(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 13 543 B4** 2015.12.03

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 13 543.6**
(22) Anmeldetag: **25.03.1999**
(43) Offenlegungstag: **30.09.1999**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **03.12.2015**

(51) Int Cl.: ***C08G 63/66*** (2006.01)
C08G 63/195 (2006.01)
C08G 63/81 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)
C08G 65/02 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
100195/1998 27.03.1998 JP

(73) Patentinhaber:
Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte PartmbB, 81925 München, DE

(72) Erfinder:
Nishikubo, Tadatomi, Fujisawa, Kanagawa, JP;
Kameyama, Atsushi, Yokohama, Kanagawa, JP

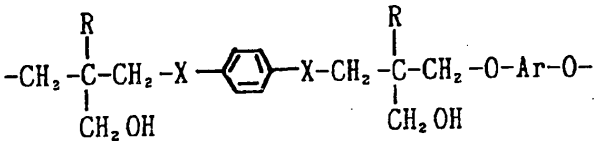
(56) Ermittelter Stand der Technik:

JP H10- 139 866 A

NISHIKUBO, Tadatomi ; KAMEYAMA, Atsushi ; SUZUKI, Akira: A novel synthesis of polyesters with pendant hydroxyl groups by polyaddition of bis(oxetane) with dicarboxylic acids catalyzed by quaternary onium salts. In: Reactive & Functional Polymers, Vol. 37, 1998, S. 19-25. - ISSN 1381-5148.

(54) Bezeichnung: **Polyadditions-Copolymer und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Polyadditions-Copolymer, das Struktureinheiten, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden, aufweist:



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Ar ein Bisphenolrest und X eine CH_2O-Gruppe oder eine COO-Gruppe ist.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. GEBIET DER ERFINDUNG

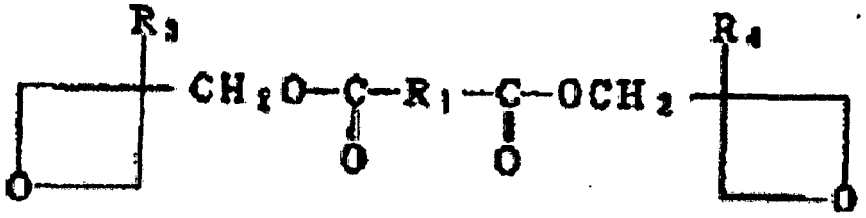
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyadditions-Copolymer und ein Verfahren zu seiner Herstellung, und insbesondere ein Polyadditions-Copolymer, das an den Seitenketten reaktive Hydroxylgruppen aufweist, und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

2. BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK

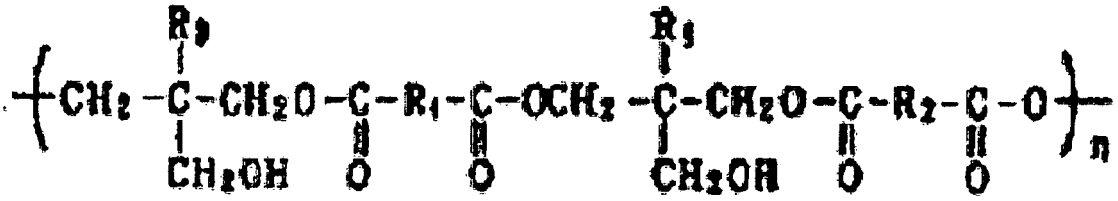
[0002] Es ist bekannt, dass cyclische, einen dreigliedrigen oder viergliedrigen Ring enthaltende Etherverbindungen aufgrund der Ringdistorsionsengergie oder der starken Elektronenanziehung endocyclischer Sauerstoffatome eine ungleichmäßige elektrische Ladungsverteilung aufweisen, und deshalb durch eine hohe Reaktivität gekennzeichnet sind. Vor allem reagieren Epoxyverbindungen, die eine einen dreigliedrigen Ring enthaltende Etherstruktur aufweisen, leicht mit verschiedenen nukleophilen oder elektrophilen Reagenzien und werden daher häufig in organischen Synthesereaktionen eingesetzt. Polyadditionsreaktionen, z. B. die Polyadditionsreaktion einer Diepoxyverbindung mit einem Dicarbonsäuredichlorid sind auch bekannt.

[0003] Andererseits ist es bekannt, dass Oxetanverbindungen, d. h. cyclische Etherverbindungen, die eine viergliedrigen Ring enthalten, z. B. in Gegenwart von Lewissäuren als Initiator leicht einer Ringöffnungspolymerisation unterzogen werden können, um Polyether hoher Molekulargewichte zu erhalten; über Additionsreaktionen, die Oxetanverbindungen einsetzen, wurde jedoch, mit der Ausnahme der Herstellung von löslichen Polymeren durch Polyadditionsreaktion einer Bisoxetanverbindung und eines Dithiols, die durch die gegenwärtigen Erfinder beschrieben wurde [Polymer Preprints, Japan, 46, 298 (1997)], noch nicht berichtet.

[0004] JP H10-139866 A beschreibt die Polyadditionsreaktion eines Bisoxetans der Formel II mit einer Dicarbonsäure der Formel HOOC-R_2-COOH in Gegenwart eines quartären Onium-Slzes als Katalysator, um Polyester der Formel I herzustellen.



II



I

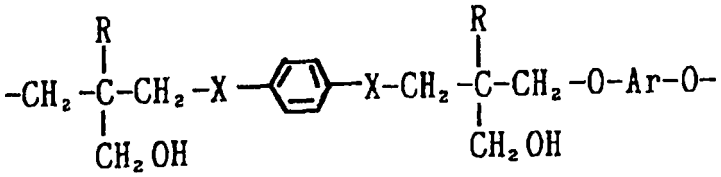
[0005] In einer Veröffentlichung von T. Nishikubo et al. (Reactive & Functional Polymers, 1998, Vol. 37, 19–25) werden ebenfalls Polyadditionen von Bisoxetanen mit Dicarbonsäuren beschrieben, zum Beispiel die Polyad-

dition von Bis(3-methyl-3-oxetanylmethyl)terephthalat mit Adipinsäure in Gegenwart eines quartären Onium-Salzes als Katalysator.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

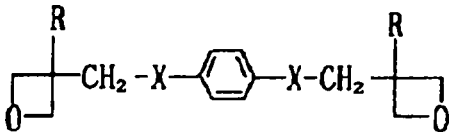
[0006] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Polyadditions-Copolymer, das an den Seitenketten reaktive Hydroxylgruppen aufweist, und ein Verfahren zu seiner Herstellung zur Verfügung zu stellen.

[0007] Durch die vorliegende Erfindung wird ein neues Polyadditions-Copolymer zur Verfügung gestellt, das Struktureinheiten aufweist, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



worin R eine Niedrigalkylgruppe, nämlich eine Alkylgruppe, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, Ar ein Bisphenolrest und X eine CH_2O-Gruppe oder eine COO-Gruppe ist.

[0008] Das vorliegende neue Polyadditions-Copolymer kann durch Copolymerisationsreaktion einer Bisoxetanverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



und einer Bisphenolverbindung HO-Ar-OH, worin R, Ar und X dieselbe Bedeutung wie oben definiert aufweisen, hergestellt werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die durch die voranstehende allgemeine Formel dargestellte Bisoxetanverbindung kann durch Reaktion eines Moläquivalentes eines 3-Niedrigalkyl-3-methyloloxetans mit 2 Moläquivalenten p-Xylyloldihalogenid oder Terephthalsäuredihalogenid hergestellt werden. Die Reaktion kann in Gegenwart z. B. eines quaternären Oniumsalzes oder eines tertiären Amins als Katalysator durchgeführt werden. Im Fall von p-Xylyloldihalogenid können z. B. NaOH und KOH zusammen eingesetzt werden.

[0010] Die Bisphenolverbindung, die in äquimolarer Menge, bezogen auf die Bisoxetanverbindung, eingesetzt wird, schließt z. B. Bisphenol A oder dessen 3,3',5,5'-Tetrachlorderivat, Bisphenol F, Bisphenol AF, Bisphenolsulfon oder dessen 3,3',5,5'-Tetrabromderivat, hydrogeniertes Bisphenol A und Bisphenol ein.

[0011] Die Polyadditionsreaktion kann ohne Katalysator, jedoch bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, z. B. eines quaternären Oniumsalzes, Kronenetherkomplexes und/oder einer organischen Sulfonsäure durchgeführt werden, wobei eine höhere Ausbeute oder ein höheres zahlendurchschnittliches Molekulargewicht erhalten wird. Das als Katalysator eingesetzte quaternäre Oniumsalz kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden, und quaternäre Phosphoniumsalze können bevorzugt eingesetzt werden:

$(R_1R_2R_3R_4N)^+X^-$ oder $(R_1R_2R_3R_4P)^+X^-$

worin R_1 bis R_4 jeweils eine Alkylgruppe, die 1 bis 25 Kohlenstoffatome aufweist, eine Alkoxygruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylarylgrupp, eine Aralkylgruppe oder eine Polyoxyalkylengruppe sind, oder zwei oder drei hiervon eine heterocyclische Struktur zusammen mit N oder P bilden, und X^- ein Anion wie Cl^-, Br^-, I^-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, $RCOO^-$. $ROSO_2^-$, RSO^-, $ROPO_2H^-$, CO_3^{--} usw. ist.

[0012] Bevorzugt schließt das quaternäre Oniumsalz quaternäre Ammoniumsalze wie z. B. Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumiodid, Tetraethylammoniumbromid, Te-

traethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumiodid, n-Dodecyltrimethylammoniumbromid, Octadecyltrimethylammoniumbromid, Trimethylbenzylammoniumbromid, Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, Cetylpyridiniumsulfat, Tetraethylammoniumacetat, Trimethylbenzylammoniumbenzoat, Trimethylbenzylammoniumborat, 5-Benzyl-1,5-diazabicyclo[4,3,0]-5-noneniumchlorid, 5-Benzyl-1,5-diazabicyclo[4,3,0]-5-noneniumtetrafluoroborat und quaternäre Phosphoniumsalze wie z. B. Tetraphenylphosphoniumchlorid, Benzyltriphenylphosphoniumbromid, Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, Triphenylmethoxymethylphosphoniumchlorid, Triphenylmethylcarbonylmethylphosphoniumchlorid, Triphenylethoxycarbonylmethylphosphoniumchlorid, Trioctylbenzylphosphoniumchlorid, Trioctylmethylphosphoniumchlorid, Trioctylethylphosphoniumacetat, Tetraoctylphosphoniumchlorid, Trioctylethylphosphoniumdimethylphosphat ein.

[0013] Die Reaktion der Bisoxetanverbindung und der Bisphenolverbindung kann auch in Gegengwart eines Kronenetherkomplexes als Katalysator durchgeführt werden. Kronenether für diesen Zweck schließen z. B. 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6, 21-Krone-7 und 24-Krone-8 ein, die als Komplexe mit organischen Salzen wie z. B. KF, KCl, KBr, CsF, CsCl, CsBr, Kaliumthiocyanat, Natriumphenoxid, Kaliumphenoxid, Natriumbenzoat, Kaliumbenzoat, Natriumacetat und Kaliumacetat eingesetzt werden. Organische Sulfonsäure als Katalysator schließt z. B. p-Toluolsulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure ein.

[0014] Die als Katalysator einsetzbaren quaternären Oniumsalze, Kronenetherkomplexe und organischen Sulfonsäuren können in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 mol-%, bevorzugt etwa 2 bis etwa 10 mol-%, bezogen auf die Bisoxetanverbindung, eingesetzt werden.

[0015] Die Polyaddionsreaktion mit oder ohne Katalysator kann auch ohne organisches Lösungsmittel durchgeführt werden, ein organisches Lösungsmittel wie z. B. ein aromatischer Kohlenwasserstoff (z. B. Benzol, Toluol, Xylol), ein halogenierter aromatischer Kohlenwasserstoff (z. B. Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol), ein aromatischer Alkoxykohlenwasserstoff (z. B. Anisol), ein aprotisches polares Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetatamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid) kann jedoch z. B. in einem Verhältnis von etwa 0,5 bis 20 Volumeneinheiten/Gewichtseinheit (ml/g), bevorzugt etwa 2 bis etwa 10 Volumeneinheiten/Gewichtseinheit (ml/g), bezogen auf die Monomermischung, eingesetzt werden.

[0016] Die Polyadditionsreaktion kann bei einer Temperatur von etwa 100° bis etwa 200°C, bevorzugt etwa 120° bis etwa 160°C, für etwa 1 bis etwa 120 Stunden, bevorzugt für etwa 10 bis etwa 100 Stunden, durchgeführt werden, wobei ein Polyadditions-Copolymer, das ein Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn von etwa 2.000 bis etwa 50.000, bevorzugt etwa 5.000 bis etwa 20.000 aufweist, gebildet werden kann.

[0017] Eine Polyadditionsreaktion einer Bisepoxyverbindung und einer bifunktionellen Verbindung, die aktive Wasserstoffatome aufweist, scheint kaum lösliche Polymere zu liefern, da die Polyadditionsreaktion zwischen den Hydroxylgruppen der resultierenden Seitenketten und den Epoxygruppen verläuft, während im Fall des Einsatzes einer Oxetanverbindung, die einen 4-gliedrigen Ring enthält, keine solche Reaktion zwischen den Hydroxylgruppen der resultierenden Seitenketten und dem Oxetanring abläuft, so dass lösliche Polymere leicht erhalten werden können. Weiterhin weisen die resultierenden löslichen Polymere reaktive primäre Hydroxylgruppen an den Seitenketten auf und können daher wirkungsvoll als reaktive Polymere eingesetzt werden.

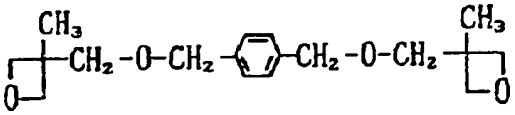
BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0018] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend durch die Referenzbeispiele und Beispiele im Detail beschrieben.

REFERENZBEISPIEL 1

[0019] Eine Lösung, die 14,17 g (0,053 mol) p-Xylyloldibromid, gelöst in 320 ml Toluol, 10,96 g (0,107 mol) 3-Methyl-3-methyloloxetan und 4,99 g (0,015 mol) Tetrabutylammoniumbromid enthält, und eine 50 Gew.-%ige wässrige Natriumhydroxidlösung (NaOH 85 g/H_2O 85 ml) wurden in einen Dreihalskolben, der eine Kapazität von 1 l aufwies, gefüllt und bei 50°C für 2 Stunden mit einem Drei-eins-Motor stark gerührt.

[0020] Nach der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt in eine Toluolschicht und eine wässrige Schicht getrennt, und die Toluolschicht wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat über Nacht getrocknet, das Toluol wurde abdestilliert und das Produkt einer präparativen Chromatographie unterworfen, wobei 3,56 g (Ausbeute: 22%) 1,4-Bis[3-(3-methyloxetanyl)methoxymethyl]benzol [BMOB], das die folgende Formel aufweist, als farblose, transparente Flüssigkeit erhalten wurde:



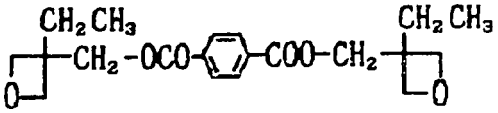
Infrarotabsorptionsspektrum: 1253 cm^{-1} (C-O-C Ether)
985 cm^{-1} (C-O-C cyclischer Ether)

^{1}H-NMR(200 MHz, TMS, $CDCl_3$) δ (ppm):
1,34 (s, 6,0H, $-CH_3$), 3,53 (s, 4,0H, C-CH_2-OCO), 4,45 (d, 2,1H, J = 5,9 Hz, $-CH_2$-O-, Oxetan), 4,65 (d, 2,0H, J = 5,9 Hz, $-CH_2$-O-, Oxetan), 8,14 (s, 4,0H, aromatisches H).

REFERENZBEISPIEL 2

[0021] 31,95 g (0,350 mol) 3-Ethyl-3-methyloloxetan wurden in einen Dreihalskolben, der eine Kapazität von 500 ml aufwies, gefüllt, und dann wurden 100 ml Tetrahydrofuran zugefügt, um das 3-Ethyl-3-methyloloxetan zu lösen. Dann wurde 35,57 g (0,175 mol) Terephthalsäuredichlorid, das mit 100 ml Tetrahydrofuran verdünnt war, unter Eiskühlung über einen Zeitraum von 20 Minuten zur Lösung zugetropft, und weiterhin wurde 53,13 g (0,525 mol) Triethylamin, das mit 100 ml Tetrahydrofuran verdünnt war, unter Eiskühlung über einen Zeitraum von 20 Minuten zugetropft. Die resultierende Mischung wurde unter Eiskühlung für etwa 3 Stunden gerührt.

[0022] Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in 500 ml destilliertes Wasser gegeben, um das Reaktionsprodukt auszufällen. Das ausgefällte Produkt wurde hieraus durch Filtration abgetrennt, aus einer Lösungsmittelmischung aus n-Hexan-Methylethylketon in einem Volumenverhältnis von 1:1 umkristallisiert und bei 60°C unter verringertem Druck für 10 Stunden getrocknet, wobei 23,41 g (Ausbeute: 40%) Bis[3-(3-ethyloxetanyl)methyl]terephthalat, das die folgende Formel aufweist, als weiße Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 126,0°~127,0°C aufweisen, erhalten wurde:

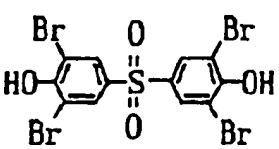


Infrarotabsorptionsspektrum: 1711 cm^{-1} (C=O)
1509 cm^{-1} (aromatische C=C)
1253 cm^{-1} (C-O-C Ether)
985 cm^{-1} (C-O-C cyclischer Ether)

^{1}H-NMR(200 MHz, TMS, $CDCl_3$) δ (ppm):
1,44 (s, 6,0H, $-CH_3$), 4,43 (s, 4,0H, C-CH_2-O), 4,49~4,65 (m, 12,2H, $-CH_2$-O-, Oxetan, aromatische $-CH_2$-Gruppe), 8,14 (s, 4,0H, aromatisches H).

REFERENZBEISPIEL 3

[0023] 21,95 g (0,088 mol) Bisphenolsulfon wurden in einen Dreihalskolben, der eine Kapazität von 1 1 aufwies, gefüllt, und 150 ml destilliertes Wasser wurden zugefügt. Dann wurde die Mischung unter Rühren erwärmt, und 56,10 g (0,351 mol) Brom wurden zugetropft, während die Mischung auf 90°C gehalten wurde. Die Mischung wurde bei dieser Temperatur für 4 Stunden unter Rühren reagieren gelassen, und dann wurde das Reaktionsprodukt bei Raumtemperatur durch Filtration abgetrennt, nacheinander mit einer wässrigen Natriumsulfitlösung und destilliertem Wasser gewaschen, aus einer Lösungsmittelmischung aus n-Hexan-Methylethylketon in einem Volumenverhältnis von 1:1 dreimal umkristallisiert und unter verringertem Druck für 72 Stunden getrocknet, wobei 33,80 g (Ausbeute: 68%) 3,3',5,5'-Tetrabrombisphenolsulfon, das die folgende Formel aufweist, als weiße Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 288,7°~289,5°C aufwiesen, erhalten wurden:



Infrarotabsorptionsspektrum: 3388 cm^{-1} (OH)
1116 cm^{-1} (S=O)
602 cm^{-1} (Br)

^{1}H-NMR(200 MHz, TMS, $CDCl_3$) δ (ppm):
3,92 (s, 2,1H, -OH), 8,12 (s, 4,0H, aromatisches H)

BEISPIEL 1

[0024] 0,011 g (0,025 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid [TPPB] und ein Rotor wurden in eine röhrenförmige Ampulle in einem Trockenbehälter bei einer Feuchtigkeit von 10% oder weniger eingebracht und unter verringertem Druck für 5 Stunden bei 60°C getrocknet, und dann wurden 0,167 g (0,5 mmol) 1,4-bis[3-(3-Ethyloxetanyl)-methoxymethyl]benzol [BEOB], 0,183 g (0,5 mmol) 3,3',5,5'-Tetrachlorbisphenol A und 0,3 ml (2 mol/l) N-Methylpyrrolidon in die röhrenförmige Ampulle im Trockenbehälter zugefügt. Dann wurde die Ampulle mit einem Zwei-Wegehahn verbunden, im festverschlossenen Zustand aus dem Trockenbehälter entnommem und in der folgenden Art und Weise entgast.

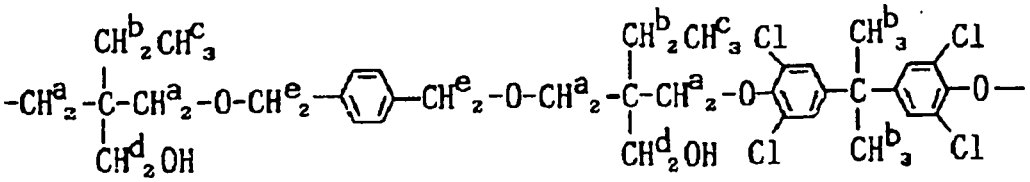
[0025] Die röhrenförmige Ampulle wurde in flüssigen Stickstoff getaucht, um das Innere des Reaktionssystems zu gefrieren, dann unter verringerten Druck gesetzt, anschließend ein paar Minuten in Wasser getaucht, um das Innere aufzutauen, und mit trockenem Stickstoff gespült. Diese Operationen wurden kontinuierlich zweimal wiederholt, gefolgt von einer nochmaligen Druckverringerung im gefrorenen Zustand und dem Versiegeln der röhrenförmigen Ampulle. Nachdem sichergestellt war, dass die Probe aufgetaut war, wurde die Probe in einem Ölbad für 96 Stunden unter Rühren bei 160°C erwärmt.

[0026] Nach der Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit Chloroform verdünnt, und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, und die Chloroformschicht wurde in n-Hexan gegeben, um das Fällungsprodukt zu erhalten, gefolgt von einer Reinigung des Fällungsproduktes durch Umkristallisation und Trocknen bei Raumtemperatur unter verringertem Druck, wobei 0,347 g (Ausbeute: 99%) eines gelben, pulverförmigen Polymers erhalten wurden.

[0027] Zahlendurchschnittliches Molekulargewicht Mn (durch GPC des Dimethylformamideluates: Polystyrolbasis): 13.600
Mw/Mn: 2,33

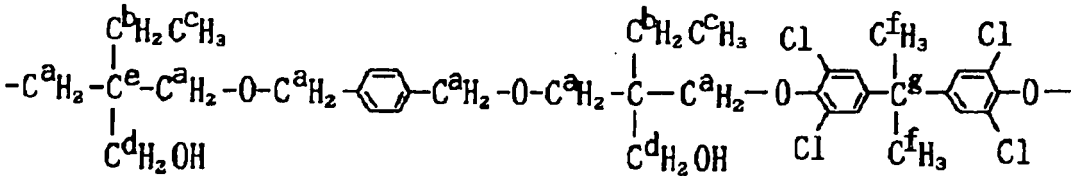
Infrarotabsorptionsspektrum: 3458 cm^{-1} (OH)
1083 cm^{-1} (C-O-C Ether)

^{1}H-NMR(200 MHz, TMS, $CDCl_3$) δ (ppm):
0,85~0,98 (m, 6,0H, H^c), 1,58 (bs, 10,3H, H^b), 2,66 (bs, 2,0H, -OH), 3,57~3,77 (m, 7,8H, H^a), 4,02 (bs, 4,0H, H^d), 4,53 (bs, 4,0H, H^e), 7,08~7,30 (m, 7,7H, aromatisches H)



^{13}C-NMR(200 MHz, TMS, $CDCl_3$) δ (ppm):
7,63 (C^c), 22,77 (C^b), 30,26 (C^f), 42,39 (C^e), 43,42 (C^d), 66,23 (C^a), 73,35 (C^g),
127,27, 127,58, 129,04, 137,58, 146,77, 148,99 (aromatische

C)



Elementaranalyse ($C_{35}H_{42}O_6Cl_4$):
Berechnet C: 60,01%, H: 6,04%
Gefunden C: 59,97%, H: 6,10%

BEISPIELE 2 BIS 5

[0028] Die gleiche molare Menge Bisphenol A (0,114 g für Beispiel 2), Bisphenol AF (0,168 g für Beispiel 3), Bisphenolsulfon (0,125 g für Beispiel 4) oder des in Referenzbeispiel 3 erhaltenen 3,3',5,5'-Tetrabrombisphenolsulfons (0,285 g für Beispiel 5) wurde anstelle des in Beispiel 1 eingesetzten 3,3',5,5'-Tetrachlorbisphenol A (TCBPA) eingesetzt, um in n-Hexan unlösliche Polymere zu erhalten.

BEISPIEL 6

[0029] Die gleiche molare Menge BMOB, das in Referenzbeispiel 1 erhalten wurde, wurde anstelle des in Beispiel 1 eingesetzten BEOB eingesetzt, um in n-Hexan unlösliche Polymere zu erhalten.

[0030] Die Ergebnisse der Beispiele 2 bis 6 sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Ausbeute (%)	Mn	Mw/Mn
2	53	3000	1,14
3	55	3100	1,20
4	79	3100	1,20
5	100	6500	1,43
6	99	14400	2,83

BEISPIEL 7

[0031] Die gleiche molare Menge anderer Katalysatoren wurde anstelle des in Beispiel 1 eingesetzten TPPB-Katalysators eingesetzt, um in n-Hexan unlösliche Polymere zu erhalten. Im Fall der Kombination von $CF_3SO_3H/(C_6H_5)_4PBr$ wurden die Katalysatorkomponenten in gleichen molaren Anteilen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Katalysator	Ausbeute (%)	Mn	Mw/Mn
Keiner	51	3200	1,11
p-Toluolsulfonsäure	56	5400	1,26
$CF_3SO_3H/(C_6H_5)_4PBr$	60	4900	1,26
18-Krone-6·KCl	97	6300	1,19
18-Krone-6·KBr	100	9200	1,76
18-Krone-6·KI	97	9300	1,45
Dibenzo-18-Krone-6· CsF	100	5300	1,19
Dibenzo-18-Krone-6· CsCl	97	5100	1,18
Dibenzo-18-Krone-6· CsBr	100	5600	1,22
$(C_4H_9)_4NCl$	75	2400	1,18
$(C_4H_9)_4NBr$	71	2500	1,24
$(C_4H_9)_4NI$	76	2500	1,20
$(C_4H_9)_4PCl$	87	2700	1,78

$(C_4H_9)_4PBr$	87	3500	1,61
$(C_6H_5)_4PCl$	78	4000	1,16
$(C_6H_5)_4PI$	99	9000	1,48

BEISPIEL 8

[0032] Die gleiche Menge anderer Lösungsmittel wurde anstelle des in Beispiel 1 eingesetzten N-Methylpyrrolidons eingesetzt, um in n-Hexan unlösliche Polymere zu erhalten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Lösungsmittel	Ausbeute (%)	Mn	Mw/Mn
Keines	100	11700	2,19
o-Dichlorbenzol	99	6600	1,20
Sulfolan	98	10000	1,82
Dimethylacetamid	100	15200	1,85
Dimethylformamid	100	8400	1,23

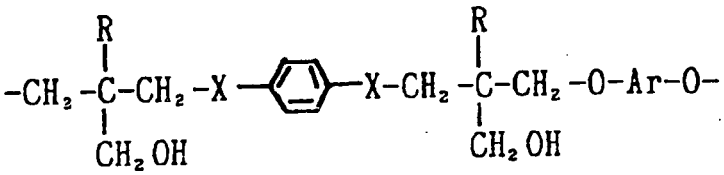
[0033] Die Löslichkeiten der in Beispiel 1, Beispiel 5 und Beispiel 6 erhaltenen Polymere sind in der folgenden Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

		Polymer	
Lösungsmittel	Beispiel 1	Beispiel 5	Beispiel 6
n-Hexan	–	–	–
Methanol	–	–	–
Aceton	++	++	++
Acetonitril	–	–	–
Ethylacetat	++	–	++
Dioxan	++	++	++
Tetrahydrofuran	++	++	++
Toluol	++	–	++
Chlorbenzol	++	–	++
Dimethylformamid	++	++	++
Dimethylacetamid	++	++	++
Dimethylsulfoxid	++	++	++
(Anmerkungen)	++: Löslich bei Raumtemperatur		
	+: Löslich unter Erwärmen		
	+–: Teilweise löslich oder Schwellung		
	–: Unlöslich		

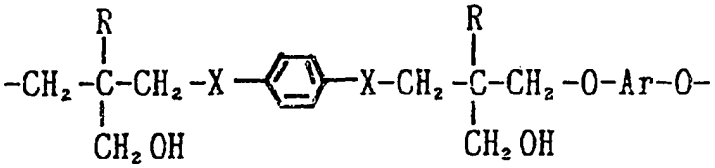
Patentansprüche

1. Polyadditions-Copolymer, das Struktureinheiten, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden, aufweist:

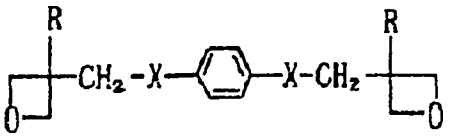


worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Ar ein Bisphenolrest und X eine CH_2O-Gruppe oder eine COO-Gruppe ist.

2. Verfahren zur Herstellung einer Polyadditionsverbindung, die Struktureinheiten, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel, aufweist:



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Ar ein Bisphenolrest und X eine CH_2O-Gruppe oder eine COO-Gruppe ist, umfassend eine Copolymerisationsreaktion einer Bisoxetanverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



worin R und X die oben definierten Bedeutungen aufweisen, mit einer Bisphenolverbindung HO-Ar-OH, worin Ar die oben definierte Bedeutung aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, worin die Copolymerisationsreaktion ohne Katalysator durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2, worin die Copolymerisationsreaktion in Gegenwart eines Katalysators, ausgewählt aus einem quaternären Oniumsalz, einem Kronenetherkomplex und einer organischen Sulfonsäure durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, worin der Katalysator in einer Menge von 1 bis 20 mol-%, bezogen auf die Bisoxetanverbindung, eingesetzt wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, worin die Copolymerisationsreaktion in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, worin das organische Lösungsmittel ein aromatischer Kohlenwasserstoff, ein halogenierter Kohlenwasserstoff, ein aromatischer Alkoxykohlenwasserstoff oder ein aprotisches polares Lösungsmittel ist.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, worin die Copolymerisationsreaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.

Es folgen keine Zeichnungen