



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102648225 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201080055396. X

(22) 申请日 2010. 10. 22

(30) 优先权数据

09174683. 4 2009. 10. 30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/065998 2010. 10. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/051191 EN 2011. 05. 05

(73) 专利权人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 K·布思 N·卡特 I. 马丁

L·丹尼尔斯

(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.

C08G 18/28(2006. 01)

C08G 64/02(2006. 01)

C07D 413/12(2006. 01)

C07D 263/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1268147 A, 2000. 09. 27, 说明书第 2 页第 6 段至第 5 页第 4 段, 第 9 页第 4 段, 背景技术.

CN 1268147 A, 2000. 09. 27, 说明书第 2 页第 6 段至第 5 页第 4 段, 第 9 页第 4 段, 背景技术.

EP 0499188 A1, 1992. 02. 10, 说明书第 5 页第 20 行, 实施例 2-4.

US 4002601, 1977. 01. 11, 说明书摘要, 第 3 栏第 45-60 行.

审查员 郑新艺

权利要求书6页 说明书14页

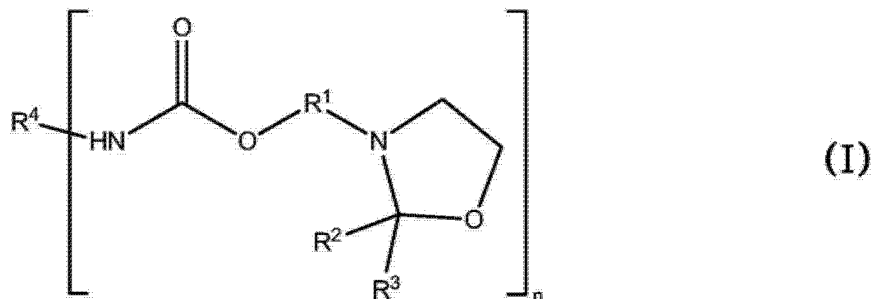
(54) 发明名称

非结晶的双噁唑烷

(57) 摘要

本发明涉及分别用作多异氰酸酯或聚氨酯的固化剂的非结晶噁唑烷。这些固化剂基本上至少一种具有至少两个氨基甲酸酯基团的聚噁唑烷 POU 以及至少一种具有至少一个碳酸酯基团的聚噁唑烷 POC 的混合物。

1. 一种组合物,其包含
- a) 至少一种聚噁唑烷 POU,其具有至少两个氨基甲酸酯基团和
- b) 至少一种聚噁唑烷 POC,其具有至少一个碳酸酯基团,特征在于所述聚噁唑烷 POU 具有根据式 (I) 的结构,



其中

R¹ 是具有 2 至 5 个碳原子的亚烷基;

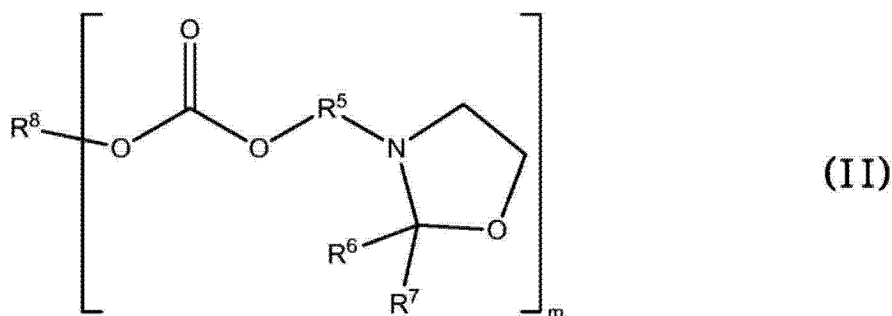
R² 和 R³ 各自是 H、具有 1 至 10 个碳原子的直链或者支链烷基或者任选地被取代的芳基;

R⁴ 是分子量为 150-4000g/mol 的多异氰酸酯在除去 n 个异氰酸酯基之后的 n 价残基;

并且

n = 2、3、4、5 或者 6 ;和

所述聚噁唑烷 POC 具有根据式 (II) 的结构,



其中

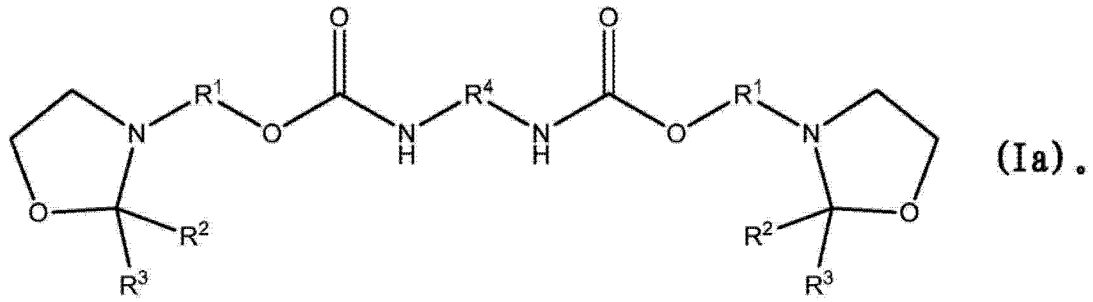
R⁵ 是具有 2 至 5 个碳原子的亚烷基;

R⁶ 和 R⁷ 各自是 H、具有 1 至 6 个碳原子的直链或者支链的烷基或者任选地被取代的芳基;

m = 1、2、3、4、5 或者 6 ;

R⁸ 是分子量为 15-1000g/mol 的 m 价残基。

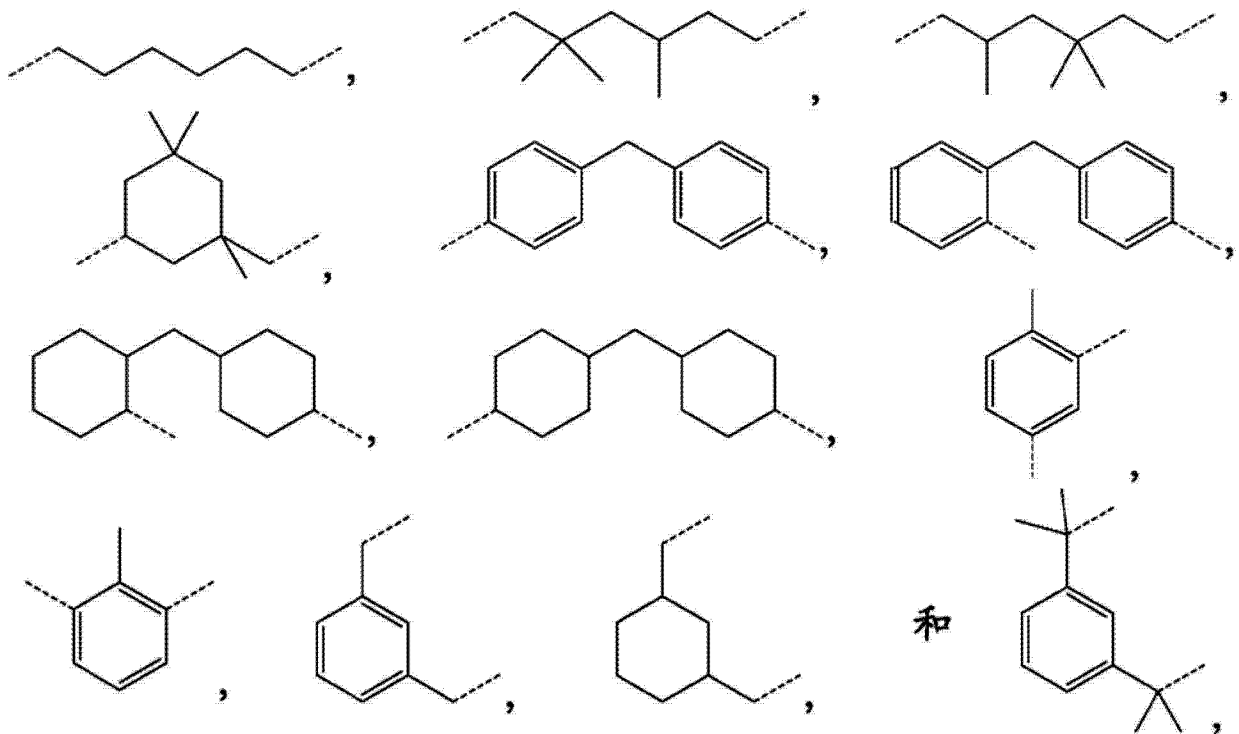
2. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述聚噁唑烷 POU 具有根据式 (Ia) 的结构,



3. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于 R¹ 是亚乙基。

4. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于 R⁴ 是分子量为 160-1000g/mol 的多异氰酸酯在除去 n 个异氰酸酯基之后的 n 价残基。

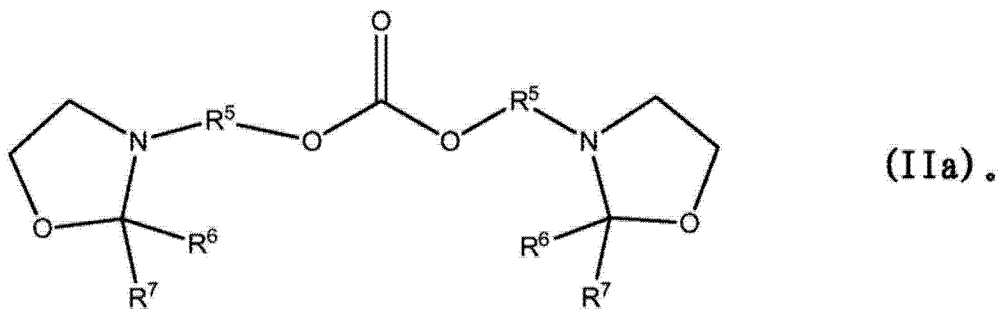
5. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于 R⁴ 选自



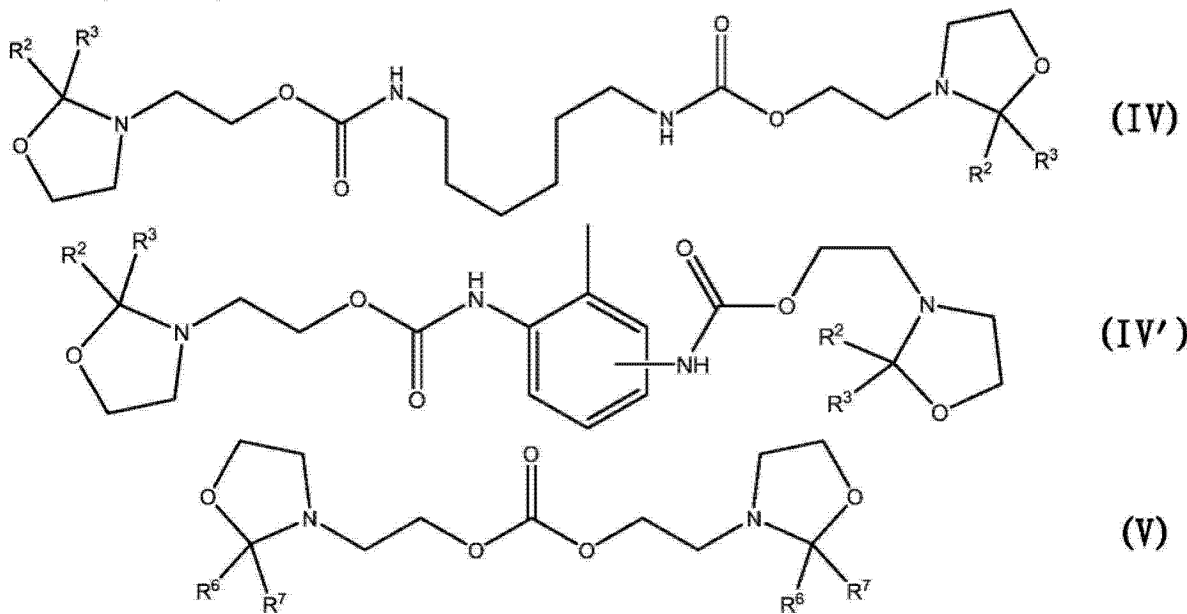
或者其相应的二异氰酸酯的异氰脲酸酯或缩二脲或脲二酮的残基。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的组合物,特征在于 R⁴ 选自 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-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯和其在除去 n 个 NCO 基团后的异氰脲酸酯或缩二脲或脲二酮的残基。

7. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述聚噁唑烷 POC 具有根据式 (I Ia) 的结构,



8. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于 R⁵ 是亚乙基。



其中 R^2 和 R^3 彼此独立地是 H、具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链的烷基； R^6 和 R^7 彼此独立地是 H、具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链的烷基。

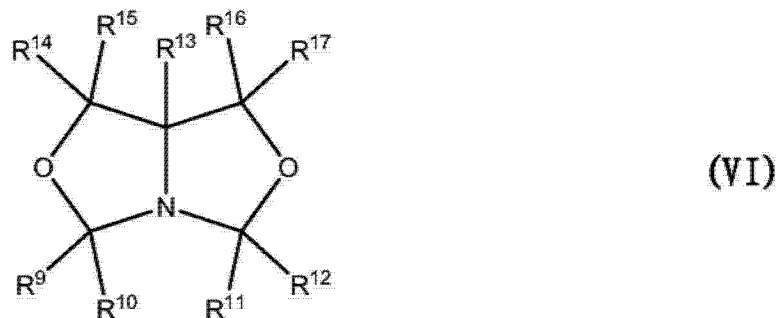
14. 根据权利要求 13 的组合物，特征在于其中 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 彼此独立地是甲基、乙基或者异丙基。

15. 根据权利要求 13 的组合物，特征在于其中 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 彼此独立地是异丙基。

16. 根据权利要求 1 至 5 任一项的组合物，特征在于 R^2 和 R^6 是 H。

17. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于所述组合物进一步包含至少一种双环噁唑烷 BCO。

18. 根据权利要求 17 的组合物，特征在于所述双环噁唑烷 BCO 具有式 (VI) 的结构



其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自为直链或支链的烷基；或者直链或支链的羟基烷基；或者芳基或环烷基；

R^{13} 是 H、直链或支链的烷基；或者直链或支链的羟基烷基；

R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 各自为 H、直链或支链烷基，或者直链或支链的羟基烷基。

19. 根据权利要求 18 的组合物，特征在于其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自为具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链的烷基。

20. 根据权利要求 18 的组合物，特征在于其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自为具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链的羟基烷基。

21. 根据权利要求 18 的组合物，特征在于其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自为具有 6 至 12 个碳原子的芳基或环烷基。

22. 根据权利要求 18 的组合物,特征在于其中 R¹³ 是具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链的烷基。

23. 根据权利要求 18 的组合物,特征在于其中 R¹³ 是具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链的羟基烷基。

24. 根据权利要求 18 的组合物,特征在于其中 R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶ 和 R¹⁷ 各自为具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基。

25. 根据权利要求 18 的组合物,特征在于其中 R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶ 和 R¹⁷ 各自为具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链的羟基烷基。

26. 根据权利要求 1 至 5 和 17 至 25 任一项的组合物,特征在于,基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和所有任选地存在的双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 80-100wt%。

27. 根据权利要求 1 至 5 和 17 至 25 任一项的组合物,特征在于,基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和所有任选地存在的双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 90-100wt%。

28. 根据权利要求 1 至 5 和 17 至 25 任一项的组合物,特征在于,基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和所有任选地存在的双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 95-100wt%。

29. 根据权利要求 1 至 5 任一项的组合物,特征在于所有聚噁唑烷 POC 的总和与所有聚噁唑烷 POU 的总和的重量比为 5:95-95:5。

30. 根据权利要求 1 至 5 任一项的组合物,特征在于所有聚噁唑烷 POC 的总和与所有聚噁唑烷 POU 的总和的重量比为 10:90-45:55。

31. 根据权利要求 1 至 5 任一项的组合物,特征在于所有聚噁唑烷 POC 的总和与所有聚噁唑烷 POU 的总和的重量比为 25:75-35:65。

32. 根据权利要求 1-5 和 17 至 25 任一项的组合物,特征在于所述组合物进一步包含多异氰酸酯。

33. 根据权利要求 1-5 和 17 至 25 任一项的组合物,特征在于所述组合物进一步包含具有至少两个 NCO 基团的聚合物。

34. 根据权利要求 32 的组合物,特征在于基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 5-20wt%。

35. 根据权利要求 32 的组合物,特征在于基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 5-15wt%。

36. 根据权利要求 32 的组合物,特征在于基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 6-10wt%。

37. 根据权利要求 33 的组合物,特征在于基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 5-20wt%。

38. 根据权利要求 33 的组合物,特征在于基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 5-15wt%。

39. 根据权利要求 33 的组合物,特征在于基于整个组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 6-10wt%。

40. 根据权利要求 1 至 39 任一项的组合物的用途,作为多异氰酸酯的非结晶固化剂。

非结晶的双噁唑烷

技术领域

[0001] 本发明涉及用于多异氰酸酯、或者聚氨酯的噁唑烷固化剂领域。

背景技术

[0002] 噁唑烷,特别是双噁唑烷,已知作为聚氨酯用固化剂。通过氨基甲酸酯基团连接的双噁唑烷是特别有用的固化剂,例如公开于 US 5,747,627、US 5,189,176 和 GB 1463944 中的。

[0003] 另一类噁唑烷是通过含碳酸酯基团连接的双噁唑烷。此类双噁唑烷例如公开于 EP 0499188A1 中。

[0004] 另一类噁唑烷是双环噁唑烷,例如公开于 US 5,126,421、W096/08308A1、W099/07762A1 和 GB 1292455 中的。

[0005] 然而,通常来说,聚噁唑烷且尤其是具有氨基甲酸酯基团的聚噁唑烷易于结晶。从这些化合物的储存、输送和施用来看,这是非常不利的。已经有几种解决这个问题方法。溶剂的使用显示出例如损伤机械性能和释放溶剂(VOC:挥发性有机化合物)的缺点。US 5,189,176 提出非结晶双噁唑烷,其具有通过六亚甲基连接在一起的两个氨基甲酸酯基团并具有连接到位于噁唑烷环的氧原子和氮原子之间的碳上的具有 5 至 8 个碳原子的烃取代基。然而,这类非常窄的化合物组在选择合适性能的聚噁唑烷方面非常受限。

[0006] 发明概述

[0007] 因此,本发明要解决的技术问题是提供非结晶聚噁唑烷,其提供聚噁唑烷性质的很宽选择。该问题可以通过根据权利要求 1 的特征的组合物而得以解决。

[0008] 此外,这些聚噁唑烷并非基于溶剂,因此在生态和经济方面是有利的。最重要的优点是,可以将大量的现有结晶聚噁唑烷改性从而产生根据本发明的非结晶聚噁唑烷组合物。这使得可能根据顾客的需求定制固化性能。

[0009] 本发明的另一方面是其它主权权利要求的主题。优选的实施方式是从属权利要求的主题。

[0010] 发明详述

[0011] 第一方面,本发明涉及一种组合物,其包含

[0012] a) 至少一种聚噁唑烷 POU,其具有至少两个氨基甲酸酯基团

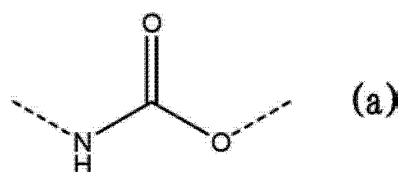
[0013] 和

[0014] b) 至少一种聚噁唑烷 POC,其具有至少一个碳酸酯基团。

[0015] 在本文中所有粗体表示例如 POU、POC、BCO 等等只是用于信息目的并且仅仅用于辅助理解和识别。

[0016] 在本文中术语“氨基甲酸酯基团”应当意指式 (a) 的基团

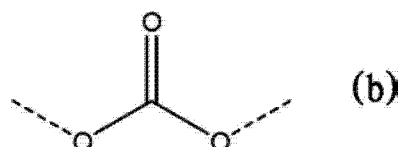
[0017]



[0018] 在本文中虚线表明与其它取代基的结合部位。

[0019] 在本文中术语“碳酸酯基团”应当意指式 (b) 的基团。

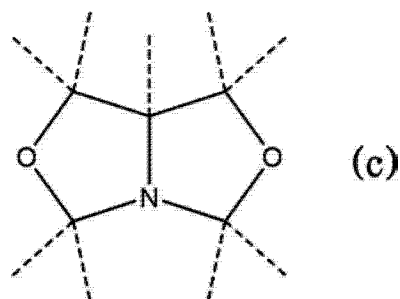
[0020]



[0021] 在本文中术语“室温”应当意指 25°C 的温度。

[0022] 在本文中术语“双环聚噁唑烷”应当意指具有两个稠合在一起的噁唑烷环的化合物, 换言之即包含式 (c) 的结构单元的化合物

[0023]



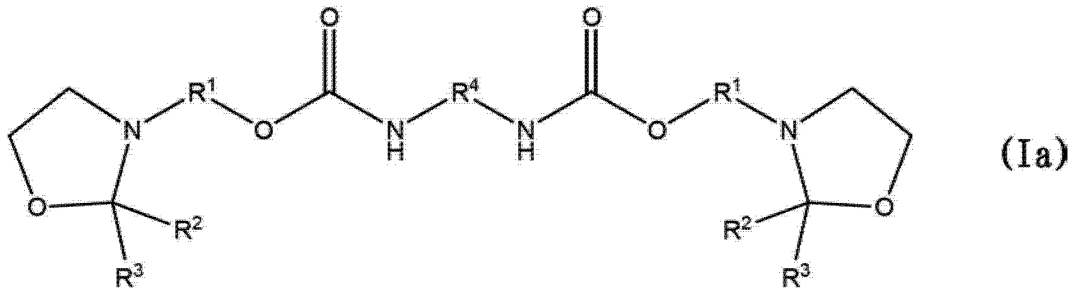
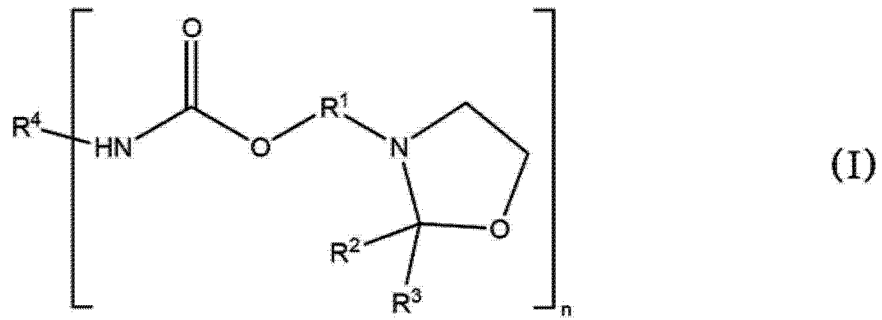
[0024] 在本文中术语“基本上由...组成”应当意指, 除了提到的组分外, 仅仅存在少量的、即典型地低于 5wt%、特别地低于 1wt% 的其它组分。

[0025] 术语“聚氨酯”应当意指任何由多异氰酸酯和多元醇和 / 或多硫醇以及可能的水的加合反应的产物, 无论是否有一些异氰酸酯基团剩余。特别地, 由于异氰酸酯基而可通过水分固化的所谓聚氨酯预聚物也被认为是聚氨酯, 以及还有基本上没有 NCO 基团剩余的完全固化的该聚合物。

[0026] 组合物包含至少一种具有至少两个氨基甲酸酯基团的聚噁唑烷 POU。

[0027] 优选地, 具有至少两个氨基甲酸酯基团的聚噁唑烷 POU 具有根据式 (I)、特别是式 (Ia) 的结构。

[0028]



[0029] 其中

[0030] R¹ 是具有 2 至 5 个碳原子的亚烷基,特别是亚乙基;

[0031] R² 和 R³ 各自是 H、或者具有 1 至 10 个碳原子的直链或者支链的烷基、或者任选地被取代的芳基;

[0032] R⁴ 是分子量为 150-4000g/mol、特别是 160-1000g/mol 的多异氰酸酯在除去 n 个异氰酸酯基之后的 n 价残基;并且

[0033] n=2、3、4、5 或者 6。

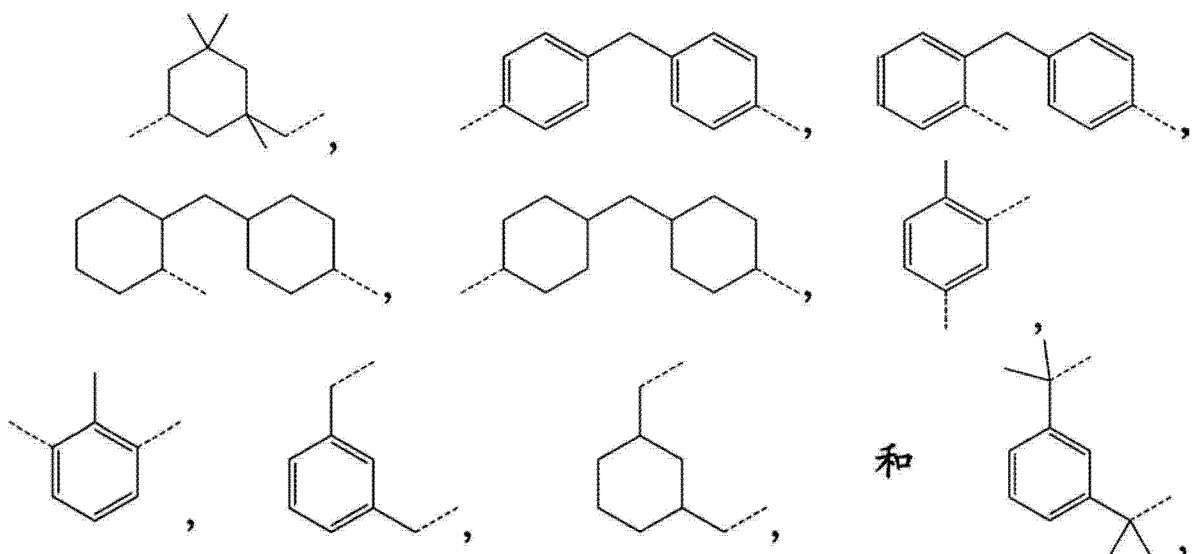
[0034] 优选 n 代表值 2,即聚噁唑烷 POU 优选是双噁唑烷。

[0035] 取代基 R⁴ 优选选自以下:

[0036]



[0037]

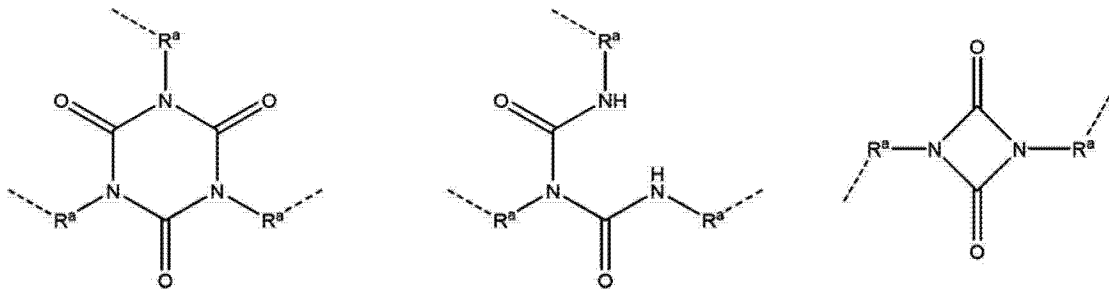


[0038] 或者其相应的二异氰酸酯的异氰脲酸酯或缩二脲或脲二酮。

[0039] 那些源自相应二异氰酸酯的异氰脲酸酯或缩二脲或脲二酮的取代基 R⁴ 特别地具

有下列结构式之一：

[0040]

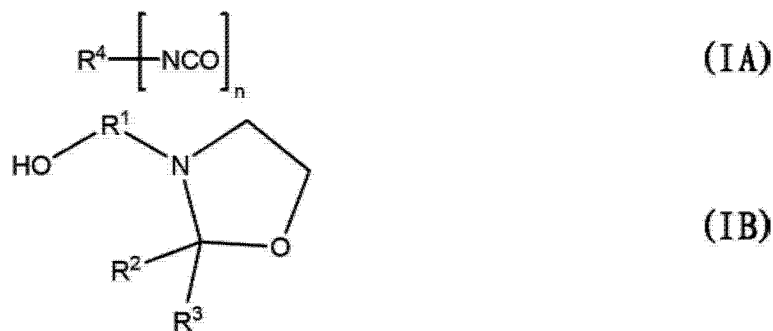


[0041] 在这些式中， R^a 表示除去两个 NCO 基团后相应的二异氰酸酯。

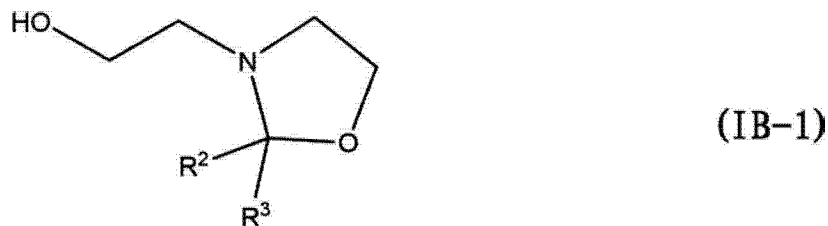
[0042] 更优选的，取代基 R^a 选自在除去了 n 个 NCO 基团后的 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、1- 异氰酸基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸基甲基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯以及其异氰脲酸酯或缩二脲或者脲二酮。

[0043] 具有至少两个氨基甲酸酯基团的聚噁唑烷 POU 优选通过多异氰酸酯、特别是式 (IA) 的多异氰酸酯，与具有带羟基的取代基的噁唑烷、特别是式 (IB)、优选式 (IB-1) 的噁唑烷的反应来制备。

[0044]



[0045]



[0046] 具有带羟基的取代基的噁唑烷优选由 N- 羟烷基乙醇胺、特别是二乙醇胺与相应的酮 R^2COR^3 、或者对应地且优选地相应的醛 $HCOR^3$ 的缩合反应来制备。

[0047] 合适的式 (IA) 的多异氰酸酯特别是 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、赖氨酸二异氰酸酯以及赖氨酸二异氰酸酯、环己烷 1,3- 和 1,4- 二异氰酸酯以及这些异构体的任意需要的混合物，1- 甲基 -2,4- 和 -2,6- 二异氰酸基环己烷以及这些异构体的任何需要的混合物 (HTDI 或者 H_6TDI)、1- 异氰酸根 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸根甲基环己烷 (= 异佛尔酮二异氰酸酯或者 IPDI)、全氢 -2,4'- 和 -4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯 (HMDI 或者 $H_{12}MDI$)、1,4- 二异

氰酸基-2,2,6-三甲基环己烷 (TMCDI)、1,3-和 1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷、间-和对-亚二甲苯基二异氰酸酯 (m-和 p-XDI)、间-和对-四甲基-1,3-和-1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯 (m-和 p-TMXDI)、双(1-异氰酸根-1-甲基乙基)萘、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯 (TDI)、4,4'-、2,4'-和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,3,5,6-四甲基-1,4-二异氰酸根合苯、萘 1,5-二异氰酸酯 (NDI)、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸基联苯 (TODI)、二甲氧基苯胺二异氰酸酯 (DADI)、上述提及的异氰酸酯的低聚物和聚合物,以及上述异氰酸酯的任何要求的混合物。优选的是单体二异氰酸酯,特别是 MDI、TDI、HDI、H₁₂MDI 和 IPDI。

[0048] 还适合作为式 (IA) 的多异氰酸酯的是刚刚提及的多异氰酸酯的异氰脲酸酯或缩二脲或者脲二酮。

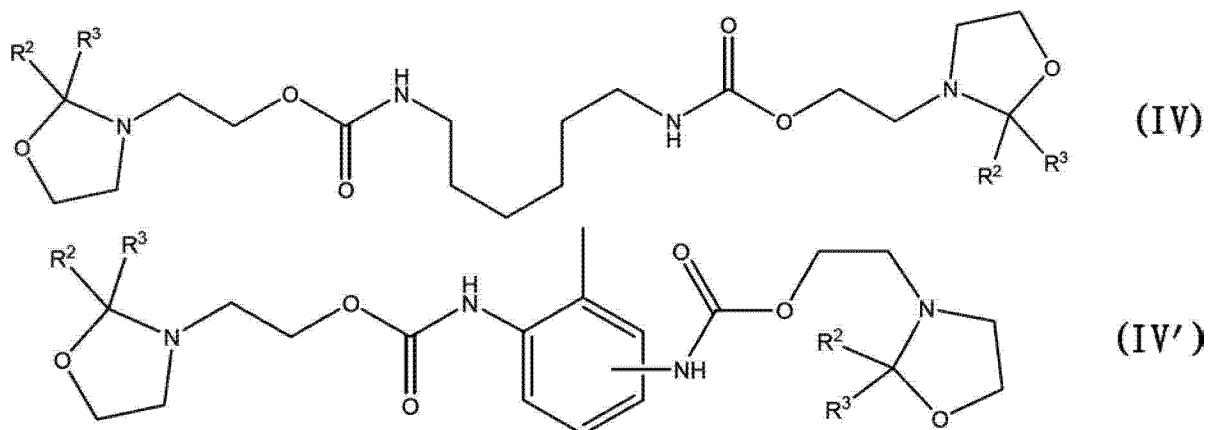
[0049] 还适合作为式 (IA) 的多异氰酸酯的是带有异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物,其是上述多异氰酸酯与多元醇和 / 或多胺的反应产物。

[0050] 特别优选作为式 (IA) 的多异氰酸酯的选自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、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者 IPDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯。

[0051] 更优选的多异氰酸酯是二异氰酸酯,且最优选 HDI 和 TDI。

[0052] 最优选的是聚噁唑烷 PUC,其是式 (IV) 或者 (IV') 的双噁唑烷

[0053]



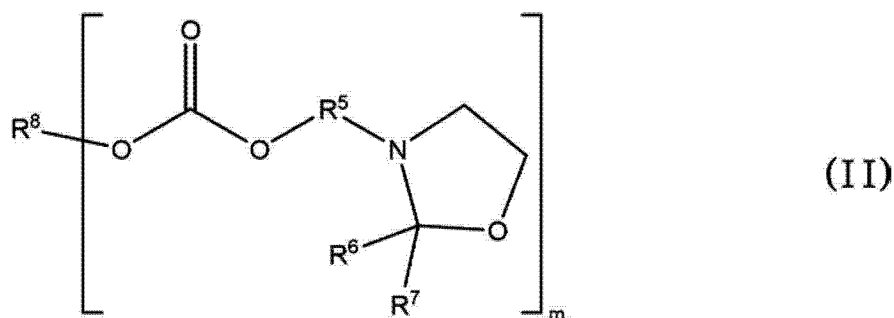
[0054] R² 和 R³ 在上面已经定义。R² 最优选表示 H。

[0055] 以上描述的具有至少两个氨基甲酸酯基团的聚噁唑烷 POU 在室温下一般为液体,在低温储存时易于结晶。一般地,在 4°C 的温度下,在小于 1 周的时间内发生结晶。已知晶种可加速该结晶过程。

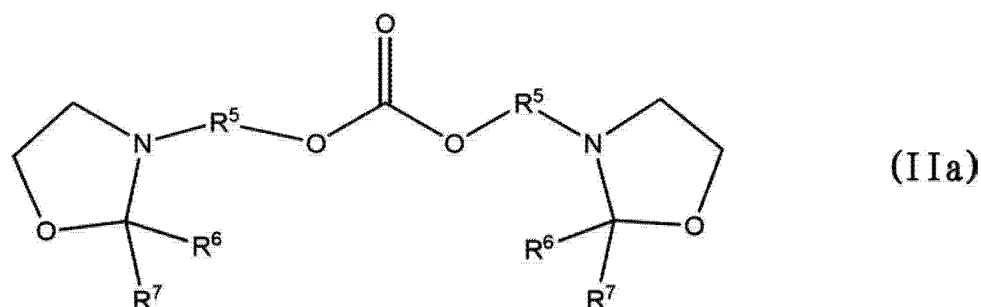
[0056] 所述组合物包含至少一种具有至少一个碳酸酯基的聚噁唑烷 POC。

[0057] 优选地,具有至少一个碳酸酯基团的聚噁唑烷 POC 具有根据式 (II)、特别是式 (IIa) 的结构。

[0058]



[0059]



[0060] 其中

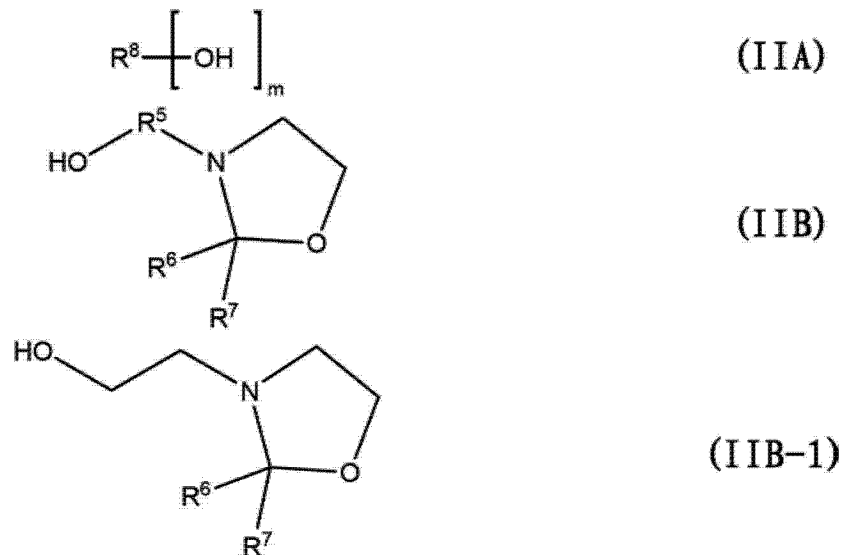
[0061] R^5 是具有 2 至 5 个碳原子的亚烷基,特别是亚乙基;[0062] R^6 和 R^7 各自是 H、具有 1 至 6 个碳原子的直链或者支链烷基、或者任选地被取代的芳基;[0063] $m=1,2,3,4,5$ 或者 6;[0064] R^8 是分子量为 15-1000g/mol 的 m 价残基,特别地带有式 (III) 的取代基

[0065]

[0066] 优选 n 表示数值 2,即聚噁唑烷 POC 优选是双噁唑烷。

[0067] 聚噁唑烷 POC 优选通过有机碳酸酯,可能的多元醇、尤其是式 (IIa) 的多元醇,具有带羟基的取代基的噁唑烷、尤其是式 (IIB)、优选式 (IIB-1) 的噁唑烷的反应而制备。

[0068]



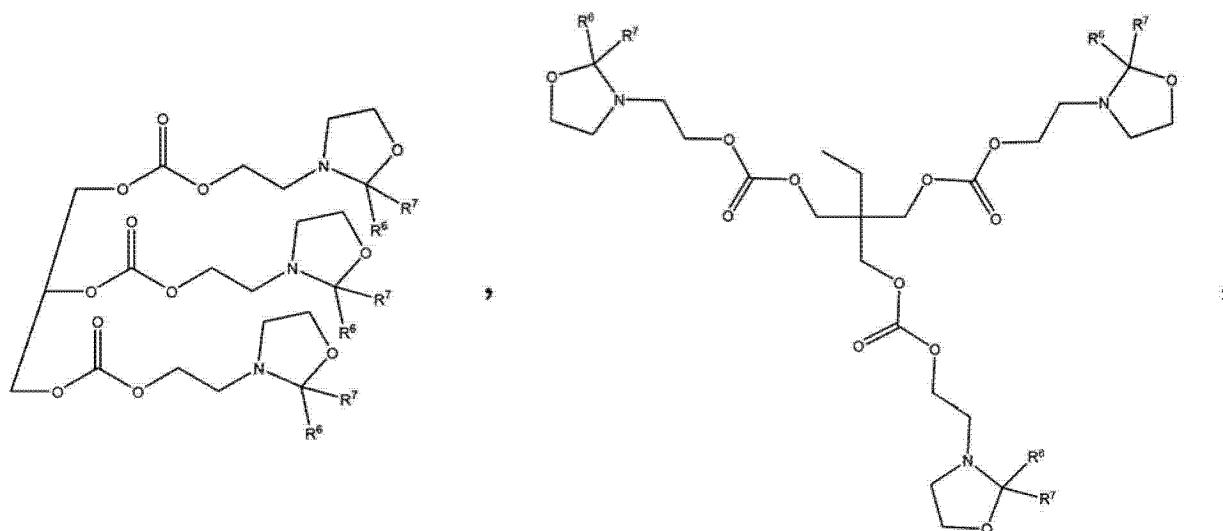
[0069] 该反应的细节及其形成的产物描述于 EP 0 499 188A1 中,其整个公开内容通过参考引入此处。

[0070] 特别适合作为式(IA)的多元醇的是如下多元醇:1,2-乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、新戊二醇、季戊四醇(=2,2-双-(羟基甲基)-1,3-丙二醇)、二季戊四醇(=3-(3-羟基-2,2-双羟基甲基丙氧基)-2,2-双羟基甲基丙烷-1-醇)、甘油(=1,2,3-丙三醇)、三羟甲基丙烷(=2-乙基-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇)、三羟甲基乙烷(=2-(羟基甲基)-2-甲基-1,3-丙二醇)、二(三羟甲基丙烷)(=3-(2,2-双(羟基甲基)丁氧基)-2-乙基-2-羟基甲基丙烷-1-醇)、二(三羟甲基乙烷)(=3-(3-羟基-2-羟基甲基-2-甲基丙氧基)-2-羟基甲基-2-甲基丙烷-1-醇)、双甘油(=双(2,3-二羟基-丙基)醚);环己烷-1,2-二基二甲醇、环己烷-1,3-二基二甲醇、环己烷-1,4-二基二甲醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,3,5-三(2-羟基乙基)-1,3,5-三嗪烷(triazinane)-2,4,6-三酮、2,2',2''-次氨基三乙醇;(聚)乙二醇、(聚)丙二醇以及(聚)丁二醇(=聚(氧-1,4-丁烷二基)- α - ω -羟基)。

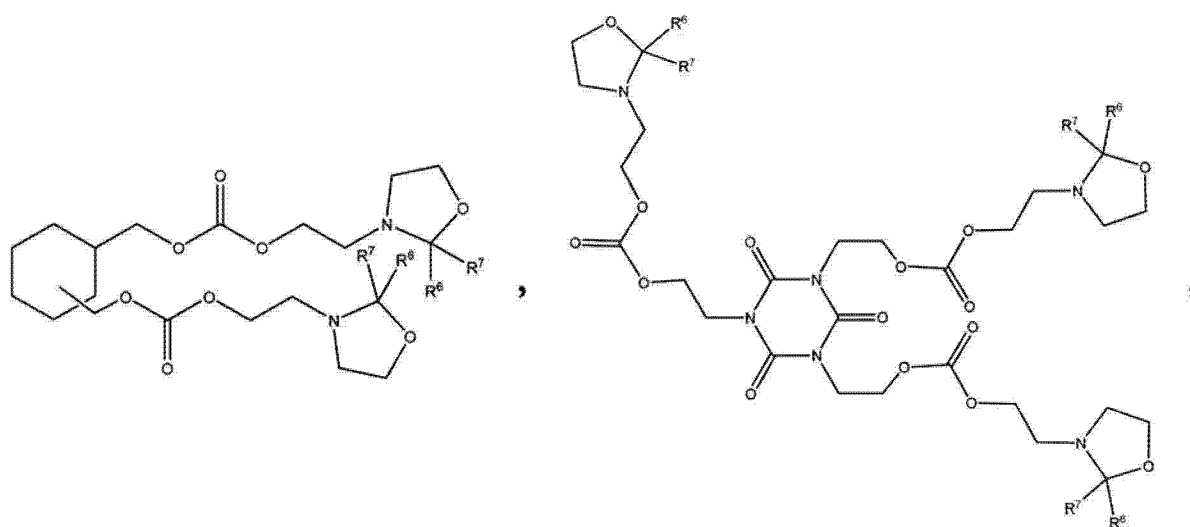
[0071] 具有带羟基的取代基的噁唑烷优选由 N-羟基烷基乙醇胺、特别是二乙醇胺与相应的酮 R^6COR^7 、或者对应地且优选地相应的醛 $HCOR^7$ 的缩合反应来制备。

[0072] 优选的聚噁唑烷 POC 是选自以下的那些:

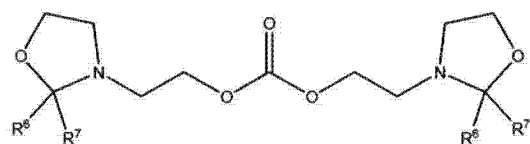
[0073]



[0074]



和



[0075] 其中 R^6 和 R^7 各自是 H、具有 1 至 10 个碳原子的直链或者支链烷基或者任选地被取代的芳基, 优选甲基、乙基或者异丙基。

[0076] 本发明的组合物包含:

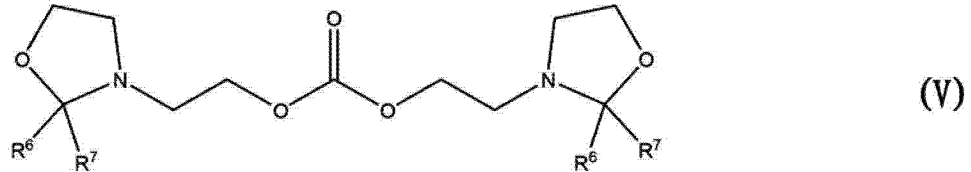
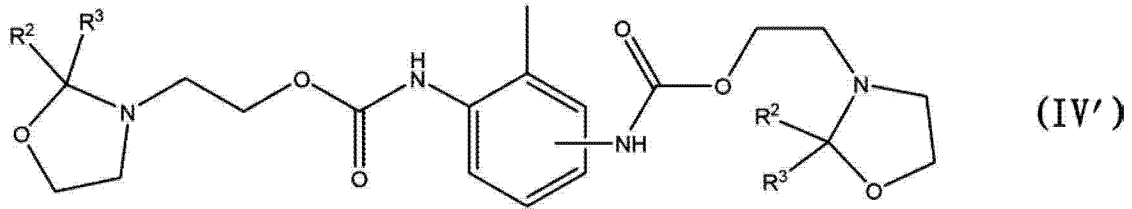
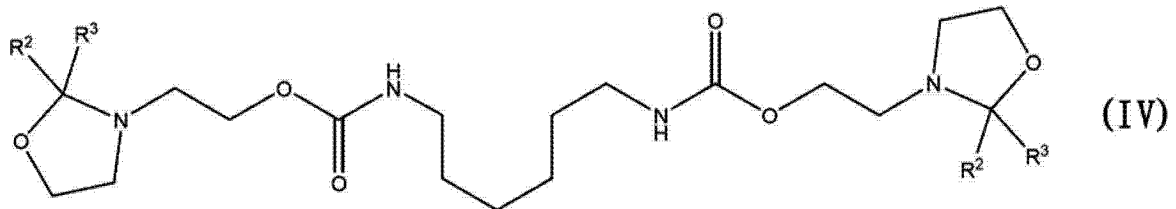
[0077] a) 至少一种聚噁唑烷 POU, 其具有至少两个氨基甲酸酯基团

[0078] 和

[0079] b) 至少一种聚噁唑烷 POC, 其具有至少一个碳酸酯基团。

[0080] 优选地, 该组合物包含聚噁唑烷 PUC 和聚噁唑烷 POC 或者由它们组成, 其中所述聚噁唑烷 PUC 是式 (IV) 或者 (IV') 的双噁唑烷并且聚噁唑烷 POC 是式 (V) 的双噁唑烷。

[0081]

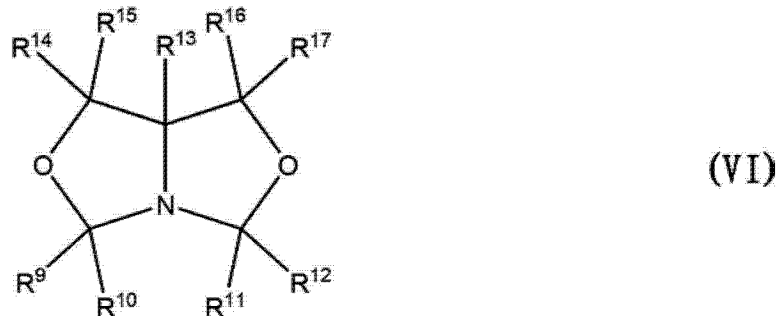


[0082] 其中 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 彼此独立地是 H、具有 1 至 10 个碳原子的直链或者支链烷基，特别是甲基、乙基或者异丙基，优选异丙基。

[0083] 优选地， R^2 和 R^6 是 H。

[0084] 在本发明的一个实施方式中，组合物进一步包含至少一种双环噁唑烷 BCO。优选的双环噁唑烷 BCO 是具有根据式 (VI) 的结构的那些，

[0085]



[0086] 其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自为直链或支链的烷基，优选具有 1 至 8 个碳原子的；或者直链或支链的羟基烷基，优选具有 1 至 8 个碳原子的；或者芳基或环烷基，优选具有 6 至 12 个碳原子的；

[0087] R^{13} 是 H，线性或者支链烷基、优选具有 1 至 8 个碳原子的，或者直链或支链羟基烷基、优选具有 1 至 8 个碳原子的；

[0088] R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 各自为 H，直链或支链烷基、优选具有 1 至 8 个碳原子的，或者直链或支链羟基烷基、优选具有 1 至 8 个碳原子的。

[0089] 优选地， R^9 和 R^{11} 是 H。

[0090] 此类双环噁唑烷 BCO 的制备方法是已知的。在 US 5,126,421 和 WO 96/08308A1 中特别地描述了制备方法的细节以及形成的产物的细节，其整个公开内容通过参考引入此处。

[0091] 特别优选作为双环噁唑烷 BCO 的是化合物 1-氮杂-3,7-二氧-2,8-二异丙基-5-乙基双环[3,3,0]辛烷，其是由 Angus Chemical Company (Buffalo Grove, USA) 以商品名为 **ZOLDINE®** RD-20 购得的并因此具有式 (VI) 的结构，其中 R^9 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和

R¹⁷ 都是 H;R¹⁰ 和 R¹² 是异丙基,且 R¹³ 是乙基。

[0092] 优选地,基于整个组合物的重量计,所有的聚噁唑烷 POC 和所有任选地存在的双环噁唑烷 BCO 以及所有的聚噁唑烷 POU 的总和的量为 80-100wt%、特别地 90-100wt%、优选 95-100wt%。

[0093] 优选所有聚噁唑烷 POC 的总和与所有聚噁唑烷 POU 的总和的重量比为 5 : 95-95 : 5、特别地 10 : 90-45 : 55、优选 25 : 75-35 : 65。

[0094] 在第一个优选的实施方式中,将组合物用作为适合于加入多异氰酸酯或聚氨酯的固化剂。在该实施方式中,优选组合物基本上由、优选仅仅由聚噁唑烷 POC、聚噁唑烷 POU 和任选地双环噁唑烷 BCO 组成。特别地,该组合物不含任何溶剂作为组分。该固化剂组合物在室温下是液体,且与聚噁唑烷 POU 相比具有明显降低的结晶倾向。这些组合物具有显著更好的储存和运输性质,且需要更为低廉的储存设备或施用设备,因此是非常有利的。

[0095] 所述组合物非常优于现有的聚噁唑烷,因为现在可以提供大量的非结晶固化剂,使得可以根据顾客的需求定制固化性能,特别地通过使用也是商业上已知的、当原样用作固化剂时易于结晶的聚噁唑烷 POU 来实现。

[0096] 因此,本发明的另一方面涉及之前描述的组合物作为多异氰酸酯的非结晶固化剂的用途。

[0097] 在另一优选的实施方式中,之前描述的组合物进一步包含多异氰酸酯,特别是具有至少两个 NCO 基团的聚合物。换句话说,组合物的该实施方式对应于根据第一个实施方式的组合物,其已被加入到多异氰酸酯或者聚氨酯组合物中。

[0098] 在该实施方式中,基于全部组合物的重量计,所有聚噁唑烷 POC 和双环噁唑烷 BCO 以及所有聚噁唑烷 POU 的总和的量为 5-20wt%,特别地 5-15wt%,优选 6-10wt%。

[0099] 作为用于该实施方式的另外的多异氰酸酯,可以使用上文对于具有至少两个氨基甲酸酯基团的聚噁唑烷 POU 的制备已经描述过的那些多异氰酸酯。

[0100] 此外,可以使用带有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物作为另外的多异氰酸酯。这些聚氨酯预聚物优选由上述提及的多异氰酸酯和多元醇制备。

[0101] 特别适合于聚氨酯预聚物的制备的多元醇如下:

[0102] - 聚醚多元醇、亦称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、氧杂环丁烷、四氢呋喃或它们的混合物的聚合产物,并且可能的情况下借助具有两个或更多个活性氢原子的引发剂分子,例如水、氨或具有多个 OH 或 NH 基团的化合物进行聚合,其中所述具有多个 OH 或 NH 基团的化合物例如 1,2-乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、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、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,以及提及的化合物的混合物。可以使用具有较低不饱和度(根据 ASTM D-2849-69 测量,并以每克多元醇的毫克当量不饱和度 (meq/g) 给出)的聚氧化亚烷基多元醇,其例如借助双金属氰化物配位催化剂(DMC 催化剂)制备,或者也可以使用具有较高不饱和度的聚氧化亚烷基多元醇,其例如借助阴离子催化剂如 NaOH、KOH、CsOH 或碱金属醇化物来制备。

[0103] 特别合适的是聚氧化亚乙基多元醇和聚氧化亚丙基多元醇,尤其是聚氧化亚乙基二醇、聚氧化亚丙基二醇、聚氧化亚乙基三醇或者聚氧化亚丙基三醇。

[0104] 特别合适的是具有低于 0.02meq/g 不饱和度且分子量在 1000 至 30000g/mol 范围的聚氧化亚烷基二醇或者聚氧化亚烷基三醇,以及分子量在 400 至 8000g/mol 范围的聚氧化亚乙基二醇、聚氧化亚乙基三醇、聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇。在本文中“分子量”或者“摩尔质量”理解为分子量平均值 M_n 。

[0105] 同样特别合适的是所谓的环氧乙烷封端 (“EO-封端”,氧化乙烯-封端)的聚氧化亚丙基多元醇。后者是特别的聚氧化亚丙基聚氧化亚乙基多元醇,其例如通过在完成聚丙氧基化反应后,用环氧乙烷进一步烷氧基化纯的聚氧化亚丙基多元醇、特别是聚氧化亚丙基二醇和三醇而得到,并因而具有伯羟基。在这种情况下,优选聚氧化亚丙基聚氧化亚乙基二醇和聚氧化亚丙基聚氧化亚乙基三醇。

[0106] - 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。

[0107] - 聚酯多元醇 (PolCterpolyol),也称为低聚酯醇,例如由二至三元醇例如 1,2-乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或上述醇的混合物,与有机二羧酸或其酸酐或酯例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸以及六氢邻苯二甲酸或者上述酸的混合物来制备,以及由内酯例如由 ϵ -己内酯得到的聚酯多元醇。

[0108] - 聚碳酸酯多元醇,例如可通过上述用于形成聚酯多元醇的醇与碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯或光气反应得到的那些。

[0109] - 聚丙烯酸酯多元醇和聚甲基丙烯酸酯多元醇。

[0110] - 聚羟基-官能的脂肪和油,例如天然脂肪和油,尤其是蓖麻油;或者多元醇——已知为油脂化学多元醇——其通过天然脂肪和油的化学改性得到,例如通过不饱和油的环氧化以及随后的用羧酸或者醇的开环得到的环氧聚酯 (polCter) 或者环氧聚醚,或者通过不饱和油的加氢甲酰化和氢化得到的多元醇;或者通过降解过程例如醇解或者臭氧分解以及随后的化学键合,例如通过由此得到的降解产物或其衍生物的酯交换或二聚作用而从天然脂肪和油得到的多元醇。合适的天然脂肪和油的降解产物尤其是脂肪酸和脂肪醇,以及脂肪酸酯,尤其是甲基酯 (FAME),其可以例如通过对羟基脂肪酸酯类的加氢甲酰化和氢化而衍生化。

[0111] - 聚烃多元醇,也称为低聚碳氢化合物醇 (oligohydrocarbonols),例如如由 Kraton Polymers 生产的聚羟基-官能的乙烯-丙烯、乙烯-丁烯或乙烯-丙烯-二烯共聚物,或者聚-羟基-官能的二烯例如 1,3-丁二烯或二烯混合物和乙烯基单体例如苯乙烯、丙烯腈或异丁烯的共聚物,或者聚-羟基-官能的聚丁二烯多元醇,例如通过 1,3-丁二烯和烯丙醇共聚制备的那些并且其也可以被氢化。

[0112] - 聚羟基-官能的丙烯腈/丁二烯共聚物,例如可以由环氧化物或者氨基醇与羧基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物 (从 Noveon 可商购的名称 **Hypro**[®] CTBN (以前 **Hycar**[®] CTBN)) 制备的那些。

[0113] 这些提及的多元醇优选具有 250-30000g/mol、尤其是 1000-30000g/mol 的平均分子量,且优选具有 1.6-3 的平均 OH 官能度。

[0114] 特别合适的多元醇是聚酯多元醇和聚醚多元醇,尤其是聚氧化亚乙基多元醇、聚氧化亚丙基多元醇和聚氧化亚丙基聚氧化亚乙基多元醇,优选聚氧化亚乙基二醇、聚氧化

亚丙基二醇、聚氧化亚乙基三醇、聚氧化亚丙基三醇、聚氧化亚丙基聚氧化亚乙基二醇和聚氧化亚丙基聚氧化亚乙基三醇。

[0115] 在聚氨酯预聚物的制备中,除了这些提及的多元醇外,可以另外使用少量的低分子量的二或多元醇,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、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇,糖醇如木糖醇、山梨糖醇或甘露糖醇,糖如蔗糖,其它更高级多元醇,上述二和多元醇的低分子量烷氧基化产物,以及上述醇的混合物。

[0116] 这些组合物可以进一步包括其它成分,如填料、粘合促进剂、稳定剂、触变剂、固化催化剂和其它聚氨酯组合物领域技术人员已知的添加剂。

[0117] 填料影响未固化组合物的流变性质,也影响固化的组合物的机械性能和表面性质。合适的填料是无机和有机的填料,例如天然、碾磨或者沉淀的碳酸钙,其任选地涂有脂肪酸特别是硬脂酸脂、硫酸钡 (BaSO_4 , 亦称为重晶石 (barite 或者 heavy spar)), 煅烧高岭土,石英粉,氧化铝,氢氧化铝,硅石、尤其是来自热解过程的高分散性硅石,炭黑、特别是工业上生产炭黑,PVC 粉末或中空球。优选的填料是硫酸钡以及碳酸钙、炭黑和阻燃性填料如氢氧化物或水合物,特别是铝的氢氧化物或水合物,优选氢氧化铝。

[0118] 这些组合物固化非常快速且具有特别是可通过选择聚噁唑烷 PUC 和聚噁唑烷 POC 的结构而容易地改变固化行为的优点。

[0119] 组合物可以用于很宽的应用范围,尤其是作为涂层、粘合剂、密封剂,作为用于地面覆盖 (flooring) 或者用于模塑的组合物。

[0120] 这些组合物特别适合用于修复、土木工程和货物的工业制造领域,特别是在车辆例如汽车的制造的领域。

实施例

[0121] 以下实施例用于解释上面描述的发明。

[0122] 2-(2-异丙基噁唑烷-3-基)乙醇 (i-Pr-OE) 的合成

[0123] 将 1495.07g (14.2 摩尔) 二乙醇胺和 400g 的轻质石油脑溶剂加入 5 升的装备有搅拌器和回流冷凝器的反应烧瓶中。使用加热套将混合物加热至 40°C 并在 1 小时期间缓慢加入 1104.9g (15.3 摩尔) 的异丁醛,同时将反应温度维持低于 60°C。一旦已经加入所有的异丁醛,将 Dean 和 Stark 装置加到反应容器并将混合物加热至 85°C。将反应维持在 80-85°C 直到蒸馏掉 254.3g 水。然后将反应温度升至 125°C,并在减压 (近似 0.8bar) 下蒸馏出溶剂和过量的异丁醛。

[0124] 分离出黄色油状产物 2-(2-异丙基噁唑烷-3-基)乙醇 (i-Pr-OE), 纯度为 97.1% (通过 GC 确定)。

[0125] 聚噁唑烷 POU-1 的合成

[0126] 将 994.6g (6.3 摩尔) 的 2-(2-异丙基噁唑烷-3-基)乙醇 (i-Pr-OE) 和 0.12g DBTDL 催化剂加入到 1 升反应容器中。在 2 个小时期间将 335.5g (1.9 摩尔) 甲苯二异氰酸酯 (Desmophen T80) (2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯的 80 : 20 的混合物) 逐滴加入。使用温和加热将反应混合物保持在 90-100°C 下 1.5-2 小时。通过 IR 分析和在 2275cm^{-1} 的 NCO

峰消失来确定反应结束。分离出最终双噁唑烷产物 POU-1, 其是粘性浅黄色液体, 在 20°C 下通过 Brookfield 测定的粘度为 21.4Pa · s(214P)。

[0127] 聚噁唑烷 POC-1 的合成

[0128] 将 1081.98g(6.8 摩尔) 的 2-(2-异丙基噁唑烷-3-基)乙醇 (i-Pr-OE)、912.9g(10.1 摩尔) 碳酸二甲酯和 5.12g 的叔丁醇钾加入到 2 升装备有回流冷凝管的反应烧瓶中并加热至 80°C。在氮气下在 80-100°C 进行 6 小时的酯交换, 之后将该批料设置为回流并在 80-130°C 下除去甲醇。收集甲醇 112.3g。收集的多余质量归因于过量的碳酸二甲酯。分离出最终的作为自由流动黄色液体的双噁唑烷 POC-1, 其粘度为 48.2mPa · s(48.2cP) (使用的方法见上:POU-1 的合成), 纯度为 77%(通过 GC 确定)。

[0129] 聚噁唑烷 POU-2 的合成

[0130] 将 668.8g(4.2 摩尔) 的 2-(2-异丙基噁唑烷-3-基)乙醇 (i-Pr-OE) 和 0.08g DBTDL 催化剂加入到 1 升反应容器中。在 1.5 小时期间将 331.1g(2.0 摩尔) 六亚甲基 1,6-二异氰酸酯 (HDI) 逐滴加入, 同时维持反应温度低于 100°C。然后使用温和加热将反应混合物保持在 90-100°C 下 2 小时。通过 IR 分析和在 2275cm⁻¹ 的 NCO 峰消失来确定反应结束。分离出最终双噁唑烷产物 POU-2, 其是粘性黄色液体, 粘度为 15.4Pa · s(154P) (使用的方法见上:POU-1 的合成)。

[0131] 储存稳定性试验

[0132] 分别测试聚噁唑烷或者混合物 (在氮气下, 在 60°C 下, 通过将两种噁唑烷以表 1 中所示的混合比率在混合容器中混合 30 分钟而制备) 的储存稳定性, 或者它们的结晶倾向。

[0133] 为此, 将对比例 (Ref. 1、Ref. 2 和 Ref. 3) 以及实施例 (1、2、3 和 4) 各自在 4°C 和 -12.5°C 下于密封容器中储存。定期检查样品, 以确定它们是否已经结晶。表 1 中标示了: 如果样品已经结晶 (“C”), 或者未结晶 (“NC”), 或者部分结晶 (“PC”)。

[0134] 在进一步的系列实验中, 最初向每个不同的样品中加入少许晶体 POU-2 作为晶种, 并类似地检查结晶行为。

[0135] 表 1. 组成和储存稳定性

[0136]

	Ref. 1	Ref. 2	1	2	3	4	5
POU-1 [wt%]	100		90	80	75	65	
POU2 [wt%]		100					80
POC-1 [wt%]			10	20	25	35	20
储存稳定性							
未加种							
在 4°C 下 1 天	C	C	NC	NC	NC	NC	NC
在 4°C 下 1 周	C	C	NC	NC	NC	NC	NC

在 4°C 下 2 周	C	C	NC	NC	NC	NC	NC
在 4°C 下 1 个月	C	C	NC	NC	NC	NC	PC
在 4°C 下 6 个月	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 4°C 下 12 个月	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 1 天	C	C	NC	NC	NC	NC	NC
在 -12.5°C 下 1 周	C	C	NC	NC	NC	NC	PC
在 -12.5°C 下 2 周	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 1 个月	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 6 个月	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 12 个月	C	C	NC	NC	NC	NC	C
加种							
在 4°C 下 1 天, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	NC
在 4°C 下 1 周, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	PC
在 4°C 下 2 周, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 4°C 下 1 个月, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 4°C 下 6 个月, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 4°C 下 12 个月, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 1 天, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	NC
在 -12.5°C 下 1 周, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 2 周, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 1 个月, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 6 个月, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C
在 -12.5°C 下 12 个月, 加种	C	C	NC	NC	NC	NC	C

[0137] 表 1 的结果显示出, 与仅仅具有至少两个氨基甲酸酯基团的聚噁唑烷 (Ref. 1 和 Ref. 2) 相比, 实施例 1、2 和 3 具有好得多的储存稳定性。