(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/46293 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08G 69/20, 69/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12053

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. November 2000 (30.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 61 819.4 21. Dezember 1999 (21.12.1999) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EMS-CHEMIE AG** [CH/CH]; Reichenauerstrasse, CH-7013 Domat (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHMID, Eduard** [CH/CH]; Valbeuna, CH-7402 Bonaduz (CH). **LAUDONIA, Ivano** [IT/CH]; Neudorfstrasse 60, CH-7430 Thusis (CH).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**; Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *Mit internationalem Recherchenbericht.*
— *Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/46293 A1

(54) **Title:** LIQUID INITIATOR FOR CARRYING OUT ANIONIC LACTAM POLYMERIZATION IN AN ACCELERATED MANNER, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE

(54) **Bezeichnung:** FLÜSSIGINITIATOR ZUR BESCHLEUNIGTEN DURCHFÜHRUNG DER ANIONISCHEN LACTAMPOLYMERISATION, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a liquid initiator for carrying out anionic lactam polymerization. The liquid initiator contains a conversion product of isocyanate (I) with a protic compound (P) and a base (B) in an aprotic solvation agent (S).

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf einen Flüssiginitiator für die Durchführung der anionischen Lactampolymerisation. Der Flüssiginitiator enthält ein Umsetzungsprodukt von Isocyanat (I) mit einer protischen Verbindung (P) und einer Base (B) in einem aprotischen Solvatisierungsmittel (S).

Flüssiginitiator zur beschleunigten Durchführung der anionischen Lactampolymerisation, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft einen neuartigen Flüssiginitiator für die beschleunigte Durchführung der Polymerisation von Lactam, dessen Herstellung, seine Verwendung sowie die daraus hergestellten Gebrauchsgegenstände.

Flüssigkatalysatoren für die Polymerisation von Lactam sind seit längerem bekannt. Sie beinhalten Zusätze zu Natriumcaprolactamat, die bewirken, daß es bei Raumtemperatur flüssig ist. Diese Katalysatoren beschleunigen die Polymerisation nicht ausreichend und müssen in relativ hoher Konzentration angewendet werden. Beispiele sind DE 2 230 732 C3 sowie EP 0 438 762 B1. Mit DE 16 602 683 und DE 19 602 684 sind erstmals Flüssigkatalysatoren beschrieben, die zusätzlich eine beschleunigende Wirkung auf die Polymerisation ausüben. Sie bestehen insbesondere aus N-

substituierten, cyclischen Harnstoffen bzw. N-substituierten Säureamiden, einem Acylierungsmittel für Lactam und käuflichem Natriumcaprolactamat, gelöst in Lactam-6. Nachteil ist, daß sie in relativ hoher Konzentration angewendet werden müssen, was die Polymereigenschaften beeinflussen kann, indem z.B. der Modul herabgesetzt wird, ein Ausschwitzen der Solvatisierungskomponenten erfolgen kann sowie auch die Haftung zu als Option verwendeten Füllstoffen beeinträchtigt werden kann.

Mit DE 197 15 679 A1 ist eine Synthese von Flüssigkatalysator aufgezeigt, die viele dieser Nachteile eliminiert. So wird direkt im Solvatisierungsmittel lactamfreies Natriumcaprolactamat hergestellt und mit bevorzugt Carbodiimid umgesetzt. Zur Durchführung der Lactampolymerisation genügt bereits ein Gewichtsanteil von ca. 1 % solcher Katalysatoren.

Aus der DE 196 03 305 C2 ist weiterhin ein flüssiges Mehrkomponentensystem für die Durchführung der anionischen Lactampolymerisation bekannt bei dem ein Solvatisierungsmittel, ein Katalysator und ein Aktivator zusammen als Mehrkomponentensystem eingesetzt wird. Bei diesem Mehrkomponentensystem werden somit die einzelnen Komponenten in solvatisierter Form als Flüssigkatalysator eingesetzt. Nachteilig ist hierbei u.a. die begrenzte Lagerfähigkeit.

In den bisher offenbarten Verfahren zur Polymerisation von Lactam mit Hilfe von Flüssigkatalysator mit beschleunigender Wirkung sind hauptsächlich Natriumcaprolactamat, das Lactam acylierende Verbindungen sowie Solvatisierungsmittel die verwendeten Ausgangsstoffe.

Für viele Anwendungen sind jedoch Flüssigkatalysatoren bzw. andere Systeme erwünscht, die nur aus einer Komponente bestehen und die kein Natriumcaprolactamat enthalten und damit in noch geringerer Konzentration angewendet werden können. Ziel ist es weiterhin, natriumcaprolactamatfreie Flüssigsysteme bereit zu stellen, die die Startphase der Polymerisation gezielt zu steuern vermögen.

Ferner sind lagerstabile Flüssigsysteme von hohem Interesse, welche Bausteine mitenthalten die das Verarbeitungsverhalten sowie die Endprodukteigenschaften positiv beeinflussen, wie z.B. das Entformen der Fertigteile erleichtern oder auch die Oxidations-, Hitze- und Bewitterungsstabilität verbessern.

Die Aufgabe wird in bezug auf das Flüssigsystem durch die Merkmale des Patentanspruches 1 in bezug auf das Herstellungsverfahren durch die Merkmale des Patentanspruches 20 gelöst. Das Polymergranulat ist durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 26 definiert. Die Verwendung der FI ist in Anspruch 31 angegeben. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

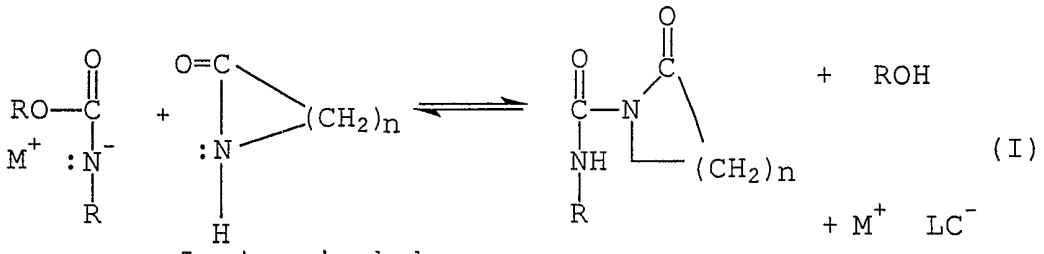
Die Erfindung betrifft somit einen Flüssiginitiator, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung.

Der erfindungsgemäße Initiator ersetzt somit die aus dem Stand der Technik bisher bekannten Mehrkomponentensysteme. Der Initiator enthält dabei inhärent die notwendigen Strukturelemente, um bei Kontakt zu Lactam sowohl den Katalysator als auch den Aktivator zu bilden.

Kennzeichen des erfindungsgemäßen Initiators ist, daß das für die anionische Polymerisation von Lactam not-

wendige Metall-Lactamat noch nicht vorliegt sondern in einer Vorausreaktion erst gebildet wird.

Am Beispiel von mit Alkohol umgesetzten Isocyanat, das über Einwirkung einer starken Base deprotoniert ist, läßt sich dieser Reaktionsschritt, welcher der Lactampolymerisation vorgeschaltet ist, wie folgt darstellen (Reaktion I):



(I)

wobei HOR den gebildeten Alkohol und M^+ LC^-, Metall-lactamat bedeuten.

Im, beim Start der Polymerisation, vorliegenden, hohen Lactamüberschuß wird also die protische Verbindung P durch Lactam ersetzt, wodurch die für die beschleunigte Lactampolymerisation notwendige acylierte Lactamstruktur entsteht und der stark basische Stickstoff gleichzeitig Lactamat bildet, wodurch der eigentliche Katalysator entsteht und die Polymerisation ausgelöst wird.

Ist die protische Verbindung P niedermolekularer Alkohol z.B. Methanol, so erfolgt die Substitution rasch, und der flüchtige Alkohol kann leicht aus der Reaktionsmischung entweichen. Auch genügt für solche Systeme eine sehr niedere Anwendungskonzentration, was sie außerordentlich wirtschaftlich in ihrer Anwendung macht. Da das verwendete Isocyanat im Flüssi-

ginitiator bereits zur Salzform umgesetzt ist, sind die Flüchtigkeit und stark toxische Wirkung des Isocyanats eliminiert, was die Anwendungssicherheit solcher Katalysatoren deutlich erhöht.

Ist P höhermolekular bzw. besitzt es eine sterische Hinderung, kann sich die Substitutionsreaktion verlangsamen und die Polymerisation von Lactam setzt erst mit einer Zeitverzögerung ein. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn der Polymerisation eine spezielle Verfahrensstufe vorgelagert ist, wie z.B. die Imprägnation von Endlosfasergebilden wie z.B. Schichten aus Kohlefasergeweben, welche die Verstärkungsstrukturen von thermoplastischen Matrixcomposites bilden und zu deren wirtschaftlicher Herstellung eine tiefviskose Schmelze für die Imprägnation verfahrensentscheidend ist. Wegen der gezielten Bildung von aktiviertem Lactam und Natriumlactamat erst in der Polymerisationsvorstufe gemäß Reaktion I) eignet sich der erfindungsgemäße Initiator speziell gut für die Bildung von Polylactam als Matrix für Verbundwerkstoffe oder auch hochgefüllter Produkte.

Wählt man als protische Verbindung P direkt ein Molekül, das im Fertigprodukt Zusatzaufgaben erfüllt, wie z.B. die Stabilisierung gegen Hitze- und Bewitterungsschädigung oder ergänzend das Entformungsverhalten des Fertigteils verbessert, so kann es z.B. zufolge sterischer Hinderung oder ungenügender Basizität zur hinreichenden Deprotonierung von Lactam, zu Verzögerungen im Polymerisationsverlauf kommen. In solchen Fällen eignen sich Kombinationen von protischen Verbindungen. Dabei übernimmt z.B. ein Anteil die beabsichtigte Zusatzaufgabe und ein Anteil stellt eine hinreichend rasche Polymerisation sicher. In

diesen Fällen verbleibt vorteilhafterweise ein definierter Anteil aus P niederer Alkohol oder auch Säureamid, wie z. B. Lactam-6, Lactam-4 oder Lactam-12.

Während in der Startphase der Polymerisation das Substitutionsgleichgewicht gemäß Reaktion I) den Polymerisationsverlauf steuert, ist in deren späterem Verlauf auch der Basizitätsunterschied zwischen Lactamat und deprotonierter Verbindung maßgebend mitbestimmend für den Reaktionsverlauf.

Um insbesondere in der Endphase der Polymerisation ohne wesentliche Polymerisationsverzögerung auszukommen, wählt man bevorzugt Carbonsäureamide als protische Verbindung, da ihr substituierbares H-Atom im wesentlichen dieselbe Acidität wie Lactam als cyclisches Carbonsäureamid besitzt. Carbonsäureamide, die bei höherem Molekulargewicht verzögert durch Lactam ersetzt werden, können danach als Zusatzaufgabe insbesondere das Entformungsverhalten des Fertigteils verbessern und Stabilität gegen Bewitterung und Hitzeabbau bewirken.

Aus stofflicher Sicht eignen sich als Solvatisierungsmittel S besonders aliphatische cycloaliphatische und aromatische organische Verbindungen mit solvatisierend wirkenden Strukturelementen, die keine aziden H-Atome besitzen. Solvatisierende Strukturelemente im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Heteroatome und Heterogruppen der Art:

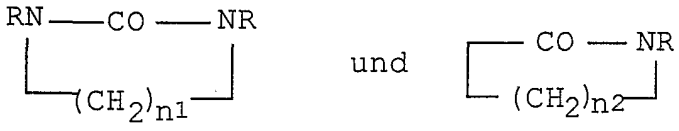
-O-, -CO-, -O-CO-O-, $-SO_2-$, -CO-NR-, -CO-O-, -NR-CO-O-, -NO-, -CN-, -RN-CO-NR-, -NR-, $-P(OR)_3-$, $-PO(OR)_3-$ sowie Phenoläther.

Die Striche an den Strukturelementen bedeuten dabei die chemischen Bindungen der Strukturelemente in der organischen Verbindung, welche das Solvatisierungsmittel darstellt und ein Solvatisierungsmittelmolekül mehrere solvatisierende Strukturelemente enthalten kann.

Das Solvatisierungsmittel kann auch ein Gemisch mehrerer Solvatisierungskomponenten sein.

Geeignete Solvatisierungskomponenten sind insbesondere N-alkylierte, cyclische Carbonsäureamide wie N-alkyliertes Lactam-4, -5 und -6 beispielsweise N-Methyl-, N-Hexyl-, N-Cyclohexyl und N-octylpyrrolidon sowie N-Octyl und N-Methylcaprolactam und vollständig N-alkylierte, insbesondere cyclische Harnstoffderivate, wobei der Alkylrest, R, 1-12 C-Atome enthalten kann.

Diese Produkte entsprechen den Formeln



wobei n_1 2 und 3 sowie n_2 3-5 ist und R ein Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, der auch Heterogruppen und Heteroatome wie -O- enthalten kann, ist.

Geeignete, nicht cyclische Harnstoffderivate und Säureamide sind z.B. Tetraalkylharnstoff, wie z.B. Tetrabutylharnstoff, Diäthylacetamid und Dibutylformamid.

Weitere Solvatisierungsmittel sind z.B. das cyclische Propylencarbonat, verätherte Polyole, z.B. der Grundstruktur $H_3C-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ mit einem Molekulargewicht bis ca. 1500, veresterte Polyglykole wie z.B. Di- und Triäthylenglykoldiacetat, flüssige Phthalsäureester und cyclische Äther wie z.B. Dioxan. Oft werden auch Mischungen der beschriebenen Solvatisierungsmittel verwendet.

Das Solvatisierungsmittel, S, muß in der Lage sein mit Hilfe seiner solvatisierenden Strukturelemente das deprotonierte Umsetzungsprodukt von Isocyanat mit P und dabei insbesondere das Kation so zu solvatisieren, daß ein bei Raumtemperatur flüssiges, lagerstabiles Produkt entsteht. Ferner ist es genügend stabil um als Reaktionsmedium zu dienen. Es muß bei der Auslösung der Polymerisation von Lactam, je nach gewählter Verfahrensvariante, genügend hoch sieden um keine Blasenbildung der Schmelze zu bewirken oder auch z.B. bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise, z.B. in einem Doppelwellenextruder, zufolge genügender Flüchtigkeit teilweise oder vollständig entfernt werden können. Damit eignen sich je nach vorgesehenem Anwendungsverfahren sowohl hoch-, als auch tiefersiedende Komponenten S.

Will man z.B. in einem diskontinuierlichen Prozeß Verstärkungsfasergebilde mit frisch aktivierter Lactamschmelze blasenfrei imprägnieren, so sind Solvatisierungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 200 °C vorteilhaft; will man im Extruder Lactam kontinuierlich zum Polylactam umsetzen, so ist ein tiefsiedendes Solvatisierungsmittel mit Siedepunkt z.B. unter 180 °C insbesondere dann vorteilhaft, wenn eine weichmachende Wirkung unerwünscht ist.

In vielen Fällen ist es speziell vorteilhaft, die Solvatisierungskomponente durch Verbindungen mit spezieller Wirkung zu erweitern. Diese können z.B. mithelfen das Polylactam nach erfolgter Polymerisation gegen die Einwirkung von Licht, Hitze und Oxidation zu schützen.

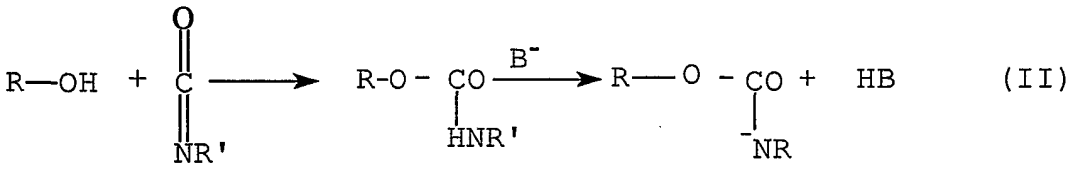
Auch Komponenten in geringen Anteilen die eine nukleierende oder entformende Wirkung im Polylactam ausüben sind oft erwünscht, ebenso Zusätze mit weichmachender Wirkung, wie z.B. o-Phthalsäureester, vollständig veresterte Polyole z.B. von Äthylenglykol oder Glycerin mit Essigsäure.

Weitere, oft hilfreiche Zusätze betreffen z.B. optische Aufheller und sogenannte Tracer. Die notwendige Einsatzmenge ist dabei überprüft und Stand der Technik und kann den technischen Datenblättern zu solchen Produkten entnommen werden.

Die protische Verbindung P, und die Base, B sind gemeinsam zu betrachten, wird doch im Falle der vorliegenden Erfindung P bevorzugt in der stark basischen, deprotonierten Form eingesetzt.

Man kann damit z.B. so vorgehen, daß man das Isocyanat mit P, z.B. einem Alkohol, umsetzt und das nun auf den Stickstoff übertragene H anschließend über Reaktion mit einer starken Base, wie z.B. Methylat, entfernt.

Dies läßt sich entsprechend Reaktionsfolge II darstellen.



(II)

wobei die Umsetzung im gewählten Solvatiserungsmittel erfolgt und die protonierte Base (Beispiel Methanol) z.B. über Vakuumeinwirkung entfernt wird.

Alternativ wird P zunächst über Reaktion mit einer starken Base in die ebenfalls basische, anionische Form überführt und anschließend als Anion mit dem Isocyanat umgesetzt.

Geeignete protonische Verbindungen, mit hinreichend azidem H sind z.B. Alkohle ab C-Zahl 1 aufwärts bis 5. Geeignete Vertreter sind z.B. Methanol, Äthanol, Propanol, speziell geeignete P sind ferner Carbonsäureamide. Abhängig von ihrem strukturellen Aufbau können sie die Startphase der Polymerisation wesentlich beeinflussen und Zusatzaufgaben im Fertigteil übernehmen, wie z.B. das Entformungsverhalten verbessern. Bausteine für Carbonsäureamide sind Monomere mit 1-20 C-Atomen z.B. Mono und Diamine wie Hexylamin, Cylcohexylamin, Isotridecyclamin, Diaminohexan und äthergruppenhaltige Mono- und Diamine sowie Mono- und Dicarbonsäuren wie Essigsäure, 2-Ethylhexansäure, Pelargonsäure und Adipinsäure. Um niedermolekulare Carbonsäureamide bereitzustellen wird dabei z.B. ein Monoamin mit einer Monocarbonsäure oder ein Diamin mit 2 Moleinheiten Monocarbonsäure oder auch eine Dicarbonsäure mit 2 Moleinheiten Monoamin umgesetzt.

Ferner eignen sich spezielle, meist sterisch gehinderte Amine, die z.B. direkt auch Amidgruppen mitenthalten können und die das Polylactam gegen Hitze- und

Lichteinwirkung zu stabilisieren vermögen, wie.z.B. die Handelsprodukte Nylostab S-EED® von Clariant sowie Tinuvin 770® von Ciba SC, sowie ergänzend die OH-Gruppen enthaltenden Stabilisatoren Chimassorb 81® und Tinuvin 571® ebenfalls von Ciba SC. Die chemischen Strukturen dieser Verbindungen sind in der Abb. 1 bis 4 dargestellt. Der Stabilisator Nylostab und Tinuvin 770 (Abb. 1) werden auch als "hindered amine light stabilizer" (HALS) bezeichnet.

Dies sind nur beispielhaft aufgeführte Stabilisatoren, denn sterisch gehinderte Amine und Hydroxygruppen, insbesondere phenolisches OH mitenthaltende Stabilisatoren sind wesentliche Verbindungsklassen, die als Hitze- und Lichtstabilisatoren für Polyamide dienen. Weitere, geeignete Anlagerungsverbindungen, P, sind z.B. Butanonoxim, Malonsäureester wie etwa Diethylmalonat, Azoverbindungen wie 1.2.4-Triazol und 3.5-Dimethylpyrazol. Soche Verbindungen sollten nur einen Anteil von P ausmachen und nur in Kombination mit Methylat eingesetzt werden.

Die Base B für die Deprotonierung z.B. gemäß Reaktion 2 muß eine für den Reaktionsablauf genügende Basizität aufweisen und bevorzugt nach der Deprotonierung des protischen Mittels unter Wärme- und Vakuumeinwirung kontinuierlich abgezogen werden können. Alternativ kann sie, wie z.B. das Methylat, direkt als P wirken und an das Isocyanat I anlagern.

Bevorzugt eingesetzte Basen haben ein Alkali-, Erdalkali- oder Tetraalkylammonium Kation und ein Alkoholat, Amid, Hydrid oder Alkylat als Anion. Ist das Anion z.B. Alkoholat, kann es direkt die Anlagerungsverbindung bilden.

Beispiele sind Alkali- und Erdalkalimetalkoholate, besonders Methylate und Ethylate, wie z.B. Natriummethylat und -ethylat oder Alkoholate von Lithium, Kalium und Magnesium oder auch Tetralkylammoniumalkoholat, Metallhydride, wie z.B. Natriumhydrid, Metallalkyle wie z.B. Butyllithium, Amide, wie z.B. Natriumamid, oder auch Alkali- und Erdalkalimetalle, die z.B. mittels Eisen(II)-Ionen aktiviert sein können.

Wird als Base ein niedermolekulares Aloholat von Alkali oder Erdalkalimetall, wie z.B. Natriummethylat, verwendet, so wird es vorteilhaft direkt gelöst im entsprechenden Alkohol zugefügt, der während und nach erfolgter Umsetzung über Wärme- und Vakuumeinwirkung wieder entfernt wird. Dieses Konzept kann auch für andere der aufgeführten Basen wie z.B. Butyllithium, gelöst in Heptan, angewendet werden.

Bei extrem luft- und feuchteempfindlichen Basen, wie z.B. Metallhydriden oder Alkalimetall, wie z.B. Natrium, kann Petroläther oder ein Alkan direkt als Schutzmittel für die Lagerung und Zugabe dienen, wonach Entfernung dieser Art von Schutzmittel, wieder über Wärme- und Vakuumeinwirkung, erfolgt.

Diese Löse- und Schutzmittel für die Base unterscheiden sich somit in Aufgabe und Wirkung von den Solvatisierungmitteln.

Gemäß der Erfindung können Monoisocyanate und Diisocyanate, sowie Thioisocyanate die eine aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder aliphatisch-aromatische Grundstruktur haben und die aromatische Struktur z.B. halogeniert und alkyliert sein kann, eingesetzt werden.

Beispiele für flüssige Isocyanate, sind Phenylisocyanat und substituierte Phenylisocyanate, Cyclohexylisocyanat, Toluylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat Isophorondiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat und Dieyclohexylmethandiisocyanat.

Dabei cyclisieren Isocyanate im basischen Milieu, insbesondere wenn sie keine sterische Hinderung besitzen, oft z.B. zu Isocyanuraten oder auch einer anderen Struktur wie z.B. Allophanat. Beim Umsatz unter Einwirkung der starken Base, insbesondere im stöchiometrischen Verhältnis zum Isocyanat wird dann diese Struktur im allgemeinen wieder zerstört und P^- reagiert mit dem Isocyanat (Reaktion I, Struktur links). Ein Hauptbeispiel ist dabei das Phenylisocyanat sowie substituierte, aromatische Monoisocyante.

Man kann auch Isocyanurate wie z.B. Tripropylisocyanurat oder Triphenylisocyanurat verwenden, wobei im basischen Milieu jedes Isocyanurat unter Rückspaltung in der Lage ist drei Lactame zu acylieren.

Der Flüssiginitiator FI kann auch ein Umsetzungsprodukt sein bei dem bis 50 % des Isocyanats durch ein Carbodiimid ersetzt worden ist. Das Carbodiimid kann eine aliphatische, cyloaliphatische, aromatische oder aliphatisch-aromatische Grundstruktur besitzen.

Beispiele sind:

N,N'-Diisopropylcarbondiiumid, N,N'Di-(o-tolyl)-carbodiimid, N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 2,2'6,6'-Tetraisoprophylphenylcarbodiimid und Poly-(2,2-diisopropyl)-p-phenylencarbodiimid.

Dem Initiator können ferner eigenschaft- und anwendungsbedingte Zusatzstoffe, Z, welche den Polymerisationsverlauf nicht oder nur wenig bzw. voraussehbar beeinflussen in definiertem Anteil zugefügt werden. Solche Zusatzstoffe sind z.B. Entformungsmittel, Hitze-, Licht- und Oxidationsstabilisatoren, Benetzungs- und Haftmittel zu Füllstoffen, Entschäumer, Nukleierungsmittel, Tracer, optische Aufheller, Weichmacher und Farbstoffe. Deren empfohlene Anwendungskonzentration kann meist aus den technischen Datenblättern zu solchen Produkten entnommen werden. Bevorzugte Zusatzstoffe sollten keine aziden H-Atome besitzen.

Das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt wird erhalten in der Weise, daß die Komponenten B:P:I in einem Molverhältnis zueinander von 0,2 bis 1,1:0,2 bis 4:1 verwendet werden. Ein bevorzugtes Molverhältnis von B:P:I ist 0,8 bis 1,1:0,8 bis 1,2:1.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend beschriebenen Umsetzungsproduktes.

Grundkomponente des beschleunigend wirkenden Flüssiginitiators F, ist dabei stets die Solvatisierungskomponente S, welche weitgehend als Reaktionsmedium für die FK-Herstellung dient. Die Herstellung erfolgt bei RT bis 140 °C unter Inertgas und Feuchtigkeitsausschluss.

Beispielsweise trägt man dabei zunächst I in S ein. Im Falle, daß dazu aromatisches Monoisocyanat, z.B. Phenylisocyanat verwendet wird, führt man die Trimerisierungsreaktion zum Isocyanurat zunächst, durch

Zugabe einer katalytischen Menge an Base, wie z.B. Natriummethylat, gezielt durch.

Begleitend zur anschließenden erfolgenden Zugabe von P ist eine starke Base, B, vorteilhafterweise in stöchiometrischem Anteil zu P mitzuverwenden.

Man kann direkt auch P, das bereits in die basische Form überführt ist, verwenden. Beispiele sind Alkoholate wie Methylat, oder auch Amide, wie z.B. das Na-Salz des Carbonsäureamids aus Isotridecylamin mit Essigsäure.

Es ist auch möglich, P vorteilhafterweise in stöchiometrischem Anteil dem I, das bereits trimerisiert sein kann zuzufügen und danach über Zugabe einer Base, die ein niedersiedendes Neutralisationsprodukt bildet, die Deprotonierung des umgesetzten I durchführen. Hauptsächliches Beispiel einer Base, die ein flüchtiges Neutralisationsprodukt bildet, ist Natriummethylat, NaOMe, das als Feststoff oder als Lösung in Methanol verwendet werden kann.

Alternativ kann man auch ein höhermolekulares P in einem Anteil von S lösen und über Zugabe von B, wie z.B. NaOMe in die Salzform überführen, indem man den entstehenden Alkohol über Wärme- und Vakuumeinwirkung vollständig entfernt, und man das anionisch gestellte P sodann zur Lösung des trimerisierten I zufügt.

Dabei kann in einer Zwischenstufe der Reaktionsführung auch Trübung auftreten oder das Reaktionsprodukt zum Teil oder vollständig ausfallen, was insbesondere unterhalb von 100 °C auftreten kann. Nach erfolgtem Umsatz der Komponenten I, P und B in S geht jedoch der Niederschlag meist wieder in Lösung.

Dabei ist es selbstverständlich so, daß je nach anwendungsbezogen gewünschten FI-Eigenschaften aus den verfügbaren Solvatisierungsmitteln, Isocyanaten, protische Verbindung und Basen die an die Aufgabenstellung angepaßten Edukte ausgewählt werden müssen und auch das jeweilige Herstellverfahren den verwendeten Rohstoffen angepaßt werden muß.

Die Flüssiginitiatoren werden zur Polymerisation von Lactam in kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Verfahren eingesetzt.

Der erfindungsgemäße, lactamfreie und lagerstabile FI kann der Reinlactamschmelze in einer Konzentration von ca. 0,3-10 Gew.-% zugefügt werden, wobei schon niedere Konzentrationen von 0,5-3,0 Gew.-% zu Polylactam mit hervorragenden Eigenschaften führen.

Speziell geeignet sind dabei Lactam-12 und Lactam-6 und deren Gemische, wobei Polylactam mit hervorragender Hydrolysestabilität und sehr guten mechanische Eigenschaften resultiert.

Der erfindungsgemäße FI, kann der Lactamschmelze z.B. Lactam 6 bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C kontinuierlich in definiertem Volumenanteil, z.B. über eine kontinuierlich arbeitende Mischeinheit der Fa. Dosiplast, FL 8496 Balzers oder auch mittels eines Staticmixers z.B. der Fa. Sulzer, Wintherthur zugefügt werden, wonach z.B. die Imprägnationsprozesse der Fasergebilde erfolgen, oder er kann der Lactamschmelze auch diskontinuierlich in definiertem Volumenanteil mit nachfolgendem, raschem Mischen zugefügt werden, wonach für die Formgebung genügend Zeit zur Verfügung steht.

Günstig ist, daß bereits ein geringer Volumenanteil von 1-10, insbesondere 1-3 Gew.-% genügt um eine vollständige Poylmerisation von Lactam in kurzer Zeit ablaufen zu lassen, wobei wegen der rasch ablaufenden Startreaktion bevorzugt kontinuierlich fördernde und mischende Maschinen, insbesondere Doppelwellenextruder mit Intensivmischteil insbesondere im Bereich der FK-Einspritzung, verwendet werden.

Der FI kann prinzipiell kontinuierlich oder auch diskontinuierlich angewendet werden. Diskontinuierliche Zugabe ist insbesondere bei Lactam-6 und einer Temperatur der Lactamschmelze von etwa 100 bis 180 °C anwendungsgeeignet; kontinuierliche Zugabe in kontinuierlichen Prozessen, insbesondere bei Lactam-12, bevorzugt im Polymerisationsprozeß auf dem Doppelwellenextruder (170-300 °C).

Über die Zugabemenge an FI, und dabei die Zahl der Starterteilchen, die man in die Volumeneinheit an Lactamschmelze einmischt, läßt sich die Zahl der wachsenden Polylactamketten pro Volumeneinheit und damit deren mittleres Molekulargewicht vorausbestimmen. Dies korreliert mit der Geschwindigkeit des Monomerumsatzes, also der Polymerisationsgeschwindigkeit, die auch temperaturabhängig ist. Durch Wahl der Art des FI, dessen Konzentration in der Lactamschmelze sowie der Temperaturführung bei der Polymerisation und der Verweilzeit können somit der Polymerisationsverlauf sowie die Polylactameigenschaften weitgehend vorausbestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen FI-Typen können somit bevorzugt in kontinuierlichen Verfahren gezielt angewendet werden und führen zu Produkten mit einem interessanten Eigenschaftsprofil.

Insbesondere zeichnen sich die resultierenden Formkörper aus durch gute mechanische Grundwerte, insbesondere eine hohe Zähigkeit und Bruchfestigkeit, geringen Abrieb, gute Witterungsbeständigkeit und eine bisher nicht erreichte Beständigkeit gegen hydrolytischen Abbau.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Polymergranulat herstellbar durch kontinuierliche oder diskontinuierliche anionische Polymerisation von Lactam mit einem Flüssiginitiator wie vorstehend beschrieben (Patentansprüche 26 bis 30).

Das erfindungsgemäße Granulat wird bevorzugt aus Lactam-6 und/oder Lactam-12 hergestellt. Der Flüssiginitiator kann dabei in einer Konzentration von 0,3-10 Gew.-%, bevorzugt 0,5-3 Gew.-% eingesetzt werden. Die Verfahrensparameter zur Herstellung des Polymergranulats entsprechen dabei denen, wie vorstehend beim Verfahren beschrieben. Das Polymergranulat nach der Erfindung wird bevorzugt mit einem Doppelwellenextruder hergestellt.

Besonders hervorzuheben beim Polymergranulat ist die ausgezeichnete Lagerstabilität. Das Polymergranulat kann dann anschließend mit Formgebungswerkzeugen zu verschiedenen Produkten weiterverarbeitet werden. Beispielhaft ist hier die Herstellung von Rohren, Profilen, Folien, Fasern, Kabeln, Ummantelungen oder Filamenten, oder auch von Tauch- und Beschichtungsprozessen, z.B. von vorgeheizten Metall-Teilchen, wobei alle Verfahren bevorzugt unter Inertgas betrieben werden, zu nennen.

Die Lactampolymerisation über Verwendung von erfindungsgemäßem FI eignet sich auch zur direkten Her-

stellung von Formkörpern (Anspruch 31) in kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren wie z.B. dem Pultrusionsverfahren direkt zu Profilen oder langfaserverstärkten Granulaten, die anschliessend thermoplastisch, wie bei Langfasergranulaten üblich, insbesondere im Spritzgussverfahren, weiterverarbeitet werden können, und wobei die Fasern bevorzugt Glasfasern oder C-Fasern sind. Weitere Verfahren sind RTM-Prozesse, Monomergußverfahren, Schleuder- und Rotationsgußverfahren sowie die kontinuierliche Polymerisation auf einem Doppelwellenextruder zu Granulat oder auch mit anschließenden Formgebungswerkzeugen, z.B. zur Direktherstellung von Rohren, Profilen, Folien, Fasern, Kabeln, Ummantelungen oder Filamenten, oder auch von Tauch- und Beschichtungsprozessen, z.B. von vorgeheizten Metallteilen wobei bei allen Verfahren bevorzugt unter Intertgas gearbeitet wird.

Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Zu beachten ist, daß die Startreaktion und der anschließende Polymerisationsverlauf stark temperturabhängig sind. So können die Initiatoren bei LC-12 bevorzugt in Verfahren mit Zwangsmischung wie z.B. der direkten Polymerisation auf einem Doppelwellenextruder, bei LC-6 aber in einem breiten Bereich von diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren angewendet werden, weil LC-6 bereits unterhalb von 70 °C eine flüssige Phase bildet (LC-12 ~ 160 °C!).

Speziell geeignete Verfahren bei LC-6 sind damit z.B. der Monomerguß (wobei oft Füllstoffe zur Erhöhung der Dimensstabilität und Steifigkeit mitverwendet sind. Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

Den Beispielen voran geht eine Tabelle mit den verwendeten Abkürzungen, welche ergänzend die Molekulargewichte oder bei bifunktionellen protischen Mitteln deren Äquivalentgewicht enthält.

Die Beispiele sind anschliessend in Tabellenform zusammengefasst, wobei jeweils das Vorgehen bei einer Serie gleichartiger Versuche genauer beschrieben ist und jeweils Teil a) die stöchiometrische Zusammensetzung des Flüssigkatalysators und Teil b) die Polymerisationsbedingungen und die Analysenergebnisse von Polymerisationsversuchen zusammengefasst.

In den Tabellen a) bedeuten

1 das Isocyanat

2 das protische Mittel P, wobei zu berücksichtigen ist, dass in einem Beispiel oft mehrere P-Mittel gleichzeitig verwendet wurden

3 die Base, B, welche in bevorzugten Fällen (Bsp. Na.OMe, Na.OEt) auch direkt als P-Mittel dienen kann

4 das Solvatisierungsmittel, S, wobei auch hier mehrere Solvatisierungsmittel gleichzeitig verwendet werden können

5 das Äquivalentverhältnis der verwendeten Komponenten.

Sind gleichzeitig mehrere P-Mittel bzw. S-Mittel verwendet, so sind ihre Äquivalentanteile untereinander aufgeführt

6 je den Feststoffanteil des Ansatzes bestehend aus Isocyanat I, P-Mittel und zugehörigem Kation, z.B. Natrium

7 die Konzentration der aktiven Komponente, A, des FI, je berechnet als Äquivalent der -NCO-Funktion pro kg der gesamten FI-Rezeptur

In Tabelle b) welche Polymerisationsversuche beinhaltet, bedeuten:

8 den Gewichtsanteil an FI

9 die Anzahl Lactammoleküle pro aktives FI-Teilchen

10 die Temperatur der Lactamschmelze während des Polymerisationsverlaufs

11 die gewählte Polymerisationszeit

12 die gewählte Lactammenge

13 die Zeit nach der ein die Schmelze kontinuierlich mischender Magnetrührer (übliche Bauart), zufolge der ansteigenden Viskosität der polymersisierenden Schmelze stehen bleibt

14 die relative Lösungsviskosität des Polymerisates

15 das Schmelzpunktmaximum des Polymerisates aus der DSC-Messkurve in °C

16 der Methonolextraktanteil des Produktes bestehend aus nicht umgesetztem Lactam sowie S- und freigesetztem P-Mittel.

Beispiele

In den Beispielen bedeuten:

bei den Solvatisierungsmitteln, S:		Äquivalentgewichte
NMP	N-Methylpyrrolidon	99
NOP	N-Octylpyrrolidon	197
NOC	N-Octylcaprolactam	225
DMEU	Dimethylethylenharnstoff	114
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff	128
bei den Isocyanaten		
PI	Phenylisocyanat	119
PCLPI	p-Chlorphenylisocyanat	154
3.4-DiCLPI	3.4-Dichlorphenylisocyanat	188
mMEPI	m-Tolylisocyanat	133
W	Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan)	131
CHI	Cyclohexylisocyanat	125
BI	Butylisocyanat	99
TPI	Tripropylisocyanurat	85
Bei den protischen Mitteln P		
PTHF250	Aminterminiertes Polytetrahydrofuran	125
AeD, 3.0	4.7.10 Trioxatridecan-1.13-diamin	110
DMPACM	3,3' Dimethyl-4,4'diaminodicyclohexylmethan	119
ITRA	Isotridecylamin	199
EtOH	Äthylalkohol	46
PrOH	Propylalkohol	60
BuOH	1-Butanol	74
BuOH.2	2-Butanol	74
BzA	Benzylalkohol	108
Oct-1; Oct-3	Octanol-1;Octanol-3	130
T770	Tinuvin 770*	240
T312	Tinuvin 312*	312
T571	Tinuvin 571	394
I5057	Irganox 5057*	393
Ny	Nylostab S-EED**	221
Bei Carbonsäureamiden als P-Mittel		
Bz. AeD3.O		214
Bz AeD3.O		241
Ac.ITRA		
Bz. ITRA		303
Et.hs.HMD		184
Capr.AeD3.O		208
Pel.HMD		198
Ac.HMD		100

Es handelt sich stets um die vollständigen Amidierungsprodukte, wobei bedeuten:

Bz = Benzoesäure, AC = Essigsäure,

Et.hs = 2-Äthyl-hexansäure
Capr = Capronsäure Pel. = Pelargonsäure

AeD, 3.0 = 4.7.10.-Trioxatridecan-1.13-diamin,
ITRA = Isotridecylamin
HMD = 1,6 Diaminohexan

Bei den Basen B (die auch als Verkappungsmittel wirken können)

NaOMe	Natriumethylat	54
NaH	Natriumhydrid	24
Na-M	Metallisches Natrium	23
NaOEt	Natriummethylat	68

* Handelsprodukte der Firma Ciba SC, Basel
** Handelsprodukt der Firma Clariant, Basel

Beispiele 1 bis 5

Beispiel 1 bis 5 beschreibt die Herstellung und Anwendung von Flüssiginitiatoren, FI, für die Polymerisation von Lactam, insbesondere von Lactam-12 auf der Basis unterschiedlicher Isocyanate. Dabei hat sich gezeigt, dass aromatisches Isocyanat, wie z.B. Phenylisocyanat, gelöst in einem Solvatisierungsmittel, beim Basischstellen eine Trimerisierungsreaktion zum Isocyanurat durchläuft.

Im Versuchsblock zu Tabelle 1 wurde die Synthese daher stets so gesteuert, dass als erste Synthesestufe die Trimerisierungsreaktion von Monoisocyanat zum Isocyanurat direkt im Solvatisierungsmittel abläuft und man danach als protisches Mittel und Base das Na-

triummethylat, gelöst in Methanol oder auch direkt als Feststoff zufügt.

Als allgemeine Herstellvorschrift wurde folgendes Vorgehen gewählt, wobei unter trockenem Stickstoff gearbeitet wurde und sämtliche Einsatzstoffe bestmöglich von Restfeuchte befreit wurden:

Das Solvatisierungsmittel S wird mit 2% des Basenanteils versehen und auf ca. 80°C vorgewärmt. Danach wird portionenweise das Isocyanat, zugefügt, und die Zugabe so gesteuert, dass die Temperatur der Reaktionsmasse nicht über 110°C ansteigt. Wegen der relativ hohen Wärmetönung der Trimerisierungsreaktion muss dieser Reaktionsschritt stets sorgfältig kontrolliert werden. Nach Beendigung der Isocyanuratbildung, die z.B. über die IR-Spektroskopie verfolgt werden kann und nach ca. 1h beendet ist, lässt man die Reaktionslösung auf ca. 80°C abkühlen und tropft sodann das Natriummethylat als ca. 30%-tige Lösung in Methanol bei einer Temperatur der Reaktionsmischung von ca. 80°C zu, während man das Methanol kontinuierlich unter Vakuumeinwirkung abzieht. Nach Beendigung der Methylatzugabe verstärkt man das Vakuum von zunächst ca. 200 auf ca. 50 Torr und hält es solange aufrecht bis das Restmethanol vollständig entfernt ist, was nach jeweils 30 Minuten der Fall ist. Man erhält jeweils klare Lösungen des FI in S, welche eine meist rötliche Eigenfarbe besitzen.

Diese Flüssiginitiatoren sind in Tabelle 1a) zusammengefasst. Die zugehörigen Polymerisationsversuche sind in Tabelle 1b enthalten. Als allgemeine Polymerisationsvorschrift gilt: Lactam-12 wird in einem Erlenmeyerkolben unter trockenem Stickstoff aufgeschmolzen, und die Schmelze mit einem Magnetrührer

gerührt. Nachdem die Lactamschmelze 10 Minuten bei der Polymerisationstemperatur gehalten wurde, wird der FI mit einer Flüssigdosiereinheit rasch zugefügt und danach die Zeit gemessen bis die Kraft des Rührerantriebs nicht mehr genügt um den Magnetrührer in Rotation zu halten; danach wird der Rührer rasch entfernt.

Diese für den jeweiligen FI charakteristische Zeit, als T_u bezeichnet, ist in der Tabelle in Kolonne 13 eingetragen. Danach wird ohne Rühren zu Ende polymerisiert, das Polymerisat, das als Scheibe vorliegt, entnommen und sodann an Bohrspähnen, je nach Ziel und Bedarf, die relative Lösungsviskosität an einer 0,5 prozentigen Lösung in Metakresol gemessen, das Schmelzpunktmaximum mittels der DSC-Methode bestimmt oder die Probe mit Methanol extrahiert und der Extraktionsrückstand grafimetrisch bestimmt.

Die in der Tabelle zusammengefassten Ergebnisse und ergänzende Lagerversuche zeigen, dass mit allen verwendeten Isocyanaten stabile FI-Typen hergestellt werden konnten, welche die Polymerisation mit unterschiedlicher Zeitverzögerung auslösen, was durch die unterschiedlichen T_u-Zeiten und die übrigen Analyseergebnisse belegt wird.

Beispiele 6 bis 17

Tabelle 2 zeigt mit den Beispielen 6 bis 17 Flüssiginitiatoren, basierend auf Phenylisocyanat mit verschiedenen protischen Mitteln, wobei wieder Tabelle 2a) das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangsstoffe und Tabelle 2b) die Polymerisationsbedingungen und die Analyseergebnisse umfasst.
Für die gesamte Versuchsreihe wurde aromatisches

Isocyanat, (Phenylisocyanat), in der trimerisierten Isocyanuratform im P-Mittel, insbesondere NMP (Lösung a) verwendet, und parallel dazu die P-Mittel in einem ergänzenden Anteil an S-Mittel gelöst und mit der Base NaOMe in ihre Salzform überführt. Stöchimetrische Anteile von a) wurden sodann mit deprotoniertem, solvatisiertem P-Mittel in S so vereinigt und zur Nachreaktion gebracht, dass FI mit Stöchiometrie gemäss Tabelle 2a) resultiert.

Zur Herstellung von Lösung a) wurde wie folgt vorgegegangen. In 693 g NMP wurden zwecks Basischstellen 4,75 g NaOMe gelöst und die Lösung auf 80°C erwärmt. Sodann wurden 208g PI langsam innerhalb einer halben Stunde so zugetropft, dass die Temperatur der Lösung nicht über 110°C anstieg (positive Wärmetönung der Trimerisierungsreaktion) und sodann bei 80 - 100°C 0,5 h nachreagieren gelassen so dass alles PI in die Isocyanuratform überführt war. Die Reaktionsmischung wurde sodann in identische Portionen, enthaltend je 0,175 Mol trimerisiertes PI, aufgeteilt.

Wie die Kolonne zum Äquivalentverhältnis der Komponenten zeigt, wurden jeweils einheitlich 8 Moleküle S-Mittel verwendet, wovon 4 Moleküle NMP pro PI zur Herstellung von Lösung a) verwendet wurden und die verbleibenden 4-S-Moleküle, teils unterschiedlicher Art, für die Herstellung von P-Mittel in deprotonierter Form verwendet wurden. Dazu wurde das P-Mittel in S gelöst und die Lösung auf 80 - 100°C erwärmt. Sodann wurde bei dieser Temperatur NaOMe als 30%tige Lösung in Methanol langsam zugetropft und Methanol am Vakuum kontinierlich abgezogen, wobei sich ein Vakuum von ca. 200 Torr einstellt, das nach erfolgter, vollständiger NaOMe-Zugabe auf ca. 50 Torr sank und nachfolgend während ca. 30 Minuten aufrechterhalten wur-

de. Sodann wurde die auf 80°C vorerwärmte Reaktionsmischung a) mit der getrennt hergestellten Lösung von deprotoniertem P, in S vereinigt und ca. 10 Min. bei 80 - 100°C nachreagieren gelassen, und der gebildete FI sodann auf Raumtemperatur abgekühlt und für die Polymerisationsversuche verwendet.

Wie die Polymerisationsergebnisse der Versuche 6-13 zeigen, lösen diese Flüssigkatalysatoren die Polymerisation mit ausgeprägter Zeitverzögerung aus, wobei nach einer Gesamtpolymerisationszeit von 25 Minunten erst niederer Polymerisationsgrade (ηrel. Werte) und Schmelzpunkte bei relativ hohen Extraktwerten vorliegen.

In Versuch 14, 15, 16 und 17 sind als spezielle P-Mittel PA-Stabilisatoren mit Amid- sowie sterisch gehinderten Amin- und Phenolgruppen im Unterschuss zum PI und zur Base verwendet, weshalb direkt ein Teil der Base als P-Mittel verbleibt.

Die beim Stadardpolymerisationsversuch anfallenden Analyseergebnisse belegen wieder ein praxisgeeignetes Verhalten dieser Flüssiginitiatoren.

Beispiele 18 bis 20 (Tabelle 3)

In diesen Beispielen wurde Äthanol, Propanol sowie Butanol, je in NMP, direkt nach üblicher Verfahrensweise mit NaH zum Alkoholat umgesetzt und wieder mit einem äquivalenten Molanteil an Lösung a) (trimerisiertes PI in NMP) zum FK umgesetzt. Das Molverhältnis der Komponenten ist in Tab 3 a) und die Ergebnisse der Polymerisationsversuche in Tabelle 3 b) enthalten.

Ähnlich zu den Beispielen 1 bis 5, wo jeweils direkt NaOMe als P-Mittel diente, findet man bei diesen kurzkettigen Alkoholen relativ kurze T_u-Zeiten bei hohen ηrel-Werten.

Beispiele 21 bis 30 (Tabelle 4)

Bei Versuch 21 bis 30 wurden lineare Carbonsäureamide als P-Mittel eingesetzt. Sie wurden nach üblichem Verfahren durch Wasserabspaltung aus dem freien Amin und der freien Säure hergestellt. Ergänzend ist im Versuch 29 Nylostab S-EED® als Carbonsäureamid verwendet.

Als Acylierungskomponente im FI wurde einerseits wieder separat hergestelltes, trimerisiertes Phenylisocyanat verwendet (Lösung a); siehe Beispiele 6 - 17) sowie in den Versuchen 27 - 29 direkt das aliphatische Cyclohexylisocyanat und in Versuch 29 das aliphatische Dicyclohexyldiisocyanat eingesetzt.

Zur Bereitstellung der einzelnen Versuchsmuster wurde je das entsprechende Carbonsäureamid in S, entsprechend Vs 6 - 17, mit NaOMe zum Na Salz deprotoniert und die beiden Lösungen danach bei 80 - 100 °C vereinigt.

Die resultierenden Flüssiginitiatoren zeigen insgesamt ein gutes Verhalten bezüglich Auslösung und Ablauf der Polymerisation von Lactam-12. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass lineares Carbonsäureamid in etwa dieselbe Acidität bezüglich des eliminierbaren H-Atoms besitzt wie die Lactame.

Versuche 31 bis 34

Tabelle 5 fasst Ergebnisse mit aliphatischen Monoisocyanaten, welche ohne Verwendung von P-Mitteln direkt mit NaOMe umgesetzt sind zusammen. Dabei wurden zum Teil verschiedene Synthesewege wie folgt beschritten:

Bei Versuch 31 und 32 wurde das Isocyanat im DMPU, das 3 % der gesamten Menge an NaOMe bereits enthielt, bei 80 °C gelöst und zwecks vollständigem Ablauf der Trimerisierungsreaktion 1h bei 80 °C belassen. Danach wurde nach beschriebener Methode das Natriummethylat als methanolische Lösung zugefügt und danach der Methylalkohol entfernt.

Bei Versuch 33, wo TPI bereits die Isocyanuratform abgeleitet von Propylisocyanat darstellt, wurde das TPI im Solvatisierungsmittel bei 80 °C gelöst und direkt anschliessend nach üblicher Methode methanolisches NaOMe zugefügt und der Alkohol entfernt, wonach der Flüssiginitiator vorlag.

In Versuch 34 wurde Flüssiginitiator,Basis CHI, ergänzend nach einer anderen Verfahrensweise hergestellt: dazu wurde bei 100 °C die Gesamtmenge an NaOMe in den DMPU-Anteil eingebracht und Restmethanol vollständig entfernt (Lösung a). Separat wurde Cyclohexylisocyanat, CHI, in NOP bei 80 °C gelöst und sodann unter Rühren in Lösung a) eingetragen und bis zum Klarwerden der Reaktionsmischung gerührt, sodann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Versuch 35

Ergänzend wurde geprüft ob sich im erfindungsgemässen FI ein Teil des isocyanats I, durch Carbodiimid ersetzen lässt.

Dazu wurde in einem Reaktionsansatz von 30g Feststoffanteil PI und Dicyclohexylcarbodiimid DCC im Molverhältniss von 60:40 eingesetzt, als protisches Mittel, P, Nylostab S-EED zu 0,8 mitverwendet mit 1,02 NaOMe (je Äquivalentteile bezogen auf PI + DCC) umgesetzt, wobei die Reaktion im S-Mittel mit 4 DMPU und 3 NMP (je Molteile bezogen auf die Summe PI + DCC) durchgeführt wurde.

Dazu löste man Ny in S, erwärmte auf 100°, fügte danach NaOMe als 30 %ige Lösung in MeOH zu und danach tropfenweise das PI. Nachfolgend wurde während 30 Min. bei 100° Vakuum angelegt, sodann bei 100° das DCC zugefügt, während weiteren 10 Min. bei 100° belassen und danach abgekühlt.

Es resultierte ein FI ohne Feststoffanteil, der im Polymerisationstest unter Bedingungen wie in Tabelle 1b beschrieben, eine Zeit t_u von 26 Sek. bewirkt, und zu Polylactam-12 mit einem SMP von 176 °C bei einer Lösungsviskosität von 1.849 führte.

Ergänzend wurden mit den beschriebenen Flüssiginitiatoren viele Anwendungsversuche durchgeführt.

Dabei zeigte sich als allgemeine Regel, dass sich bei Lactam-12 die Polymerisation durch Temperaturenerhöhung stark beschleunigen lässt.

Setzt man dabei einen FI, mit dem man bei 200 °C und 30 Minuten ein ηrel. von mindestens 1.8 erreicht, so ein, dass seine Anwendungskonzentration 0.5 Äquiv.-%, bezogen auf die Lactam-12 Konzentration, beträgt (1 FI-Teilchen auf 200 Lactammoleküle), so genügt bei 250 °C eine Zeit von ca. 5 Minuten und bei 300 °C von lediglich ca. 1 Minute für den weitgehenden Umsatz des Lactams zum Polylactam (Restlactamgehalt 0,5 - 1.0 Gew.-%). Wird diese Temperatur länger aufrecht erhalten, so kommt es, insbesondere bei hohen Temperaturen, zu Nebenraktionen, wobei die aus der Literatur bekannten Vernetzungsstrukturen dominant werden können, und damit einerseits die Festigkeit und Zähigkeit ansteigt, andererseits die Weiterverarbeitbarkeit erschwert wird.

Zusätzlich wurde auch Lactam-6 mit FI gemäss Versuch 1, 16 und 17 und einer Zugabemenge an FI entsprechend 0.5 Äquiv.-% bezogen auf Lactam-6 zum Polylactam umgesetzt.

Das Lactam wurde dazu sorgfältig getrocknet. Die Polymerisation erfolgte identisch zu den Bedingungen bei Lactam-12, d.h. während 30 Minuten bei 200 °C. Die Produkte von Versuch 1 resp. 16 und 17 besitzen Restlactamgehalte von 6.6, 8.9 und 9.3 Gew.-% sowie SMP-Maxima im DSC von ca. 215 °C und zeigen spontanes Ablösen von der Gefässwand.

Tabelle 1a)

Nr.	Isocyanat	P-Mittel Art	Base, B Art	S-Mittel Art	Äquivalent-verhältnis I : P : B : S	Ansatz Feststoff g	Konz A Mol/kg
	1	2	3	4	5	6	7
1	PI	ide mit B	NaOMe	NMP	3 - 2 10	30	1.245
2	PI	ide mit B	NaOMe	NMP	1 - 1 6	30	1.30
3	PCL PI	ide mit B	NaOMe	NMP	1 - 1 6	20	1.25
4	3.4-DiCL PI	ide mit B	NaOMe	NMP	1 - 1 6	20	1.18
5	m-MePI	ide mit B	NaOMe	NMP NOP	1 - 1 4 2	20	1.02

Tabelle 1b)

Nr.	Polymerisationsbedingungen					Analyseergebnisse			
	Gew.-%	für PG.N	T, °C	t, Min	LC-12	Tu, Sek.	η_{rel}	DSC Max	Extrakt,%
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	2.06	200	200	25	100	20	1.75	175	6
2	1.92	200	200	25	100	10	2.10	175	5
3	2.00	200	200	25	100	46	2.03	171	10
4	2.12	200	200	25	100	57	1.77	174	14.4
5	2.45	200	200	25	100	43	1.72	166	17.6

Tabelle 2a)

Nr.	Isocyanat	P-Mittel Art	Base Art	S-Mittel Art	Äquivalent-verhältnis I : P : B : S	Ansatz Feststoff g	Konz A Mol/kg
	1	2	3	4	5	6	7
6	PI	PTHF 250	NaOMe	NMP	1 1 1 8	47	0.95
7	PI	AeD, 3.0	NaOMe	NMP	1 1 1 8	45	0.96
8	PI	DMPACM	NaOMe	NMP	1 1 1 8	46	0.95
9	PI	ITRA	NaOMe	NMP NOC	1 1 1 6 2	60	0.72
10	PI	Oct-1	NaOMe	NMP	1 1 1 8	48	0.94
11	PI	Oct-3	NaOMe	NMP	1 1 1 8	48	0.94
12	PI	BzA	NaOMe	NMP	1 1 1 8	44	0.96
13	PI	T 770	NaOMe	NMP DMPU	1 1 1 4 4	67	0.78
14	PI	Ny	NaOMe	NMP DMPU	1 1 1 4 4	64	0.79
15	PI	Ny T 571	NaOMe	NMP DMPU	1 0.4 1 4 0.4 4	65	0.76
16	PI	I 5057	NaOMe	NMP NOP	1 0.2 1 4 3	17.3	0.81
17	PI	Ny I 5057	NaOMe	NMP NOP	1 0.36 1 4 0.14 3	19.8	0.79

Tabelle 2b)

Nr.	Polymerisationsbedingungen					Analyseergebnisse			
	Gew.%	für PG.N	T, °C	t, Min	LC-12	Tu, Sek.	ηrel	DSC Max	Extrakt,%
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
6	5.28	100	200	25	100	260	1.412	165	21
7	5.20	100	200	25	100	350	1.402	168	28
8	5.26	100	200	25	100	440	1.364	159	30
9	6.92	100	200	25	100	410	1.403	161	22
10	5.30	100	200	25	100	308	1.407	163	23
11	5.30	100	200	25	100	300	1.398	172	24
12	5.20	100	200	25	100	296	1.420	163	21
13	6.44	100	200	25	100	166	1.391	171	14
14a	6.34	100	200	25	100	10	1.531	176	3
14b	3.17	200	200	25	100	15	1.848	177	4
15	3.30	200	200	25	100	13	1.957	176	5
16	3.10	200	200	25	100	20	2.347	166	12
17	3.20	200	200	25	100	40	2.177	169	11

Tabelle 3a)

Nr.	Isocyanat	P-Mittel Art	Base, B Art	S-Mittel Art	Äquivalent-verhältnis I : P : B : S	Ansatz Feststoff g	Konz A Mol/kg
	1	2	3	4	5	6	7
18	PI	EtOH	NaH	NMP	1 1 1 8	13.2	1.02
19	PI	PrOH	NaH	NMP	1 1 1 8	14.1	1.02
20	PI	BuOH	NaH	NMP	1 1 1 8	15.0	1.02

Tabelle 3b)

Nr.	Polymerisationsbedingungen					Analyseergebnisse			
	Gew.%	für PG.N	T, °C	t, Min	LC-12	Tu, Sek.	ηrel	DSC Max	Extrakt,%
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
18	2.45	200	200	25	100	19	2.629	167	9
19	2.45	200	200	25	100	40	2.172	163	20
20	2.50	200	200	25	100	31	2.337	171	15

Tabelle 4a)

Nr.	Isocyanat	P-Mittel Art	Base, B Art	S-Mittel Art	Äquivalent-verhältnis I : P : B : S	Ansatz Feststoff g	Konz A Mol/kg
	1	2	3	4	5	6	7
21	PI	Bz · AeD, 3.0	Na.O.Me	NMP NOP	1 1 1 6 1 1 1 2	23.2	0.74
22	PI	Ac · ITRA	Na.O.Me	NMP NOP	1 1 1 6 1 1 1 2	25.2	0.73
23	PI	Bz · ITRA	Na.O.Me	NMP NOP	1 1 1 5 1 1 1 3	29.5	0.65
24	PI	Et.hs · HMD	Na.O.Me	NMP NOP	1 1 1 6 1 1 1 2	21.2	0.76
25	PI	Capr · AeD, 3.0	Na.O.Me	NMP NOP	1 1 1 6 1 1 1 2	24.1	0.74
26	PI	Pel · HMD	Na.O.Me	NMP NOP	1 1 1 5	23.4	0.80
27	CHI	Ac.ITRA	Na.O.Me	DMPU	1 1 1 2	20	0.77
28	CHI	Ac.HMD	Na.O.Me	DMPU	1 1 1 7 1 1 1	20	0.97
29	CHI	Ny	Na.O.Me	NMP NOP	1 1 1 6 1 2 2 4_2	20	0.86
30	W	Ac.ITRA	Na.O.Me	DMPU	10	20	0.94

Tabelle 4b)

Nr.	Polymerisationsbedingungen					Analyseergebnisse			
	Gew.%	für PG.N	T, °C	t, Min	LC-12	Tu, Sek.	ηrel	DSC Max	Extrakt,%
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
21	3.4	200	200	25	100	10	2.24	171	4.8
22	3.4	200	200	25	100	14	1.73	175	3.4
23	3.8	200	200	25	100	16	1.85	173	4.0
24	3.3	200	200	25	100	12	2.05	173	4.8
25	3.4	200	200	25	100	13	1.98	173	5.0
26	3.1	200	200	25	100	18	2.39	163	8.9
27	3.3	200	200	30	50	20	1.97	176.7	5.5
28	2.6	200	200	30	50	14	2.26	176.4	5.1
29	2.9	200	200	30	50	9	1.55	176.2	1.6
30	2.7	200	200	30	50	14	2.35	172.4	5.1

Tabelle 5a)

Nr.	Isocyanat	P-Mittel Art	Base, B Art	S-Mittel Art	Äquivalent-verhältnis I : P : B : S	Ansatz Feststoff g	Konz A Mol/kg
	1	2	3	4	5	6	7
31	CHI	ide mit B	Na.O.Me	DMPU	1 - 1 8	20	0.844
32	BI	ide mit B	Na.O.Me	NMP NOP	1 - 1 5 1 - 1 5	15	0.676
33	TPI	ide mit B	Na.O.Me	NMP NOP	1 - 1 5 1 - 1 5	15	0.675
34	CHI	ide mit B	Na.O.Me	DMPU NOP	1 - 1 4 1 - 1 4	20	0.676

Tabelle 5b)

Nr.	Polymerisationsbedingungen					Analyseergebnisse			
	Gew.%	für PG.N	T, °C	t, Min	LC-12	Tu, Sek.	ηrel	DSC Max	Extrakt,%
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
31	2.56	200	200	25	100	12	1.96	168	5.8
32	3.70	200	200	25	100	62	1.81	162	21.8
33	3.70	200	200	25	100	15	2.27	174	8.5
34	3.70	200	200	25	100	14	2.10	171	9.9

Patentansprüche

1. Flüssiginitiator für die Durchführung der anionischen Lactampolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Umsetzungsprodukt von Isocyanat I mit einer protischen Verbindung P und einer Base B in einem aprotischen Solvatisierungsmittel S enthält.

2. Flüssiginitiator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanat eine aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder aliphatisch-aromatische Grundstruktur besitzt.

3. Flüssiginitiator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das I ausgewählt ist aus Phenylisocyanat und substituierten Phenylisocyanaten, Cyclohexylisocyanat, Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat oder Mischungen hiervon.

4. Flüssiginitiator nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanate vollständig oder teilweise in cyclisierter Form vorliegen.

5. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Umsetzungsprodukt enthält bei dem das Isocyanat durch 1-50 Äquivalentprozent Carbodiimid ersetzt worden ist.

6. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die protische Verbindung P eine $pk_A > 13$ aufweist und ggf. in deprotonierter Form vorliegt.

7. Flüssiginitiator nach Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß P ausgewählt ist aus Alkoholen mit 1-5 C-Atomen, Carbonsäureamiden, und/oder sterisch gehinderten aliphatischen Aminen.

8. Flüssiginitiator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäureamide aus linearen und/oder cyclischen Monomeren mit 2-20 C-Atomen aufgebaut sind.

9. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation der Base B ein Alkali- oder Erdalkaliion oder Tetraalkylammonium ist und die Base ausgewählt ist aus Alkoholat, Amid, Hydrid oder Alkylanion.

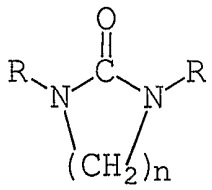
10. Flüssiginitiator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Base B ein Alkali- oder Erdalkalialkoholat ist.

11. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das S eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische organische Verbindung ist, die solvatisierende Strukturelemente besitzt, die keine aziden H-Atome aufweisen.

12. Flüssiginitiatoren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß S eine polare aprotische Verbindung ausgewählt aus der Gruppe veretherte Polyglykole, flüssige Phthalsäureester, N-alkylierte Harnstoff-Verbindungen, N-alkylierte Carbonsäureamide oder deren Gemische ist.

13. Flüssiginitiator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoffverbindung ein

Tetraalkylharnstoff mit 1-12 C-Atomen ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Tetramethylharnstoff, Tetraethylharnstoff, Tetrabutylharnstoff oder eine cyclische Struktur gemäß der allgemeinen Formel I



(I)

in welcher R ein Alkylrest mit 1-5 C-Atomen, insbesondere ein Methylrest ist und wobei n 2 oder 3 ist.

14. Flüssiginitiator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß S ein cyclisches 5-7 gliedriges N-alkyliertes Carbonsäureamid ist und der Alkyrest 1-12 C-Atome besitzt, wobei auch Heteroatome enthalten sein können.

15. Flüssiginitiator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß S N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon, N Cyclohexylpyrrolidon, N-Octylcaprolactam oder ein Gemisch hiervon ist.

16. Flüssiginitiator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Solvatisierungsmittel ein Gemisch aus Harnstoffderivat und Säureamid ist.

17. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich herstellungs- und/oder verwendungsbedinge Zusätze enthält.

18. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt erhalten worden ist mit der Maßgabe, daß B:P:I im Verhältnis von 0,2-1,1:0,2-4:1 eingesetzt worden ist.

19. Flüssiginitiator nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis B:P:I 0,8-1,1:0,8-1,2:1 ist.

20. Verfahren zur Herstellung eines Flüssiginitators nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt im Solvatisierungsmittel S unter Inertgas und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur bis 140 °C hergestellt wird, wobei niedermolekulare Lösemittel für die Base und Neutralisationsprodukte der Base, insbesondere niedermolekulare Alkohole entfernt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß in einem vorgelagerten Schritt die protische Verbindung P mit der Base B umgesetzt wird, so daß P in basischer Form vorliegt und so dann die deprotonisierte Verbindung P in der basischen Form dem im Solvatisierungsmittel S gelösten Isocyanat zugegeben wird.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21,dadurch gekennzeichnet, daß in einem vorgelagerten Verfahrensschritt das Isocyanat einer Cyclisierung zum Isocyanurat unterzogen und dann anschließend die Reaktionsstufe mit stöchiometrischer Basenzugabe fortgeführt wird.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man getrennt in einem Anteil Solvatisierungsmittel S P löst

und P über Basezugabe B in die anionische Salzform überführt und flüchtige Reaktionsprodukte sowie die Polymerisation behindernde Löse- und Solvatisierungsmittelbestandteile entfernt und daß man danach das Isocyanat im Solvatisierungsmittel S und die deprotonierte Verbindung gelöst im Solvatisierungsmittel S zusammenfügt und zum Flüssiginitiator umsetzt.

24. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man das Isocyanat I mit der protischen Verbindung P umsetzt und dieses verkappte Isocyanat anschließend mit Hilfe einer Base deprotoniert und so zum FI umsetzt.

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanat bevorzugt in der trimerisierten Form eingesetzt wird.

26. Polymergranulat herstellbar durch kontinuierliche oder diskontinuierliche anionische Polymerisation von Lactam mit einem Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19.

27. Polymergranulat nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Lactam Lactam-6 und/oder Lactam-12 verwendet worden ist.

28. Polymergranulat nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Lactamschmelze der Flüssiginitiator in einer Konzentration von 0,3-10 Gew.-% zugefügt worden ist.

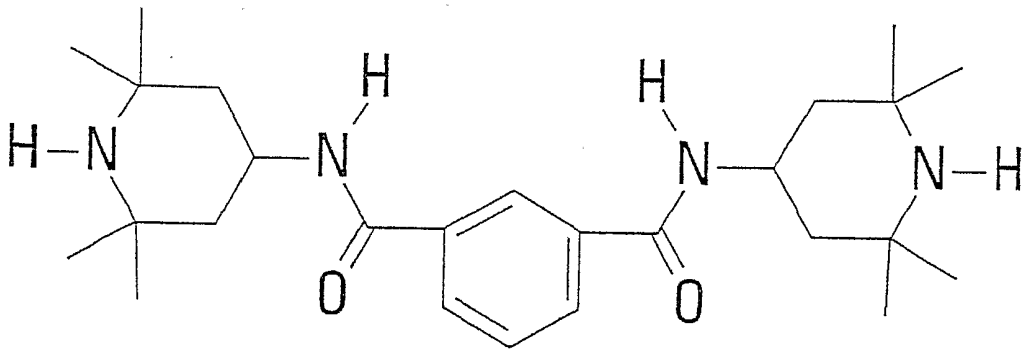
29. Polymergranulat nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß eine Konzentration von 0,5-3 Gew.-% eingestellt worden ist.

30. Polymergranulat nach mindestens einem der Ansprüche 26 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymergranulat kontinuierlich auf einem Doppelwellenextruder hergestellt worden ist.

31. Verwendung des Flüssiginitiators nach einem der Ansprüche 1 oder 19, zur direkten Herstellung von Gebrauchsgegenständen aus Polylactam in einem diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Prozess der Art Monomerguss, Extrusion, Schleuderguss, Spritzguss, Rotationsguss, Pultrusions-, Tauch- und Sprühverfahren, wobei der Flüssiginitiator jeweils der Lactamschmelze zugefügt ist.

Abb. : 1

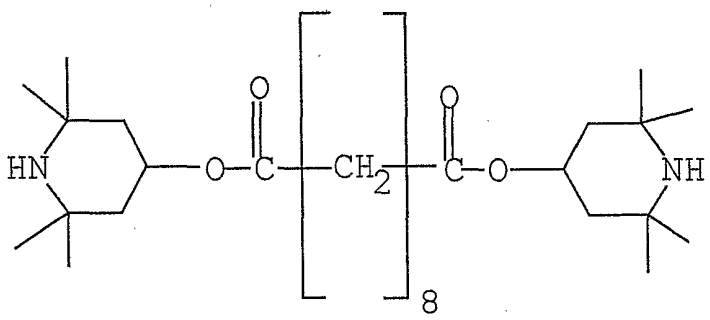
Nylostab S



1,3-benzendicarboxamide,N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)

Abb.: 2

TINUVIN 770

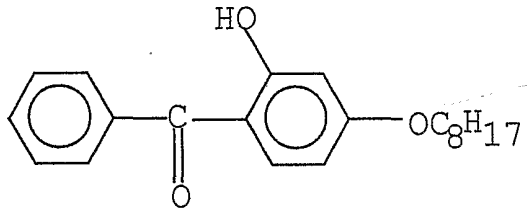


Mw = 481, Mp = 81-85 °C

CAS: 52829-07-9

Abb.: 3

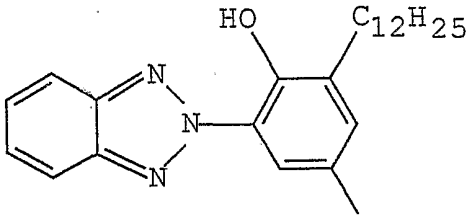
CHIMASSORB 81



Mw = 326, Mp = 48 °C

Abb.: 4

TINUVIN 571



Mw = 393.6, Mp = liquid

CAS: 23328-53-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ›nal Application No
PCT/EP 00/12053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G69/20 C08G69/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 872 508 A (INVENTA AG) 21 October 1998 (1998-10-21) page 4, line 2 -page 4, line 41 page 5, line 29 -page 5, line 35 examples 68,70,71 claims 1,5,12,14,15 & DE 197 15 679 A 22 October 1998 (1998-10-22) ---	1-19
A	EP 0 786 484 A (INVENTA AG) 30 July 1997 (1997-07-30) claims 1-6 ---	1-31
A	GB 1 099 759 A (DU PONT) 17 January 1968 (1968-01-17) examples 1,2 claims 1,13-17,19 ---	1-31
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 April 2001	26/04/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 00/12053

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 22 30 732 A (BAYER AG) 10 January 1974 (1974-01-10) claims 1-4	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

Inter >nal Application No
PCT/EP 00/12053

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0872508 A	21-10-1998	DE 19715679 A	22-10-1998
		AU 724986 B	05-10-2000
		AU 6068098 A	22-10-1998
		BR 9801063 A	14-12-1999
		CA 2231821 A	15-10-1998
		CN 1196361 A	21-10-1998
		DE 59800236 D	21-09-2000
		ES 2151304 T	16-12-2000
		JP 10292041 A	04-11-1998
		PL 325808 A	26-10-1998
		US 6013758 A	11-01-2000
EP 0786484 A	30-07-1997	DE 19602684 C	28-08-1997
		DE 59701541 D	08-06-2000
		JP 9208691 A	12-08-1997
		US 5864007 A	26-01-1999
GB 1099759 A	17-01-1968	NONE	
DE 2230732 A	10-01-1974	BE 801331 A	26-12-1973
		DK 133817 B	26-07-1976
		FR 2204650 A	24-05-1974
		GB 1396232 A	04-06-1975
		IT 985747 B	20-12-1974
		JP 1118618 C	28-10-1982
		JP 49062598 A	18-06-1974
		JP 57008817 B	18-02-1982
		NL 7308752 A,B,	27-12-1973
		US 3875121 A	01-04-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12053

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G69/20 C08G69/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 872 508 A (INVENTA AG) 21. Oktober 1998 (1998-10-21) Seite 4, Zeile 2 -Seite 4, Zeile 41 Seite 5, Zeile 29 -Seite 5, Zeile 35 Beispiele 68,70,71 Ansprüche 1,5,12,14,15 & DE 197 15 679 A 22. Oktober 1998 (1998-10-22) ---	1-19
A	EP 0 786 484 A (INVENTA AG) 30. Juli 1997 (1997-07-30) Ansprüche 1-6 ---	1-31
A	GB 1 099 759 A (DU PONT) 17. Januar 1968 (1968-01-17) Beispiele 1,2 Ansprüche 1,13-17,19 ---	1-31

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. April 2001	26/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12053

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 22 30 732 A (BAYER AG) 10. Januar 1974 (1974-01-10) Ansprüche 1-4 _____	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12053

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0872508 A	21-10-1998	DE 19715679 A	22-10-1998
		AU 724986 B	05-10-2000
		AU 6068098 A	22-10-1998
		BR 9801063 A	14-12-1999
		CA 2231821 A	15-10-1998
		CN 1196361 A	21-10-1998
		DE 59800236 D	21-09-2000
		ES 2151304 T	16-12-2000
		JP 10292041 A	04-11-1998
		PL 325808 A	26-10-1998
		US 6013758 A	11-01-2000
EP 0786484 A	30-07-1997	DE 19602684 C	28-08-1997
		DE 59701541 D	08-06-2000
		JP 9208691 A	12-08-1997
		US 5864007 A	26-01-1999
GB 1099759 A	17-01-1968	KEINE	
DE 2230732 A	10-01-1974	BE 801331 A	26-12-1973
		DK 133817 B	26-07-1976
		FR 2204650 A	24-05-1974
		GB 1396232 A	04-06-1975
		IT 985747 B	20-12-1974
		JP 1118618 C	28-10-1982
		JP 49062598 A	18-06-1974
		JP 57008817 B	18-02-1982
		NL 7308752 A,B,	27-12-1973
		US 3875121 A	01-04-1975