻璃化转变温度为 $175^\circ\text{C}$ 。

[0180] 实施例2: 通过异氰酸酯 $A^1$ 与环氧化物 $B^1$ 、环氧化物 $B^2$ 和环氧化物 $B^3$ 的混合物的反应合成聚噁唑烷酮,其中 $n(B^2)/(n(B^1) + n(B^3))=3\%$

[0181] 在1700毫升不锈钢高压釜中使用螺旋搅拌器进行反应。向反应器中装载在176克邻二氯苯中的环氧化物 $B^1$ (176.58克,519毫摩尔)、环氧化物 $B^2$ (3.501克,16毫摩尔)和环氧化物 $B^3$ (4.113克,21毫摩尔)以及催化剂C(4.902克,11毫摩尔,2 mol%)。在随后用氩气吹扫

后,密封该反应器并在搅拌(300 rpm)下将混合物加热至175℃。在达到175℃后,用HPN泵(Knauer)经90分钟(5.4 g/min)加入异氰酸酯A<sup>1</sup>(95.00克,545毫摩尔)在440克无水o-DCB中的溶液。在5.5小时的总反应时间后,加入267克NMP并将该反应搅拌30分钟。然后,将反应混合物冷却到室温。将所得反应混合物倒入2000毫升甲醇中。所得沉淀物用来自IKA的T25 ULTRA TURRAX® 切碎并在甲醇中搅拌16小时。此后其通过过滤收集并用甲醇洗涤两次。所得粉末在 $8 \times 10^{-3}$ 毫巴下干燥1天。

[0182] 通过在  $\tilde{\nu} = 1749 \text{ cm}^{-1}$  的特征IR信号证实噁唑烷酮羰基的存在。

[0183] 质子NMR谱显示在噁唑烷酮部分特有的 $\delta$  7.66-7.61 (m)、7.49-7.41 (m)、7.35-7.25 (m)、7.16-6.99 (m)、6.88-6.77 (dd)、6.75-6.69 (m)、5.11-4.98 (s)、4.74 (s)、4.38 (s)、4.30-4.00 (m)、3.99-3.96 (m)、3.95-3.86 (m)、3.80-3.75 (m)、3.58-3.46 (m)、2.23 (s)、1.56 (s)、1.24 (s) ppm的特征质子信号(例如在4.9 ppm和4.1 ppm)并且在1.24 ppm的信号是叔丁基端基特有的。

[0184] 通过GPC测得的数均分子量为12177 g/mol。

[0185] 该聚噁唑烷酮化合物热稳定直至418℃。

[0186] 玻璃化转变温度为175℃。

[0187] 实施例3: 通过异氰酸酯A<sup>1</sup>与环氧化物B<sup>1</sup>、环氧化物B<sup>2</sup>和环氧化物B<sup>3</sup>的混合物的反应合成聚噁唑烷酮,其中 $n(B^2)/(n(B^1) + n(B^2))=5\%$

[0188] 在1700毫升不锈钢高压釜中使用螺旋搅拌器进行反应。向反应器中装载在172克邻二氯苯中的环氧化物B<sup>1</sup>(172.94克,508毫摩尔)、环氧化物B<sup>2</sup>(5.836克,26.76毫摩尔)和环氧化物B<sup>3</sup>(4.112克,21毫摩尔)以及催化剂C(4.902克,11毫摩尔,2 mol%)。在随后用氩气吹扫后,密封该反应器并在搅拌(300 rpm)下将混合物加热至175℃。在达到175℃后,用HPN泵(Knauer)经90分钟(5.4 g/min)加入异氰酸酯A<sup>1</sup>(95.00克,545毫摩尔)在371克无水o-DCB中的溶液。在5.5小时的总反应时间后,加入272克NMP并将该反应搅拌30分钟。然后,将反应混合物冷却到室温。将所得反应混合物倒入2000毫升甲醇中。所得沉淀物用来自IKA的T25 ULTRA TURRAX® 切碎并在甲醇中搅拌16小时。此后其通过过滤收集并用甲醇洗涤两次。所得粉末在 $8 \times 10^{-3}$ 毫巴下干燥1天。

[0189] 通过在  $\tilde{\nu} = 1749 \text{ cm}^{-1}$  的特征IR信号证实噁唑烷酮羰基的存在。

[0190] 质子NMR谱显示在噁唑烷酮部分特有的 $\delta$  7.66-7.61 (m)、7.49-7.41 (m)、7.35-7.25 (m)、7.16-6.99 (m)、6.88-6.77 (dd)、6.75-6.69 (m)、5.11-4.98 (s)、4.74 (s)、4.38 (s)、4.30-4.00 (m)、3.99-3.96 (m)、3.95-3.86 (m)、3.80-3.75 (m)、3.58-3.46 (m)、2.23 (s)、1.56 (s)、1.24 (s) ppm的特征质子信号(例如在4.9 ppm和4.1 ppm)并且在1.24 ppm的信号是叔丁基端基特有的。

[0191] 通过GPC测得的数均分子量为18260 g/mol。

[0192] 该聚噁唑烷酮化合物热稳定直至414℃。

[0193] 玻璃化转变温度为181℃。

[0194] 实施例4: 通过异氰酸酯A<sup>1</sup>与环氧化物B<sup>1</sup>、环氧化物B<sup>2</sup>和环氧化物B<sup>3</sup>的混合物的反应合成聚噁唑烷酮,其中 $n(B^2)/(n(B^1) + n(B^2))=8\%$

[0195] 在1700毫升不锈钢高压釜中使用螺旋搅拌器进行反应。向反应器中装载在167克邻二氯苯中的环氧化物B<sup>1</sup>(167.48克,420毫摩尔)、环氧化物B<sup>2</sup>(9.337克,43毫摩尔)和环氧

化物B<sup>3</sup>(4.113克,21毫摩尔)以及催化剂C(4.902克,11毫摩尔,2 mol%)。在随后用氩气吹扫后,密封该反应器并在搅拌(300 rpm)下将混合物加热至175℃。在达到175℃后,用HPN泵(Knauer)经90分钟(5.4 g/min)加入异氰酸酯A<sup>1</sup>(95.00克,545毫摩尔)在460克无水o-DCB中的溶液。在5.5小时的总反应时间后,加入267克NMP并将该反应搅拌30分钟。然后,将反应混合物冷却到室温。将所得反应混合物倒入2000毫升甲醇中。所得沉淀物用来自IKA的T25 ULTRA TURRAX® 切碎并在甲醇中搅拌16小时。此后其通过过滤收集并用甲醇洗涤两次。所得粉末在 $8 \times 10^{-3}$ 毫巴下干燥1天。

[0196] 通过在  $\tilde{\nu} = 1749 \text{ cm}^{-1}$  的特征IR信号证实噁唑烷酮羰基的存在。

[0197] 质子NMR谱显示在噁唑烷酮部分特有的 $\delta$  7.66-7.61 (m)、7.49-7.41 (m)、7.35-7.25 (m)、7.16-6.99 (m)、6.88-6.77 (dd)、6.75-6.69 (m)、5.11-4.98 (s)、4.74 (s)、4.38 (s)、4.30-4.00 (m)、3.99-3.96 (m)、3.95-3.86 (m)、3.80-3.75 (m)、3.58-3.46 (m)、2.23 (s)、1.56 (s)、1.24 (s) ppm的特征质子信号(例如在4.9 ppm和4.1 ppm)并且在1.24 ppm的信号是叔丁基端基特有的。

[0198] 通过GPC测得的数均分子量为11290 g/mol。

[0199] 该聚噁唑烷酮化合物热稳定直至419℃。

[0200] 玻璃化转变温度为173℃。

[0201] 实施例5: 通过异氰酸酯A<sup>1</sup>与环氧化物B<sup>1</sup>、环氧化物B<sup>2</sup>和环氧化物B<sup>3</sup>的混合物的反应合成聚噁唑烷酮,其中 $n(B^2)/(n(B^1) + n(B^2))=10\%$

[0202] 在1700毫升不锈钢高压釜中使用螺旋搅拌器进行反应。向反应器中装载在121克邻二氯苯中的环氧化物B<sup>1</sup>(120.72克,355毫摩尔)、环氧化物B<sup>2</sup>(8.600克,39毫摩尔)和环氧化物B<sup>3</sup>(3.030克,16毫摩尔)以及催化剂C(3.612克,8毫摩尔,2 mol%)。在随后用氩气吹扫后,密封该反应器并在搅拌(300 rpm)下将混合物加热至175℃。在达到175℃后,用HPN泵(Knauer)经90分钟(5.4 g/min)加入异氰酸酯A<sup>1</sup>(70.00克,402毫摩尔)在396克无水o-DCB中的溶液。在5.5小时的总反应时间后,加入258克NMP并将该反应搅拌30分钟。然后,将反应混合物冷却到室温。将所得凝固的反应混合物置于2000毫升甲醇中。粗制沉淀物用来自IKA的T25 ULTRA TURRAX® 切碎并在甲醇中搅拌16小时。此后其通过过滤收集并用甲醇洗涤两次。所得粉末在 $8 \times 10^{-3}$ 毫巴下干燥1天。

[0203] 该聚合物不可能溶解在各种极性非质子溶剂(例如NMP、DMAc、DMSO)或其混合物中。

[0204] 通过在  $\tilde{\nu} = 1749 \text{ cm}^{-1}$  的特征IR信号证实噁唑烷酮羰基的存在。

[0205] 质子NMR谱显示在噁唑烷酮部分特有的 $\delta$  7.66-7.61 (m)、7.49-7.41 (m)、7.35-7.25 (m)、7.16-6.99 (m)、6.88-6.77 (dd)、6.75-6.69 (m)、5.11-4.98 (s)、4.74 (s)、4.38 (s)、4.30-4.00 (m)、3.99-3.96 (m)、3.95-3.86 (m)、3.80-3.75 (m)、3.58-3.46 (m)、2.23 (s)、1.56 (s)、1.24 (s) ppm的特征质子信号(例如在4.9 ppm和4.1 ppm)并且在1.24 ppm的信号是叔丁基端基特有的。

[0206] 该聚合物不能完全溶解在DMSO d6中。

[0207] 在DMAc中通过GPC测得的可溶部分的数均分子量为12595 g/mol。

[0208] 该聚噁唑烷酮化合物热稳定直至394℃。

[0209] 玻璃化转变温度为176℃。

[0210] 实施例1至5的玻璃化转变温度和分解温度的比较

| 实施例    | $B^2/(B^1+B^2)$ [mol/mol]*100 | $M_n$ [g/mol]       | $T_g$ [°C] | $T_d$ [°C] |
|--------|-------------------------------|---------------------|------------|------------|
| 1 (对比) | 0                             | 9398                | 419        | 175        |
| 2      | 3                             | 12177               | 418        | 175        |
| 3      | 5                             | 18260               | 414        | 181        |
| 4      | 8                             | 11290               | 419        | 173        |
| 5 (对比) | 10                            | 12595 <sup>a)</sup> | 394        | 176        |

[0212] <sup>a)</sup>形成的聚噁唑烷酮的仅溶解部分。

[0213] 含有柔性环氧化合物 ( $B^2$ ) 的根据本发明的实施例2-4的聚噁唑烷酮化合物表现出与对比例1中所示的无柔性环氧化合物 ( $B^2$ ) 的聚噁唑烷酮化合物类似的玻璃化转变温度  $T_g$  和分解温度  $T_d$ 。如对比例5中所示, 如果施加太高浓度的  $B^2$ , 分解温度  $T_d$  降低。

[0214] 实施例1至5的柔性的比较

[0215] 根据如上文概述的柔性试验评估柔性。结果列在下表中:

| 实施例    | $B^2/(B^1+B^2)$ [mol/mol]*100 | 厚度 [mm] <sup>a)</sup> |      |      |
|--------|-------------------------------|-----------------------|------|------|
|        |                               | 0.20                  | 0.25 | 0.40 |
|        |                               | 断裂角 [°] <sup>b)</sup> |      |      |
| 1 (对比) | 0                             | 80                    | 65   | 46   |
| 2      | 3                             | 90+                   | 90+  | -    |
| 3      | 5                             | 90+                   | 90+  | 90+  |
| 4      | 8                             | 90+                   | 90+  | -    |

[0217] <sup>a)</sup> 厚度对应于图1中的数字 (2); <sup>b)</sup> 对应于图1中的数字 (10)。

[0218] “90+”是指样品圆盘在这一试验过程中在90°的最大可能角度下没有断裂。来自对比例的样品在65和46°的角度下断裂。

[0219] E-模量/断裂伸长率

| 实施例    | $B^2/(B^1+B^2)$ [mol/mol]*100 | E-模量 [MPa] | 拉力 $\sigma_B$ [MPa] | 伸长 $\epsilon_B$ [%] | 拉力 $\sigma_M$ [MPa] | 伸长 $\epsilon_M$ [%] |
|--------|-------------------------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1 (对比) | 0                             | 2165       | 63.8                | 3.29                | 64.4                | 3.28                |
| 2      | 3                             | 2099       | 74.1                | 4.13                | 74.2                | 4.13                |
| 3      | 5                             | 2057       | 99.0                | 9.38                | 107.3               | 8.57                |
| 4      | 8                             | 2158       | 69.8                | 3.94                | 70.1                | 3.93                |

[0221] 二环氧化物  $B^2$  的并入产生更柔性聚合物。除上示实施例3达到上述试验的最大可能弯曲角 (90°) 和对比例1在80°-46°的更早断裂外, 这也通过与对比例1相比实施例3的更高断裂拉力和更高断裂伸长率显示。同时, 实施例3的E-模量仅略低于对比例1的E-模量。总之,  $B^2$  的并入带来更韧性的断裂行为, 而非对比例中的脆性断裂。

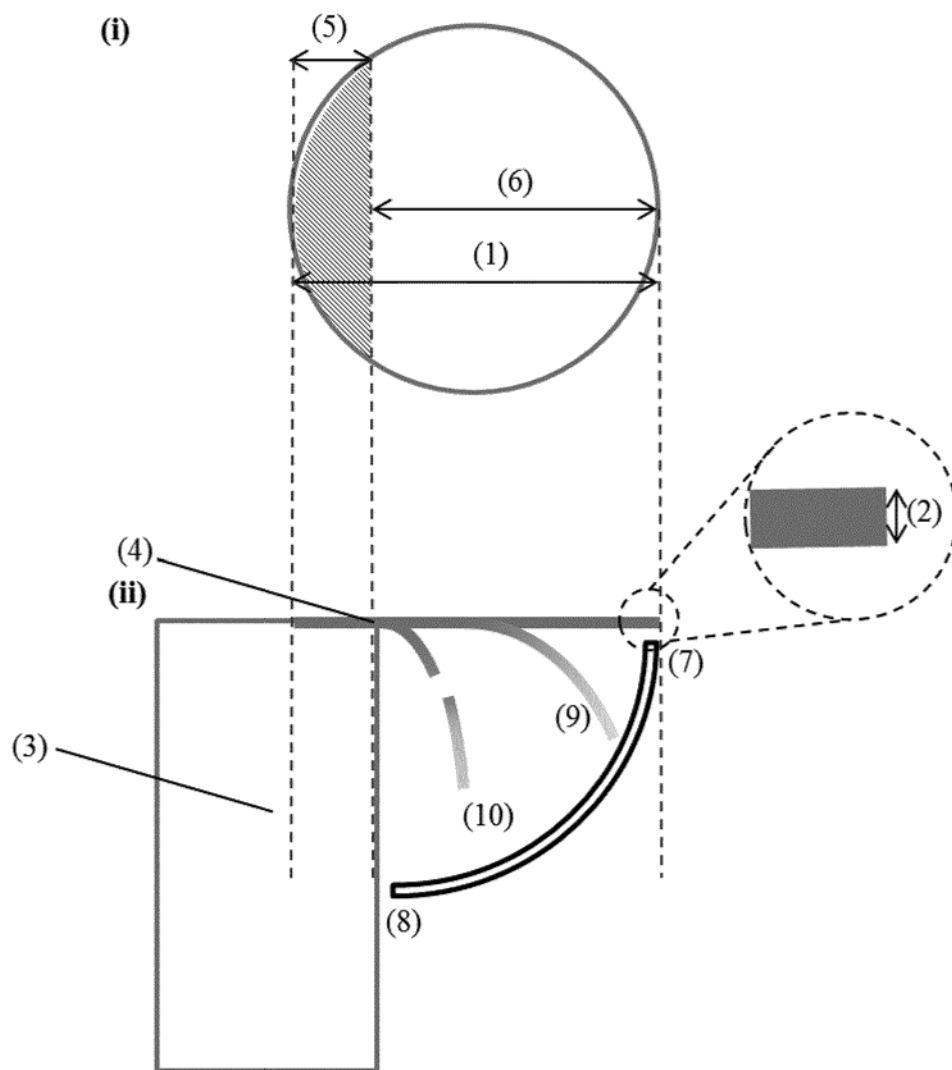


图 1