

(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
09. Mai 2019 (09.05.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/086140 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/76 (2006.01) C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/000495

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2018 (31.10.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 010 165.5
02. November 2017 (02.11.2017) DE

(71) Anmelder: **FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA** [DE/DE]; Fürstengraben 1, 07743 Jena (DE).

(72) **Erfinder: KÜHL, Natascha**; Rudolstädter Str. 82a, 07745 Jena (DE). **ZEHEL, Stefan**; Ziegesarstr. 7, 07747 Jena (DE). **ABEND, Marcus**; Magdelstieg 50, 07745 Jena (DE). **HAGER, Martin**; Am Hankelsberg 37, 07774 Dornburg-Camburg (DE). **SCHUBERT, Ulrich Sigmar**; Botzstr. 5, 07743 Jena (DE).

(74) **Anwalt: ACKERMANN, Joachim**; Antoniterstrasse 9, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) **Title:** SELF-HEALING POLYMERS AND THEIR USE

(54) **Bezeichnung:** SELBSTHEILENDE POLYMERE UND DEREN VERWENDUNG

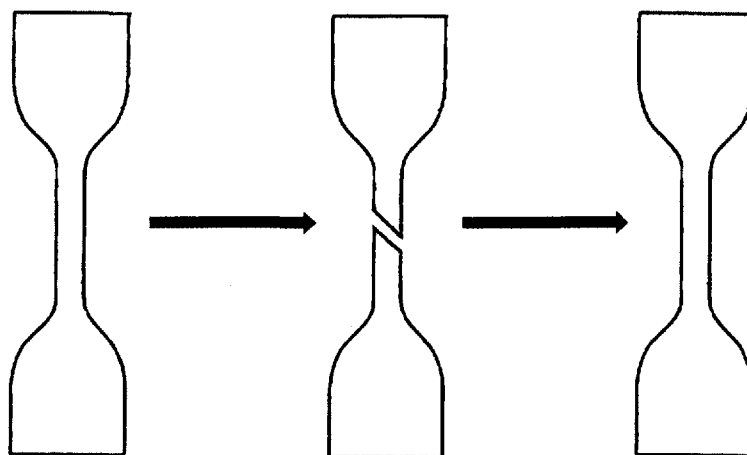


Abbildung 3

(57) **Abstract:** The invention relates to polymers containing functional groups of formula I -NR₁-CO-X-Ar₁-(X-CO-NR₂)_n- (I) wherein X is a bivalent group of formula -O-, -S- or -NR₂-, R₁ and R₂ are hydrogen, C₁-C₆-alkyl or aryl independently of one another, Ar₁ is an n+1-valent carbocyclic aromatic group or an n+1-valent group Ar₄-(C_aH_{2a})_b, wherein a is a whole number from 1 to 4, and b is a whole number from 1 to n, Ar₄ is an n+1-valent carbocyclic aromatic group, and wherein the groups Ar₁ and Ar₄ have at least one substituent, which is selected from the haloalkyl-, nitro-, nitrile-, fluorine-, chlorine-, bromine-, carboxyl-, carboxyl ester-, carboxyl amide-, sulphonic acid-, sulphonic acid ester-, sulphonic acid amide-, formyl- or alkyl carbonyl-group, or Ar₁ is an n+1-valent heterocyclic aromatic group or an n+1-valent group Ar₅-(C_aH_{2a})_b, wherein a is a whole number from 1 to 4, and b is a whole number from 1 to n, Ar₅ is an n+1-valent heterocyclic aromatic group, and wherein the groups Ar₁ and Ar₅ have optionally one or more substituents, which are preferably selected from the haloalkyl-, nitro-, nitrile-, fluorine-, chlorine-, bromine-, carboxyl-, carboxyl ester-, carboxyl amide-, sulphonic acid-, sulphonic acid ester-, sulphonic acid amide-, formyl- or alkyl carbonyl-group, and n is a whole number from 1 to



WO 2019/086140 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

4. The polymers have self-healing properties and also behave like vitrimers when present in the form of polymer networks. They can be used, in particular, for the production of coatings.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden Polymere enthaltend funktionelle Gruppen der Formel I -NR₁-CO-X-Ar₁-(X-CO-NR₂)_n- (I) worin X ein zweiwertiger Rest der Formel -O-, -S- oder -NR₂- ist, R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Aryl sind, Ar₁ ein n+1 -wertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist oder ein n+1 -wertiger Rest Ar₄-(C_aH_{2a})_b, worin a eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, und b eine ganze Zahl von 1 bis n ist, Ar₄ ein n+1 -wertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist und wobei die Reste Ar₁ und Ar₄ mindestens einen Substituenten tragen, der ausgewählt wird aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, oder Ar₁ ein n+1 -wertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist oder ein n+1 -wertiger Rest Ar₅-(C_aH_{2a})_b, worin a eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, und b eine ganze Zahl von 1 bis n ist, Ar₅ ein n+1 -wertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist und wobei die Reste Ar₁ und Ar₅ gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten tragen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist. Die Polymeren weisen selbstheilende Eigenschaften auf und in der Form von Polymernetzwerken vorliegend auch vitrimeres Verhalten. Sie lassen sich insbesondere zur Herstellung von Beschichtungen einsetzen.

Beschreibung

5

Selbstheilende Polymere und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft selbstheilende Polymere, die durch mindestens eine reversible Urethanbindung vernetzt sind, deren Herstellung und Verwendung, beispielsweise
10 als Konstruktionswerkstoffe oder als Beschichtungsmaterialien.

Selbstheilende Polymere sind bereits bekannt. Diese Materialien sind in der Lage, einen mechanischen Schaden teilweise bzw. vollständig zu heilen und somit die ursprünglichen Materialeigenschaften zumindest teilweise zu regenerieren. Sie
15 eignen sich daher besonders als Beschichtungsmaterial, um eine auftretende Korrosion zu verhindern oder sie zu erschweren. Weiterhin sind auch Anwendungen als Konstruktionswerkstoff möglich.

Aus wirtschaftlicher Sicht ist es entscheidend, dass selbstheilende Polymere
20 synthetisch leicht zugänglich sind und dass es möglich ist, unter relativ einfachen Bedingungen eine Schadensbehebung (Heilung) vorzunehmen.

Vitrimereartige Polymere, auch Vitrimere genannt, sind Polymere, welche sich bei Raumtemperatur wie ein Duroplast verhalten, also ein stark vernetztes Polymer
25 ausbilden. Durch Temperaturerhöhung werden im Polymer vorhandene reversible Gruppen aufgespalten, wodurch eine teilweise Auflösung des Polymernetzwerkes stattfindet und das Material dabei erweicht. Dies ermöglicht eine Vielzahl von Eigenschaften, wie zum Beispiel eine leichte thermische Verarbeitbarkeit oder auch die Möglichkeit des Recyclings, was mit gewöhnlichen Duroplasten nicht möglich ist.

30

Bekannte selbstheilende Polymere lassen sich grundsätzlich in zwei Arten unterteilen. Einerseits existieren extrinsische und andererseits intrinsische selbstheilende Polymere. Im Fall der extrinsischen Heilung wird ein Heilmittel benötigt, welches in einem Reservoir in der Polymermatrix vorhanden sein muss. Diese Einbettung
5 kann auf unterschiedliche Weise erfolgen.

Zum Einen ist hierbei die Nutzung von (Nano)kapseln möglich (S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan: „Autonomic healing of polymer composites“, Nature, 409, 2001, 794-
10 797) oder andererseits sind vaskuläre Netzwerke möglich (K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White: „Self-healing materials with microvascular networks“, Nat. Mater., 6, 2007, 581-585 und K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White: „Self-healing materials with microfluidic networks“, WO 2009029319 A2). Hierbei kommen verschiedene Polymermatrizes
15 zum Einsatz, wie z.B. Epoxidharze (S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan: „Autonomic healing of polymer composites“, Nature, 409, 2001, 794-797), Polyurethane (J. F. Patrick, N. R. Sottos, S. R. White: „Microvascular based self-healing polymeric foam“, Polymer, 53, 2012, 4231-4240) oder Polysiloxane (M. W. Keller, S. R. White, N. R. Sottos: „A self-healing poly(dimethylsiloxane) Elastomer“, Adv. Funct. Mater.
20 17, 2007, 2399-2404). Als Heilmittel werden hauptsächlich Derivate verwendet, die sich für eine Ringöffnungspolymerization eignen (S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan: „Autonomie healing of polymer composites“, Nature, 409, 2001, 794-797). Dabei ist
25 zusätzlich ein Katalysator notwendig, der nach Aufbruch der Kapsel die Vernetzung induziert und somit die Heilung ermöglicht (P. V. Braun, S. H. Cho, S. R. White, N. R. Sottos, H. M. Andersson: „Self-healing polymers“, WO2006/121609 A1).

Beispiele für weitere Vernetzungsreaktion sind Michael-Additionen, aber auch die
30 Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen (Bildung von Urethanen) (J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. Wwhite, N. R. Sottos: „Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers“, Macromolecules 41, 2008, 9650-9655) oder Thiolen

(Bildung von Thiourethanen) (X. K. D. Hillewaere, R. F. A. Teixeira, L. T. T. Nguyen, J. A. Ramos, H. Rahier, F. E. Du Prez: „Autonomous self-healing of epoxy thermosets with thiol-isocyanate chemistry“, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 2014, 5575-5583). Die Kapseln bestehen zumeist aus Polyharnstoffen, Polyurethanen oder
5 Gemischen dieser beiden.

Das Konzept der intrinsischen Selbstheilung basiert auf der Fähigkeit eines Materials, ohne zusätzliches eingekapseltes Heilungsmittel Risse zu schließen. Hierfür sind allerdings reversible chemische Prozesse notwendig, die eine Heilung
10 ermöglichen.

Dies können einerseits supramolekulare Wechselwirkungen sein, wie beispielsweise Metall-Ligand-Bindungen (M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder: „Optically healable supramolecular
15 polymers“, *Nature*, 472, 2011, 334-337) oder ionische Wechselwirkungen (S. J. Kalista Jr., J. R. Pflug, R. J. Varley: „Effect of ionic content on ballistic self-healing in EMAA copolymers and ionomers“, *Polym. Chem*, 4, 2013, 4910-4926). Zusätzlich können auch π - π -Wechselwirkungen genutzt werden (S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. W. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I.
20 W. Hamley, S. J. Rowan: „A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π - π stacking and hydrogen-bonding interactions“, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2010, 12051-12058).

Ein weiteres wichtiges, supramolekulares, dynamisches System stellen Wasserstoff-
25 brücken dar. Diese können verschiedene molekulare Strukturen aufweisen, um die notwendige Reversibilität der Wechselwirkung zu generieren, beispielsweise Ureido-pyrimidin (A. Faghihnejad, K. E. Feldmann, J. Yu, M. V. Tirrell, J. N. Israelachvili, C. J. Hawker, E. J. Kramer, H. Zeng: „Adhesion and surface interactions of a self-healing polymer with multiple hydrogen-bonding groups“, *Adv. Funct. Mater.*, 24,
30 2014, 2322-2333), Thymin (D. Döhler, H. Peterlik, W. H. Binder: „A dual crosslinked self-healing system: Supramolecular and covalent network formation of four-arm star polymers“, *Polymer*, 69, 2015, 264-273) oder Amide (Y. Chen, Z. Guan: „Self-healing

thermoplastic elastomer brush copolymers having a glassy polymethylmethacrylate backbone and rubbery polyacrylate-amide brushes“, Polymer, 69, 2015, 249-254).

Zusätzlich können auch die Wasserstoffbindungen zwischen Harnstoffen (P. Cordier, 5 F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler: „Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly“, Nature, 451, 2007, 977-980) und Urethanen (C.-T. Ho: „Reactive two-part polyurethane compositions and optionally self-healable and scratch-resistant coatings prepared therefrom“, WO 1996/10595 A1 und J. P. Harmon, R. Bass: „Self-healing polycarbonate containing polyurethane nanotube 10 composite“, US 8,846,801 B1) genutzt werden, wobei es sich zumeist um Polymere mit niedrigem Glaspunkt handelt, um eine Selbstheilung zu ermöglichen.

Neben diesen supramolekularen Wechselwirkungen ist es auch möglich, reversible 15 kovalente Systeme zu verwenden. Dafür wurde bisher meistens die Diels-Alder-Reaktion genutzt (X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl: „A thermally remendable cross-linked polymeric material“, Science, 295, 2002, 1698-1702), aber auch dynamische Imin-Reaktionen (H. Li, J. Bai, Z. Shi, Yin: „Environmental friendly polymers based on schiff-base reaction with self-healing, 20 remolding and degradable ability“, Polymer, 85, 2016, 106-113). Des Weiteren können Acylhydrazonbindungen (N. Kuhl, S. Bode, R. K. Bose, J Vitz, A. Seifert, S. Hoepfner, S. J. Garcia, S. Spange, S. van der Zwaag, M. D. Hager, U. S. Schubert: „Acylhydrazones as reversible covalent crosslinkers for self-healing 25 polymers“, Adv. Funct. Mater., 25, 2015, 3295-3301) für selbstheilende Polymere verwendet werden. Schließlich ist es auch möglich, reversible Harnstoffbindungen zu verwenden (U. Burckhardt: „Polyurethane polymer for reversible adhesive bonds“, 25 US 2010/0273008 A1), wobei allerdings sterisch gehinderte Amine genutzt werden müssen, um eine Öffnung durch Erhöhung der Temperatur (J. Cheng, H. Ying: „Dynamic urea bonds for reversible and self-healing polymers“, WO2014/144539 A2 und J. Cheng, H. Ying, Y. Zhang: Dynamic urea bonds for polymers“, WO 2016/- 30 069582 A1) oder durch Wasserzugabe (M. W. Urban, Y. Yang: „Self-repairing polyurethane networks“, WO 2015/073075 A1) zu bewirken.

Ähnliche Gruppen finden auch Verwendung bei der Herstellung von Vitrimeren. Auch hierbei sind dynamische Bindungen in einem Polymernetzwerk notwendig, wie beispielsweise Ester (D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler: „Silica-like malleable materials from permanent organic networks“, Science, 334, 2011, 965-968 und C. Duquenne, M. Melas, S. Beaudrais: „Composition for manufacturing vitrimer resins of epoxy/anhydride type comprising a polyol“, WO2015/162356 A2) sowie Imine (W. Zhang, P. Taynton: „Covalently cross-linked malleable polymers and methods for use“, US 9,453,099 B2 und A. Chao, I. Negulescu, D. Zhang: „Dynamic covalent polymer networks based on degenerative imine bond exchange: Tuning the malleability and self-healing properties by solvent“, Macromolecules, 49, 2016, 6277-6284).

Auch war es möglich Polyhydroxyurethane zur Herstellung zu nutzen (D. J. Fortman, J P. Brutman, C. J. Cramer, M. A. Hillmyer, W. R. Dichtel: „Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers“, J. Am. Chem. Soc., 137, 2015, 14019-14022 und G. Beniah, K. Lun, W. H. Heath, M. D. Miller, K. A. Scheidt, J. M. Torkelson: „Novel thermoplastic polyhydroxyurethane elastomers as effective damping materials over broad temperatures ranges“, Eur. Polym. J., 84, 2016, 770-783), wobei allerdings zusätzliche Hydroxylgruppen einen Austausch bei sehr hohen Temperaturen (über 180 °C) überhaupt erst ermöglichten. Schließlich können auch vinyloge Urethane für die Herstellung von Vitrimeren genutzt werden, wobei auch hier zusätzliche Hydroxyl- oder Aminogruppen notwendig sind, um die Eigenschaften zu generieren (W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolay, L. Leibler, J. M. Winne, F. E. Du Prez: „Vinylogous urethane vitrimers“, Adv. Funct. Mater., 25, 2015, 2451-2457).

25

Hierbei ist allerdings die eigentliche Urethanbindung nicht an der Reversibilität der Bindung beteiligt, sie erhöht lediglich die Reaktivität der Austauschreaktion.

Auch Urethanbindungen an sich können unter bestimmten Umständen thermisch reversibel sein. Dieser Effekt konnte bisher aber nur dafür genutzt werden, um eine verbesserte Verarbeitung solcher Polymere bei sehr hohen Temperaturen zu ermöglichen (R. A. Markle, P. L. Brusky, G. E. Cremeans: „Thermally-reversible

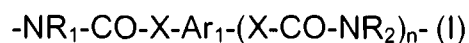
30

isocyanate polymers“, WO1991/011476 A2 und R. A. Markle, J. D. Elhard, D. M. Bigg, S. Sowell, P. L. Brusky, G. E. Cremeans: „Thermally-reversible isocyanate polymers“, US 5,387,667 A). Allerdings wurden bisher nur sehr hohe Öffnungstemperaturen (weit über 150 °C) beschrieben (F. C. Onwumere, J. F. Pazos: „Thermally reversible polymers“, US 5,491,210 A). Somit ist beim aktuellen Stand der Technik eine Selbstheilung bei Temperaturen von bis zu 150°C mit solchen Systemen nicht möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Polymere mit deutlich reduzierter Öffnungstemperatur der Urethanbindung, beispielsweise mit einer Öffnungstemperatur von 150 °C oder darunter, bereitzustellen.

Der Erfindung liegt außerdem die Aufgabe zu Grunde, selbstheilende Polymere mit vitrimeren Eigenschaften bereitzustellen.

Die Erfindung betrifft Polymere enthaltend funktionelle Gruppen der Formel I



worin

X ein zweiwertiger Rest der Formel -O-, -S- oder -NR₂- ist,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Aryl sind,

Ar₁ ein n+1-wertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist oder ein n+1-wertiger Rest

Ar₄-(C_aH_{2a})_b, worin a ein ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise von 1 bis 2 und

besonderes bevorzugt von 1 ist, und b eine ganze Zahl von 1 bis n, vorzugsweise 1

oder 2 und insbesondere 1 ist, Ar₄ ein n+1-wertiger carbocyclisch-aromatischer Rest

ist und wobei die Reste Ar₁ und Ar₄ mindestens einen Substituenten tragen, der

ausgewählt wird aus der Gruppe Haloalkyl, vorzugsweise Teil- oder Perfluor-alkyl,

Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure,

Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, oder A₁ ein n+1-

wertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist oder ein n+1-wertiger Rest Ar₅-

(C_aH_{2a})_b, worin a ein ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise von 1 bis 2 und

besonderes bevorzugt von 1 ist, und b eine ganze Zahl von 1 bis n, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1 ist, Ar₅ ein n+1-wertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist und wobei die Reste Ar₁ und Ar₅ gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten tragend, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe Haloalkyl, vorzugsweise Teil- oder Perfluoralkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, und n eine ganze Zahl von 1 bis 4, und besonders bevorzugt 1 oder 2 bedeutet.

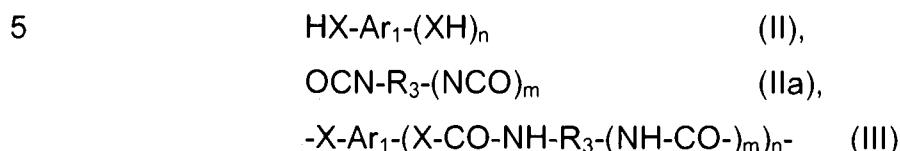
10 Die erfindungsgemäßen Polymere weisen selbstheilende Eigenschaften auf und lassen sich bei vergleichsweise tiefen Temperaturen thermoplastisch verarbeiten.

Dieses ist überraschenderweise auch möglich, wenn die erfindungsgemäßen Polymeren in der Form eines Polymernetzwerks vorliegen. Durch den Einsatz von elektronenarmen aromatischen Verbindungen als funktionaler Baustein der Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung gelingt es, kovalente Bindungen zu erzeugen, die sich bei vergleichsweise tiefen Temperaturen reversibel öffnen lassen.

Die erfindungsgemäßen Polymernetzwerke weisen vitrimeres Verhalten auf. Diese Polymere haben also duromere Eigenschaften, können aber gleichzeitig unter Verwendung von hohen Temperaturen, die aber deutlich unter der Zersetzungstemperatur liegen, als Thermoplast verarbeitet werden.

Um die selbstheilenden Eigenschaften und um das vitrimere Verhalten zu generieren, wird erfindungsgemäß als eine Komponente eine elektronenarme aromatische Amino- oder Hydroxyverbindung mit mindestens einer weiteren Hydroxy-, Thiol- oder Aminogruppe eingesetzt, die in Verbindung mit einer Polyisocyanatverbindung ein Polymer enthaltend funktionelle Gruppen der Formel I ausbildet.

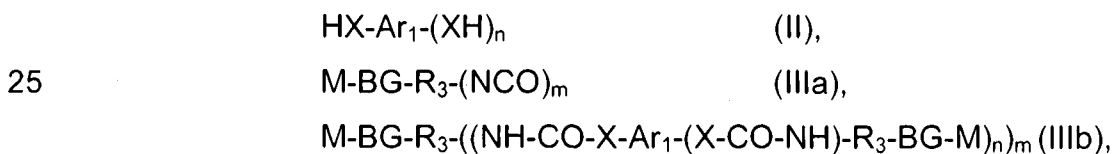
Zur Erzeugung der funktionelle Gruppen der Formel I enthaltenden Polymere können Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel IIa zu Polymeren enthaltend die Struktureinheit der Formel III miteinander umgesetzt werden



worin

- 10 X, R₂ und Ar₁ und n die oben definierte Bedeutung besitzen,
 R₃ ein m+1-wertiger aliphatischer, cycloaliphatischer, carbocyclischer-aromatischer Rest, heterocyclisch-aromatischer Rest oder Aralkylrest ist, der unsubstituiert ist oder der mindestens einen Substituenten trägt, der ausgewählt wird aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclyl, Halogen, Amino, Hydroxy,
 15 Nitro, Nitril, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, und
 m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, vorzugsweise 1 oder 2.

- Alternativ können zur Erzeugung von funktionelle Gruppen der Formel I
 20 enthaltenden Polymeren mit Isocyanatgruppen funktionalisierte Monomere der Formel IIIa mit Verbindungen der Formel II zu Monomeren der Formel IIIb umgesetzt werden, die anschließend polymerisiert werden

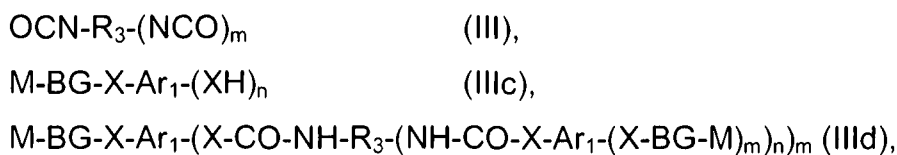


worin

- X, Ar₁, R₃, m und n die oben definierten Bedeutungen besitzen,
 M ein organischer Rest mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung ist,
 30 und
 BG eine kovalente Bindung oder ein zweiwertiger organischer Rest ist.

In einer weiteren Ausführungsform können zur Erzeugung der von funktionelle Gruppen der Formel I enthaltenden Polymeren Polyisocyanate der Formel III mit HX-Gruppen funktionalisierte Monomere der Formel IIIc zu Monomeren der Formel IIIId umgesetzt werden, die anschließend polymerisiert werden

5



worin

10 X, Ar₁, R₃, BG, M, m und n die oben definierten Bedeutungen besitzen.

Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Alkyl, so kann die Alkylgruppe sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein. Eine Alkylgruppe enthält typischerweise ein bis zu zwanzig Kohlenstoffatome, bevorzugt ein bis zu zehn Kohlenstoffatome.

15 Beispiele für Alkylgruppen sind: Methyl, Ethyl, n- Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder Eicosyl. Besonders bevorzugt sind Alkylgruppen mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen. Alkylgruppen können gegebenen-

20 falls substituiert sein, beispielsweise mit Alkoxy, Haloalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclyl, Halogen, Amino, Hydroxy, Nitro, Nitril, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl.

25 Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Alkoxy, so kann die Alkoxygruppe aus einer Alkyleinheit bestehen, die sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein kann. Eine Alkoxygruppe enthält typischerweise ein bis zu zwanzig Kohlenstoffatome, bevorzugt ein bis zu zehn Kohlenstoffatome. Beispiele für Alkoxygruppen sind: Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentyloxy, n-

30 Hexyloxy, n-Heptyloxy, 2-Ethylhexyloxy, n-Octyloxy, n-Nonyloxy, n-Decyloxy, n-Tridecyloxy, n-Tetradecyloxy, n-Pentadecyloxy, n-Hexadecyloxy, n-Octadecyloxy

oder Eicosyloxy. Besonders bevorzugt sind Alkoxygruppen mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Haloalkyl, so kann die Haloalkyl-
5 gruppe sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein. Eine Haloalkylgruppe enthält
typischerweise ein bis zu zwanzig Kohlenstoffatome, die wiederum unabhängig
voneinander mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert sind, bevorzugt
ein bis zehn Kohlenstoffatome. Beispiele für Halogenatome sind Fluor, Chlor, Brom
oder Iod. Bevorzugt sind Fluor und Chlor. Beispiele für Haloalkylgruppen sind:

10 Trifluoromethyl, Difluoromethyl, Fluoromethyl, Bromodifluoromethyl, 2-Chloroethyl, 2-
Bromoethyl, 1,1-Difluoroethyl, 2,2,2-Trifluoroethyl, 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl, 2-Chloro-
1,1,2-trifluoroethyl, Pentafluoroethyl, 3-Bromopropyl, 2,2,3,3-Tetrafluoropropyl,
1,1,2,3,3,3-Hexafluoropropyl, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropyl, 3-Bromo-2-methylpropyl,
4-Bromobutyl, Perfluoropentyl.

15 Bevorzugte Haloalkylgruppen sind Teil- oder Perfluoralkylgruppen mit ein bis sechs
Kohlenstoffatomen, insbesondere Pentafluorethyl oder Trifluormethyl.

Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Cycloalkyl, so ist die Cycloalkyl-
20 gruppe typischerweise eine cyclische Gruppe, enthaltend drei bis acht, vorzugsweise
fünf, sechs oder sieben Ringkohlenstoffatome, die jeweils unabhängig voneinander
substituiert sein können. Beispiele für Substituenten sind Alkylgruppen oder zwei
Alkylgruppen, die zusammen mit den Ringkohlenstoffen, an denen sie gebunden
sind, einen weiteren Ring bilden können. Beispiele für Cycloalkylgruppen sind
25 Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Cycloalkylgruppen können
gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise mit Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl,
Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclyl, Halogen, Amino, Hydroxy, Nitro, Nitril, Carboxyl,
Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid,
Formyl oder Alkylcarbonyl.

30 Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Aryl oder einen carbocyclisch-
aromatischen Rest, so ist die Arylgruppe typischerweise eine cyclische aromatische

Gruppe, enthaltend fünf bis vierzehn Ringkohlenstoffatome, die jeweils unabhängig voneinander substituiert sein können. Beispiele für Substituenten sind Alkylgruppen oder zwei Alkylgruppen, die gemeinsam mit den Ringkohlenstoffatomen, an denen sie gebunden sind, einen weiteren Ring bilden können. Beispiele für Arylgruppen sind Naphthyl, Biphenyl, Anthryl oder insbesondere Phenyl. Arylgruppen können gegebenfalls substituiert sein, beispielsweise mit Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclyl, Halogen, Amino, Hydroxy, Nitro, Nitril, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl. Arylreste Ar_1 weisen mindestens einen elektronenziehenden Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl auf.

Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Heterocyclyl, so handelt es sich dabei typischerweise um eine cyclische Gruppe mit drei bis zehn Ringkohlenstoffatomen und mit mindestens einem Ringheteroatom, die jeweils unabhängig voneinander substituiert sein können. Beispiele für Substituenten sind Alkylgruppen, oder zwei Alkylgruppen die zusammen mit den Ringkohlenstoffen an denen sie gebunden sind einen weiteren Ring bilden können. Beispiele für Heteroatome sind Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Bor, Selen oder Schwefel. Beispiele für Heterocyclylgruppen sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyridyl oder Piperidinyl. Heterocyclylgruppen sind vorzugsweise aromatisch und werden auch als Heteroarylgruppen bezeichnet. Heterocyclylgruppen können gegebenfalls substituiert sein, beispielsweise mit Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclyl, Halogen, Amino, Hydroxy, Nitro, Nitril, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl. Heteroarylreste Ar_1 können unsubstituiert oder substituiert sein. Substituierte Heteroarylreste weisen vorzugsweise mindestens einen elektronenziehenden Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl auf. Bevorzugte Heteroarylreste sind unsubstituierte Reste mit ein bis drei Ringstickstoffatomen oder mit mindestens einem Substituenten, insbesondere

mit mindestens einem elektronenziehenden Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl substituierte Reste mit ein bis drei Ringstickstoffatomen.

5

Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste einen Aralkylrest, so ist die Aralkylgruppe typischerweise eine Arylgruppe, wobei Aryl zuvor bereits definiert wurde, an die kovalent mindestens eine Alkylgruppe gebunden ist. Die Aralkylgruppe kann am aromatischen Ring beispielsweise mit Alkylgruppen oder mit

10 Halogenatomen substituiert sein. Ein Beispiel für eine Aralkylgruppe ist Benzyl.

Aralkylgruppen können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise mit Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclyl, Halogen, Amino, Hydroxy, Nitro, Nitril, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl.

15

Bedeutet in dieser Beschreibung ein Rest Amino, so handelt es sich dabei um einen Rest der Formel $-NR_4R_5$, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen organischen Rest bedeuten, vorzugsweise Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

20

Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Halogen, so ist darunter ein kovalent gebundenes Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatome zu verstehen. Bevorzugt sind Fluor oder Chlor.

25

Bedeutet in dieser Beschreibung ein Rest Carboxylester, so handelt es sich dabei um einen Rest der Formel $-CO-OR_6$, worin R_6 einen organischen Rest bedeutet, vorzugsweise eine Alkylgruppe und insbesondere eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

30

Bedeutet in dieser Beschreibung ein Rest Carboxylamid, so handelt es sich dabei um einen Rest der Formel $-CO-NR_4R_5$, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander

Wasserstoff oder einen organischen Rest bedeuten, vorzugsweise Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

5 Bedeutet in dieser Beschreibung ein Rest Sulfonsäureester, so handelt es sich dabei um einen Rest der Formel $-\text{SO}_2-\text{OR}_6$, worin R_6 einen organischen Rest bedeutet, vorzugsweise eine Alkylgruppe und insbesondere eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

10 Bedeutet in dieser Beschreibung ein Rest Sulfonsäureamid, so handelt es sich dabei um einen Rest der Formel $-\text{SO}_2-\text{NR}_4\text{R}_5$, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen organischen Rest bedeuten, vorzugsweise Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

15 Bedeutet in dieser Beschreibung ein Rest Alkylcarbonyl, so handelt es sich dabei um einen Rest der Formel $-\text{CO}-\text{R}_6$, worin R_6 einen Alkylrest bedeutet, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

20 Bevorzugt werden Polymere, in denen X ein zweiwertiger Rest der Formel -O- und/oder -NH- ist.

Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, in denen X -O- bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt werden Polymere, in denen R_1 und R_2 Wasserstoff sind.

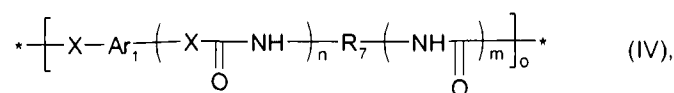
25 Weitere bevorzugte Polymere enthalten Reste der Formel I, in denen Ar_1 ein zwei- oder dreiwertiger carbocyclisch-aromatischer Rest, ein zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest, ein Rest $-\text{Ar}_4-\text{CH}_2-$, $>\text{Ar}_4-\text{CH}_2-$, $-\text{Ar}_5-\text{CH}_2-$ oder $>\text{Ar}_5-\text{CH}_2-$ ist, wobei Ar_4 ein zwei- oder dreiwertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist und Ar_5 zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist und wobei
30 die Reste Ar_1 , Ar_4 und Ar_5 einen oder zwei Substituenten tragen, die ausgewählt sind aus der Gruppe Haloalkyl, insbesondere Teil- oder Perfluoroalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure,

Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl oder in denen Ar₁ ein unsubstituierter zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest oder ein unsubstituierter Rest -Ar₅-CH₂- oder >Ar₅-CH₂- ist, wobei Ar₅ ein zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist, insbesondere ein zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest mit ein bis drei, insbesondere mit ein oder zwei Ringstickstoffatomen.

Weitere bevorzugte Polymere enthalten zwei- oder dreiwertige Reste R₃, die unsubstituiert sind oder die mit einem oder zwei Resten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, insbesondere Perfluoroalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocycl, Halogen, Amino, Hydroxy, Nitro, Nitril, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl substituiert sind.

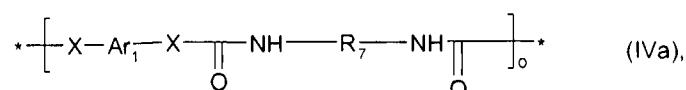
Wie oben dargelegt, enthalten die erfindungsgemäßen Polymeren Struktureinheiten der Formel I, die sich von ausgewählten elektronenarmen aromatischen Amino-, Thiol- oder Hydroxyverbindungen und von Polyisocyanaten ableiten.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können in der Form von Polymerketten vorliegen, in denen Gruppen der Formel I enthalten sind. Beispiele für Polymere dieses Typs sind Verbindungen der Formel IV



worin X, Ar₁, n und m die oben definierten Bedeutungen besitzen, R₇ ein m+1-wertiger organischer Rest ist, und o eine Zahl von größer gleich 2 ist.

Bevorzugte Polymere dieses Typs sind solche der Formel IVa

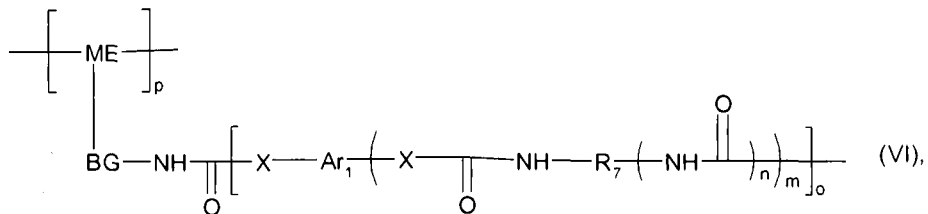
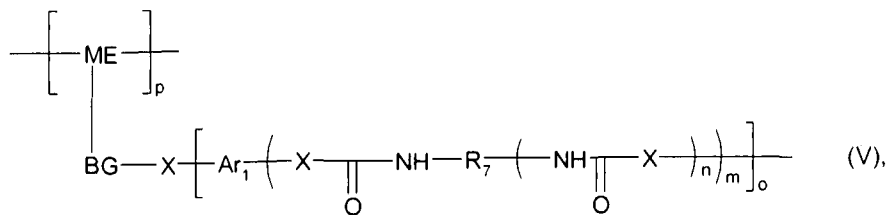


worin X, Ar₁, n und m die oben definierten Bedeutungen besitzen,

R_7 ein 2-wertiger organischer Rest ist, und
 o eine Zahl von größer gleich 1, insbesondere von 10 bis 100000 ist, und ganz
 besonders bevorzugt von 10 bis 1000.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymeren können außerdem in der Form von aus einer
 Hauptkette und ein oder mehreren Seitenketten bestehenden Polymerketten
 vorliegen, welche Gruppen der Formel I in der Hauptkette und/oder in den
 Seitenketten enthalten. Beispiele für Polymere dieses Typs sind Verbindungen der
 Formel V oder Verbindungen der Formel VI

10



worin X, Ar_1 , n und m die oben definierten Bedeutungen besitzen,

- 15 R_7 ein $n+1$ -wertiger organischer Rest ist,
 o eine Zahl von größer gleich 1 ist,
 ME eine von einem polymerisierbaren Monomer abgeleitete wiederkehrende
 Struktureinheit ist,
 BG eine kovalente Bindung oder ein zweiwertiger organischer Rest ist, und
 20 p eine ganze Zahl von 2 bis 10000000, vorzugsweise von 10 bis 100000, besonders
 bevorzugt von 20 bis 50000, und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 1000 ist.

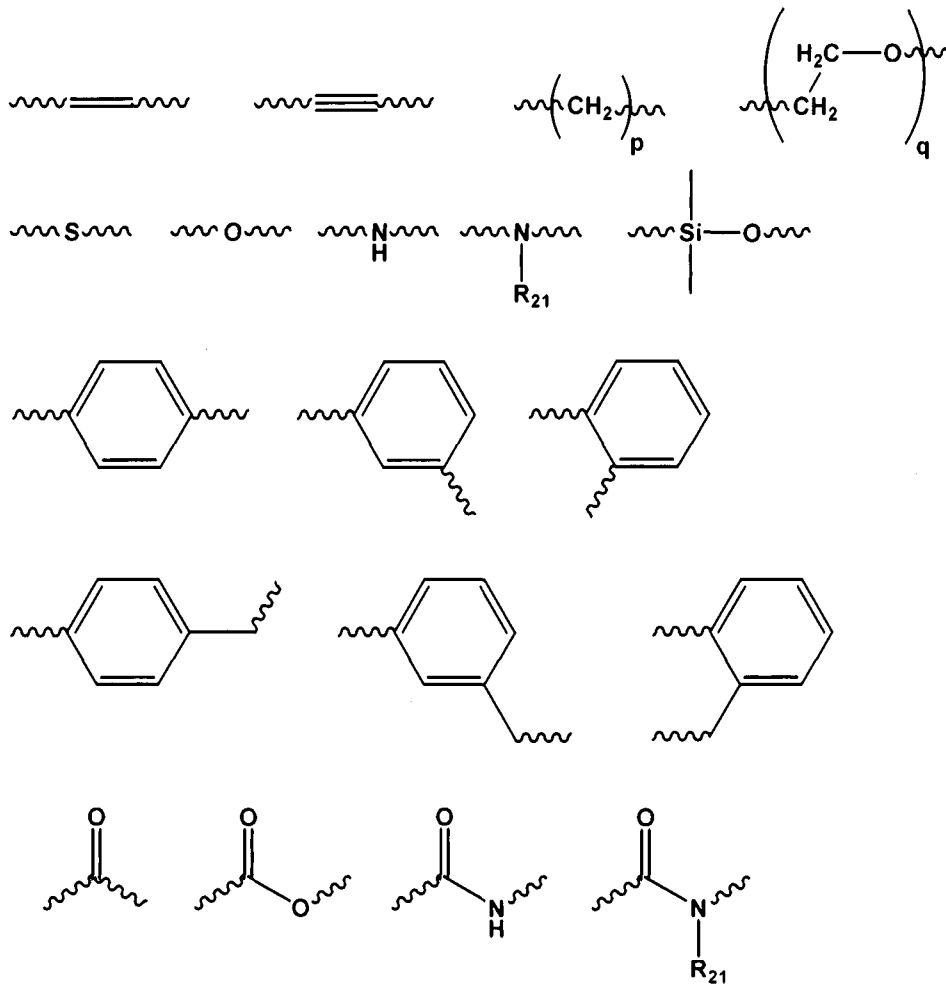
- Beispiele für zweiwertige Gruppen BG sind Alkylen-, Alkenylen- oder Arylenreste,
 wobei Alkylenreste ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoff
 25 atome oder Iminogruppen in der Alkylenkette aufweisen können.

Vorzugsweise sind Brückengruppen BG über funktionelle Gruppen an das Polymergerüst ME angebunden. Beispiele für funktionelle Gruppen sind $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NH}-$ oder $-\text{S}-$, vorzugsweise $-\text{O}-$ oder $-\text{CO}-\text{O}-$. Funktionelle Gruppen können selbst Brückengruppen BG sein oder zusammen als Rest $-\text{BG}-\text{X}-$ eine Anbindung des Restes Ar_1 an das Polymergerüst bewirken.

Bevorzugt handelt es sich bei Brückengruppen BG um Alkylenreste mit ein bis zwanzig Kohlenstoffatomen, um Alkenylen- oder Alkinylenreste mit zwei bis zwanzig Kohlenstoffatomen und einer Doppel- oder Dreifachbindung, um Polyalkylen-glykolreste mit ein bis fünfzig Alkylenoxid-Wiederholeinheiten, um Reste der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NR}_{21}-$ mit R_{21} als Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, $-\text{CO}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ bei dem die beiden freien Bindungen in ortho- meta- oder para-Position zueinander stehen, oder $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ bei dem die freie Bindung und die $-\text{CH}_2-$ -Gruppe in ortho-, meta- oder para-Position zueinander stehen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Brückengruppen BG um Alkylenreste mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, um zweiwertige um zweiwertige Polyethylen-glykolreste mit ein bis zwanzig Ethylenoxid-Wiederholeinheiten, um zweiwertige Polypropylenglykolreste mit ein bis zwanzig Propylenoxid-Wiederholeinheiten, oder um ortho-, meta- oder para-Phenyleneinheiten.

Beispiele für besonders bevorzugte Brückengruppen BG sind solche der nachstehend aufgelisteten Formeln

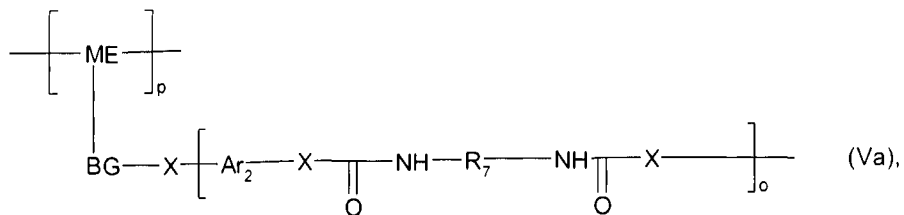


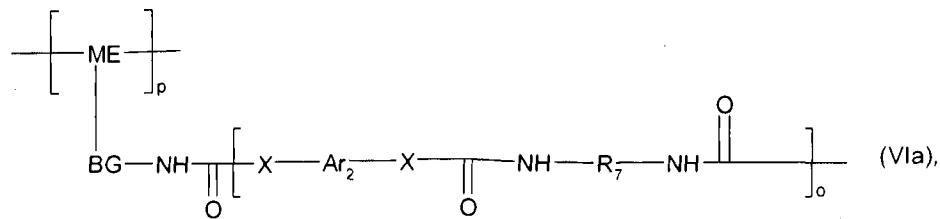
worin R_{21} Wasserstoff, Aryl oder Alkyl bedeutet, insbesondere Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, und ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl,
 p eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und

- 5 q eine Zahl von mindestens 1, vorzugsweise von 1 bis 50 und insbesondere von 1 bis 20 ist.

Bevorzugte Polymere des oben genannten Typs der Formel V oder VI sind solche der Formel Va oder VIa

10





worin X, ME, BG, o und p die oben definierten Bedeutungen besitzen,

Ar₂ ein zweiwertiger carbocyclisch-aromatischer Rest, ein zweiwertiger

5 heterocyclisch-aromatischer Rest, ein Rest -Ar₄-CH₂- oder -Ar₅-CH₂-, wobei Ar₄ ein

zweiwertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist und Ar₅ ein zweiwertiger

heterocyclisch-aromatischer Rest ist und wobei die Reste Ar₂, Ar₄ und Ar₅

mindestens einen Substituenten tragen, der ausgewählt wird aus der Gruppe Haloalkyl, insbesondere Teil- oder Perfluoroalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom,

10 Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester,

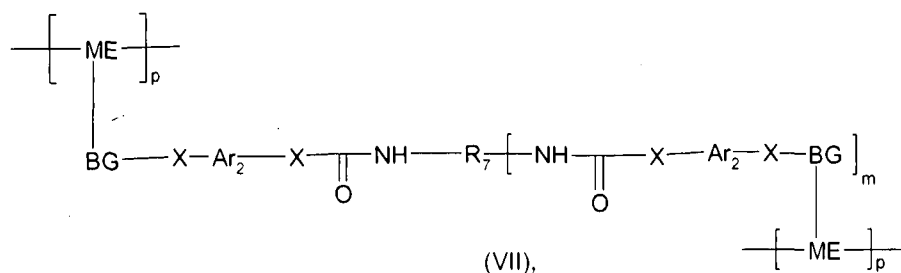
Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl,

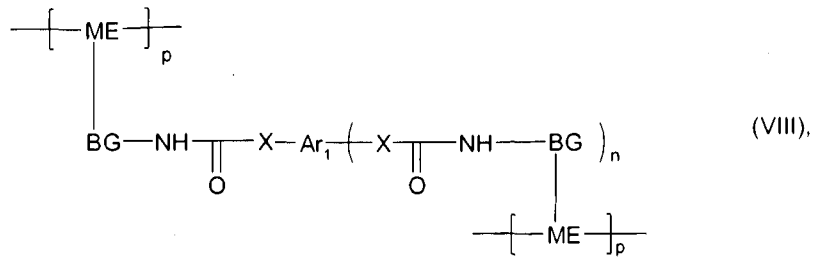
R₇ ein 2-wertiger organischer Rest ist, und

o eine Zahl von größer gleich 1, insbesondere von 10 bis 100000 ist.

15 Die erfindungsgemäßen Polymeren können auch in der Form eines Polymernetzwerks vorliegen, in dem einzelne Polymerketten durch funktionelle Gruppen der Formel I miteinander kovalent verbunden sind und gegebenenfalls zusätzlich in den einzelnen Polymerketten funktionelle Gruppen der Formel I auftreten.

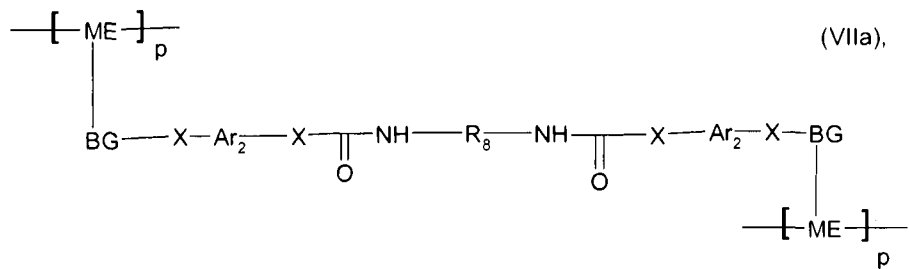
20 Beispiele für Polymere dieses Typs sind Verbindungen der Formel VII oder der Formel VIII



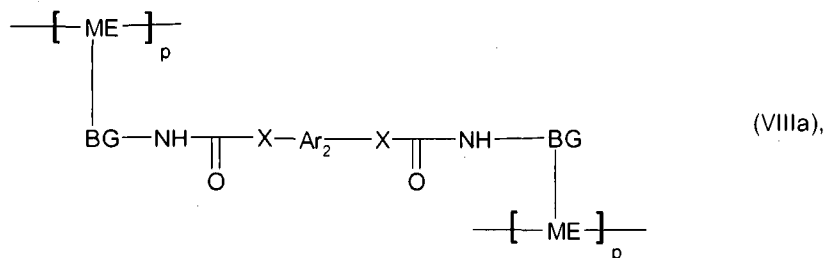


worin X, Ar₁, Ar₂, ME, BG, R₇, n und m die oben definierten Bedeutungen besitzen, und p eine ganze Zahl von 2 bis 10000000, vorzugsweise von 10 bis 100000 und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 50000 ist.

Bevorzugte Polymere dieses Typs sind solche der Formel VIIa oder der Formel VIIIa



10



worin X, Ar₂, ME, BG und p die oben definierten Bedeutungen besitzen und R₈ ein 2-wertiger organischer Rest ist.

15

Bevorzugt liegen die erfindungsgemäßen Polymere in der Form eines Polymernetzwerks vor.

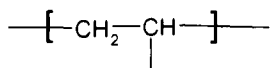
Ganz besonders bevorzugt sind Polymernetzwerke enthaltend die Strukturen der Formeln VIIa oder VIIIa.

Die wiederkehrenden Einheiten ME und BG bilden das Rückgrat des Polymers der Formeln V, VI, Va, VIa, VII, VIII, VIIa oder VIIIa.

Beispiele für Stoffklassen, welche das Rückgrat des Polymers bilden können, sind von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Estern oder Amiden abgeleitete Polymere, wie Polymethacrylat, Polyacrylat, Polymethacrylamid, Polyacrylamid oder Polymaleinat, oder von ethylenisch ungesättigten Arylverbindungen abgeleitete Polymere, wie Polystyrol, oder Polyurethane oder Polyvinylether, oder von aliphatischen Polyenen abgeleitete Polymere, wie Polybutadien oder Polyisopren.

Nachfolgend sind Beispiele von Kombinationen der Struktureinheiten ME und der Brückengruppen BG für einige der oben genannten Stoffklassen aufgeführt. Dabei handelt es sich um

20	Polymethacrylat	BG = -CO-	X = -O-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} \right]$
	Polyacrylat	BG = -CO-	X = -O-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{ }{\text{CH}} \right]$
	Polymethacrylamid	BG = -CO-	X = -NH-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} \right]$
25	Polymaleinat	BG = -CO-	X = -O- R = C ₁ -C ₆ -Alkyl	ME = $\left[\overset{\text{COOR}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{ }{\text{CH}} \right]$
	Polyacrylamid	BG = -CO-	X = -NH-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{ }{\text{CH}} \right]$
30	Poly(4-hydroxystyrol)	BG = kovalente Bindung	X = -O-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]$

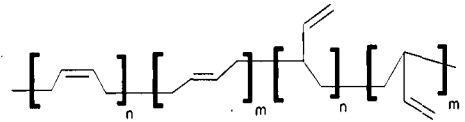
Polyvinylether BG = kovalente X = -O- ME = 

Bindung

Polybutadien BG = kovalente X = -O- ME

5

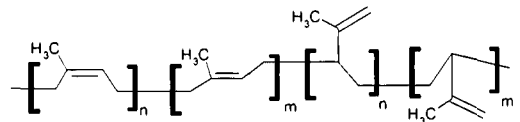
Bindung



Polyisopren BG = kovalente X = -O- ME =

Bindung

10



Besonders bevorzugt eingesetzte Stoffklassen, welche das Rückgrat des Polymers bilden, sind Polymethacrylate, Polyacrylate, Polymaleinate, Poly(4-hydroxystyrol),

15 Polyvinylether, Polybutadien und Polyisopren.

Die Struktureinheiten der Formel I sind mit dem Polymerrückgrat kovalent verbunden.

20 Die Struktureinheiten der Formel I enthaltenden Polymeren können als lineare oder als dreidimensional vernetzte Polymere vorliegen oder aber es kann sich um Kamm- und Sternpolymere, Dendrimere, Leiterpolymere, ringförmige Polymere, Polycatenane oder Polyrotaxane handeln.

25 Die erfindungsgemäßen Polymeren können neben den oben beschriebenen Struktureinheiten weitere Struktureinheiten aufweisen, welche durch den Einsatz von weiteren Comonomeren bei der Polymerisation oder durch Funktionalisierung des (Co)polymers erhalten wurden.

30 Beispiele für solche weiteren Struktureinheiten sind solche, die sich von Estern oder Amiden ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere Estern oder Amiden der Acrylsäure, Estern oder Amiden der Methacrylsäure, Estern oder

Amiden der Maleinsäure, Estern oder Amiden der Itaconsäure, von Vinylestern gesättigter aliphatischer Carbonsäuren und/oder von ethylenisch ungesättigten Mono-oder Dicarbonsäuren ableiten.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere kann mit den üblichen Polymerisationsverfahren erfolgen. Beispiele dafür sind die Polymerisation in Substanz, die Polymerisation in Lösung oder die Emulsions- bzw. Suspensionspolymerisation. Dem Fachmann sind diese Vorgehensweisen bekannt.
- 10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren können ausgewählte elektronenarme Phenole, Thiophenole, Amine oder Aminophenole der oben definierten Formeln II und/oder IIIc eingesetzt werden und mit Polyisocyanaten der oben definierten Formeln III und/oder IIIa umgesetzt werden.
- 15 Bevorzugt werden elektronenarme Verbindungen der Formel II verwendet. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe oder Thiolgruppe an einen carbocyclisch-aromatischen Rest gebunden ist, der zusätzlich noch mindestens einen elektronenziehenden Rest aufweist, oder dass mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe oder Thiolgruppe an einen
- 20 heterocyclisch-aromatischen Rest gebunden ist, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, insbesondere einen oder mehrere elektronenziehende Reste trägt.

Bevorzugte elektronenarme Verbindungen der Formel II sind solche der Formel IXa
25 oder IXb oder IXc

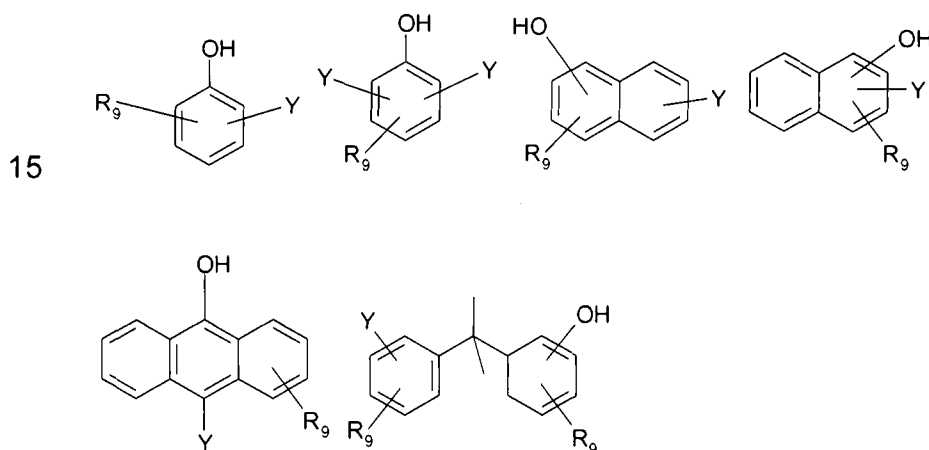


worin

- 30 Ar₃ ein zwei- oder dreiwertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist, der neben den Gruppen OH und Y oder den Gruppen SH und Y oder den Gruppen NH₂ und Y einen Substituenten trägt, der ausgewählt wird aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro,

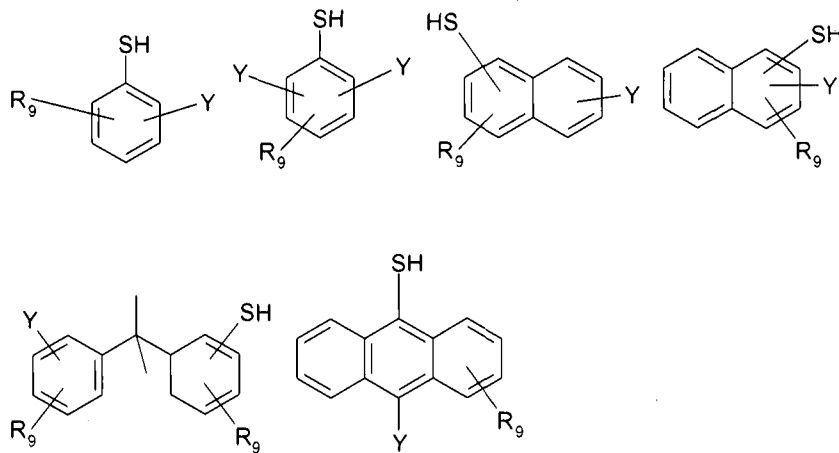
- Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, oder Ar₃ ein zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist, der neben den Gruppen OH und Y oder den Gruppen SH und Y oder den Gruppen NH₂ und Y gegebenenfalls
- 5 einen weiteren Substituenten trägt, der ausgewählt ist aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, und
- Y eine Gruppe der Formel -OH, -SH, -NH₂, -N(CH₃)H, -Alkylen-OH, Phenylen-OH, Alkylen-NH₂, Alkylen-N(CH₃)H, Alkylen-SH, Phenylen-SH, Phenylen-N(CH₃)H oder
- 10 Phenylen-NH₂ ist.

Bevorzugte carbocyclisch-aromatische Verbindungen der Formel IXa sind solche der folgenden Formeln



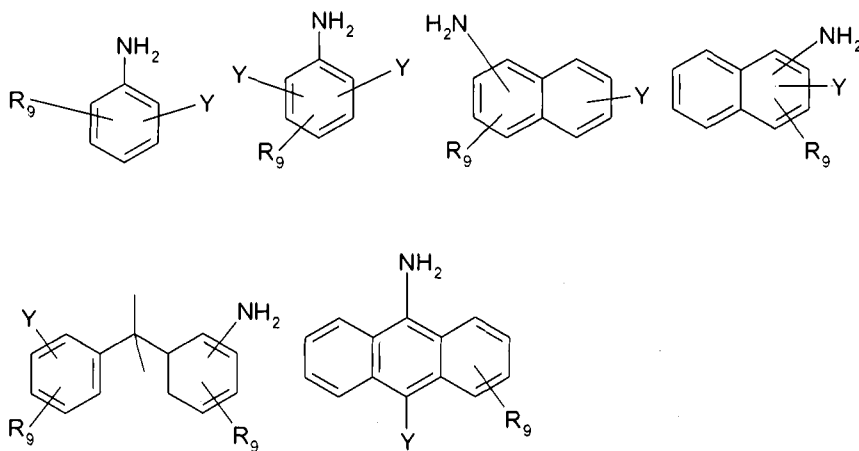
- 20 worin Y die oben definierte Bedeutung hat und R₉ Haloalkyl, Nitro, Nitril-, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl bedeutet.
- 25 Bevorzugte carbocyclisch-aromatische Verbindungen der Formel IXb sind solche der folgenden Formeln

24



- 5 worin Y die oben definierte Bedeutung hat und R₉ Haloalkyl, Nitro, Nitril-, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl bedeutet.

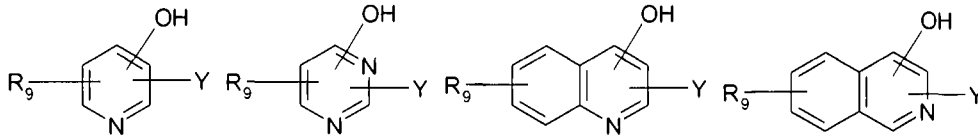
- 10 Bevorzugte carbocyclisch-aromatische Verbindungen der Formel IXc sind solche der folgenden Formeln



15

- worin Y die oben definierte Bedeutung hat und R₉ Haloalkyl, Nitro, Nitril-, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl bedeutet.
- 20

Bevorzugte heterocyclisch-aromatische Verbindungen der Formel IXa sind solche der folgenden Formeln

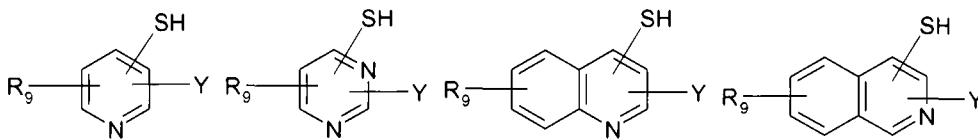


5

worin Y und R₉ die oben definierte Bedeutung haben oder R₉ zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann.

Bevorzugte heterocyclisch-aromatische Verbindungen der Formel IXb sind solche der folgenden Formeln

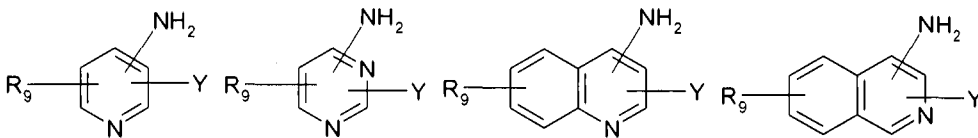
10



15

worin Y und R₉ die oben definierte Bedeutung haben oder R₉ zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann.

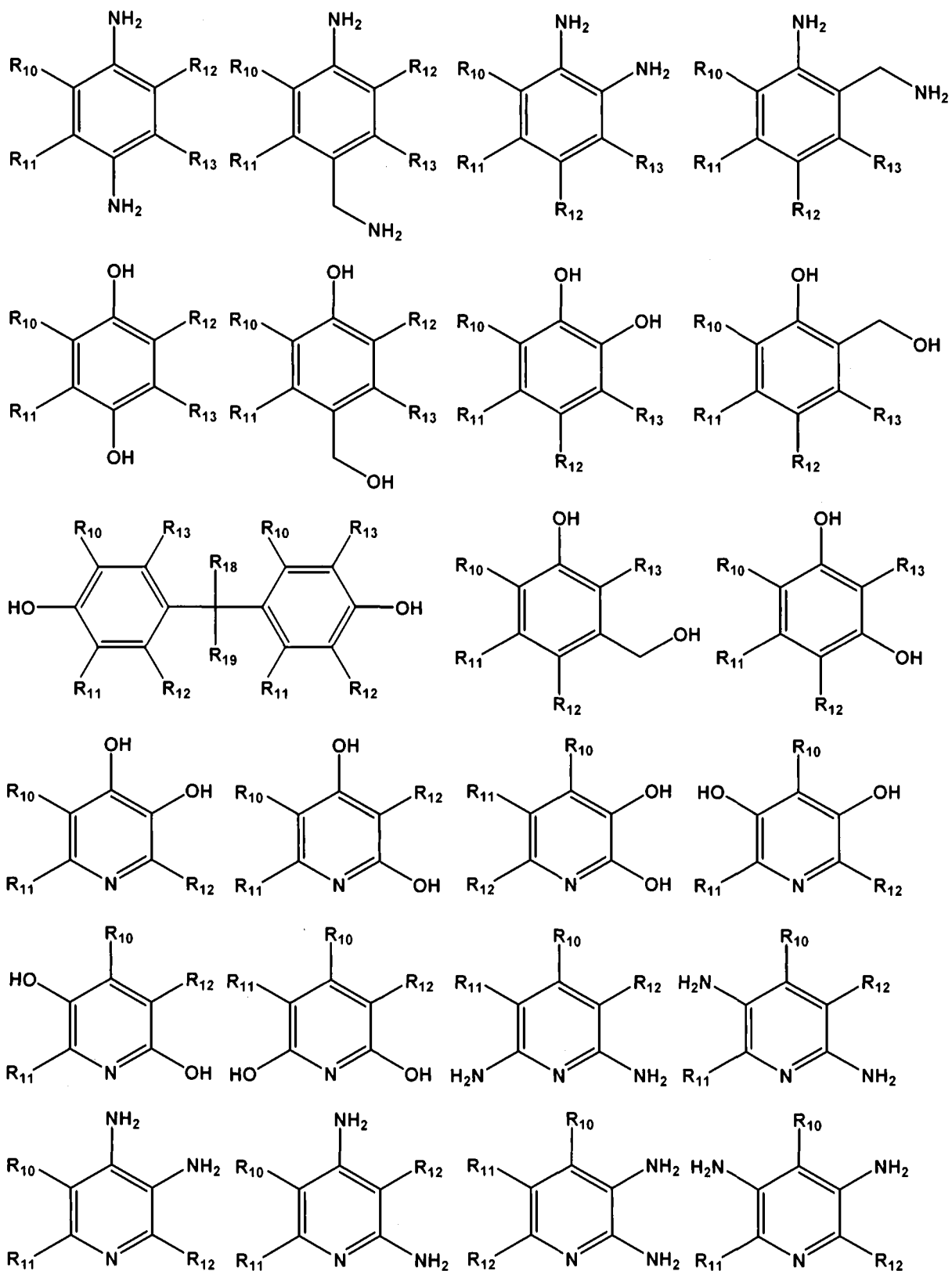
Bevorzugte heterocyclisch-aromatische Verbindungen der Formel IXc sind solche der folgenden Formeln



20

worin Y und R₉ die oben definierte Bedeutung haben oder R₉ zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann.

25 Beispiele für besonders bevorzugte elektronenarme Verbindungen der Formel II sind solche der nachstehenden Formeln



wobei mindestens einer der Reste R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} Nitro, Teil- oder Perfluoralkyl, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxy, Carboxylester, Carboxyl-amid, Alkylcarbonyl oder Formyl ist und die übrigen dieser Reste und die Reste R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl
5 bedeuten.

Auch Mischungen aus verschiedenen elektronenarmen Verbindungen der Formel II, insbesondere solcher der Formeln IXa, IXb oder IXc, sind möglich.

- 10 Diese elektronenarmen Verbindungen der Formel II, insbesondere solcher der Formeln IXa, IXb oder IXc, lassen sich zur Herstellung selbstheilender Polymere, insbesondere von Polymernetzwerken einsetzen. Hierfür ist es möglich, mit Isocyanatgruppen oder Thioisocyanatgruppen funktionalisierte Polymere, wie Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polyacrylamide, unter Einsatz von
15 elektronenarmen aromatischen Amino- oder Hydroxyverbindungen mittels Urethan-Thiourethan- oder Harnstoffbindungen zu vernetzen. Eine Vernetzung kann auch durch Umsetzung von mit Isocyanat- oder Thioisocyanat-gruppen funktionalisierten Monomeren oder Comonomeren, wie zum Beispiel von 2-Isocyanatoethylacrylat und/oder von 2-Isocyanatoethylmethacrylat, mit elektronen-armen aromatischen
20 Amino- oder Hydroxyverbindungen und anschließende Polymerisation erreicht werden. Ferner kann eine Vernetzung durch Umsetzung von mit mehreren Isocyanat- oder Thioisocyanatgruppen funktionalisierten Verbindungen mit elektronenarmen aromatischen Amino- oder Hydroxyverbindungen erreicht werden.
- 25 Vorzugsweise werden diese mit Isocyanat- oder Thioisocyanatgruppen funktionalisierten Monomere und elektronenarmen aromatischen Amino-, Thiol- oder Hydroxyverbindungen mit weiteren Comonomeren umgesetzt.

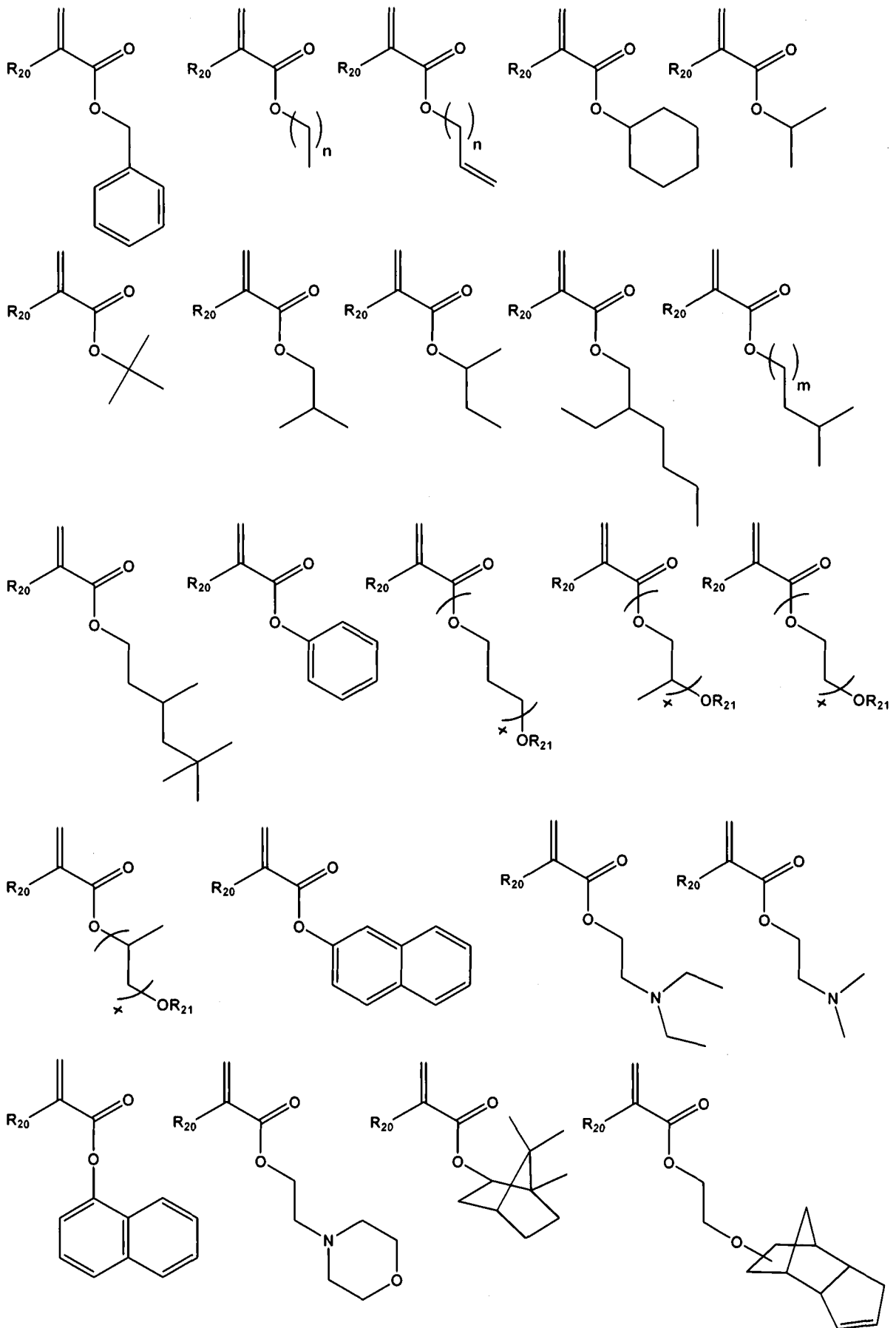
30 Typischerweise beträgt in diesen Copolymeren der Anteil der von mit Isocyanat- oder Thioisocyanatgruppen funktionalisierten Monomeren abgeleiteten Struktureinheiten zwischen 1 mol-% und 50 mol-%, insbesondere 2 bis 10 mol-%, des Copolymers.

Als weitere Comonomere können Ester oder Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren oder ethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren eingesetzt werden.

- 5 Vorzugsweise setzt man Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureester oder Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureamide und entsprechende Mischungen daraus ein. Diese Verbindungen sind so auszuwählen, dass eine Selbstheilung des daraus abgeleiteten Copolymers möglich ist. Dazu sollten die aus diesen Comonomeren hergestellten Homopolymere eine niedrigere Glasübergangstemperatur besitzen als
10 die zur Selbstheilung der Copolymere notwendige Temperatur.

- Besonders bevorzugte weitere Comonomere sind Alkylester und Alkylamide der Acrylsäure sowie der Methacrylsäure. Dabei sind sowohl verzweigte als auch nicht-
15 verzweigte Alkylester bzw. -amide jedweder Kettenlänge möglich. Weiterhin können auch Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol sowie längerkettige Polyethylenglykole, und deren einseitige Ether als Comonomere eingesetzt werden.

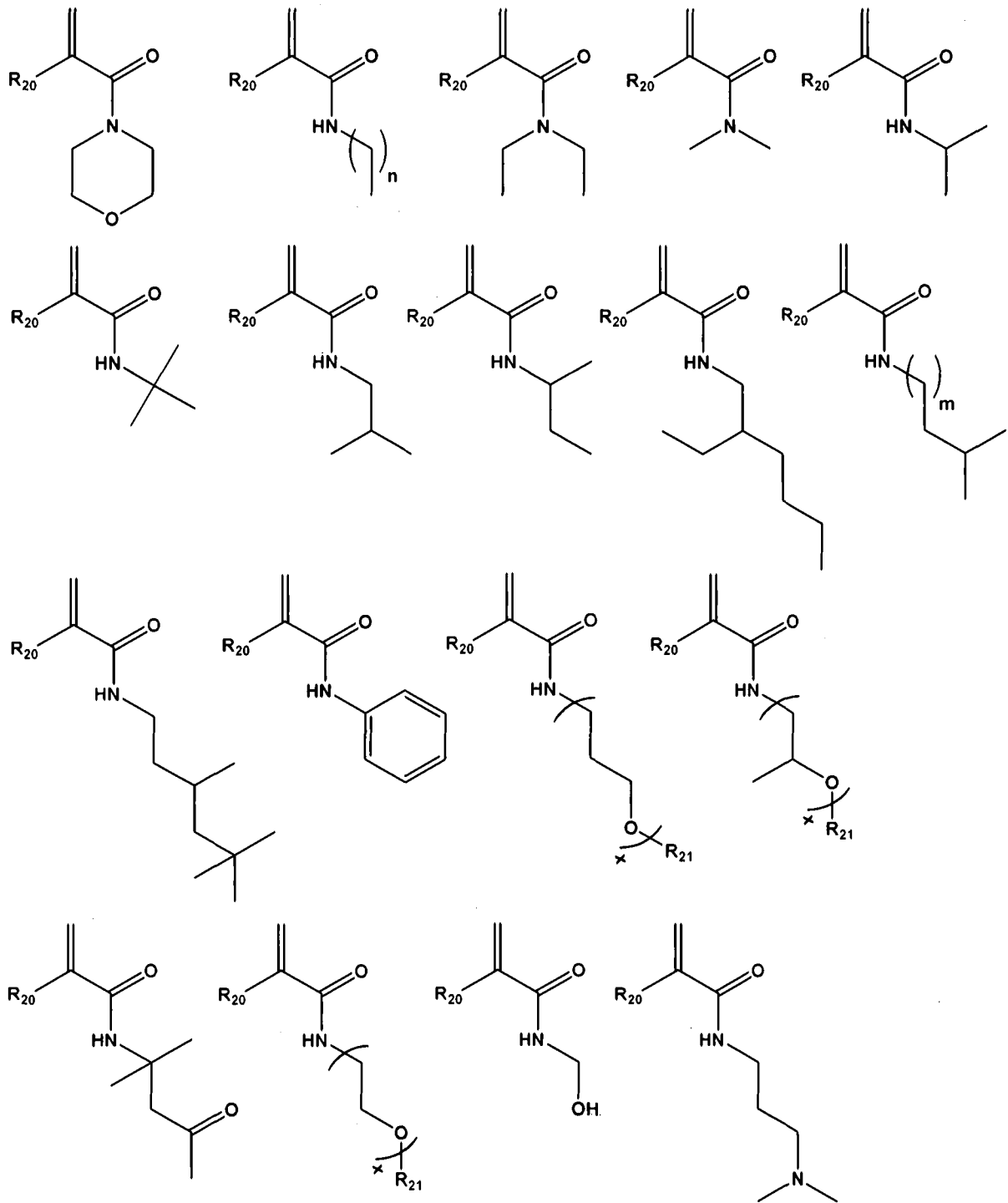
Bevorzugte Beispiele für Ester-Comonomere sind:



wobei der Rest R_{20} entweder Wasserstoff oder Alkyl, der Rest R_{21} entweder Wasserstoff, Aryl oder Alkyl bedeutet, n 0 bis 21, m 2 bis 6 und $x \geq 1$ bedeutet.

- 5 Bevorzugte Beispiele für Amid-Comonomere sind:

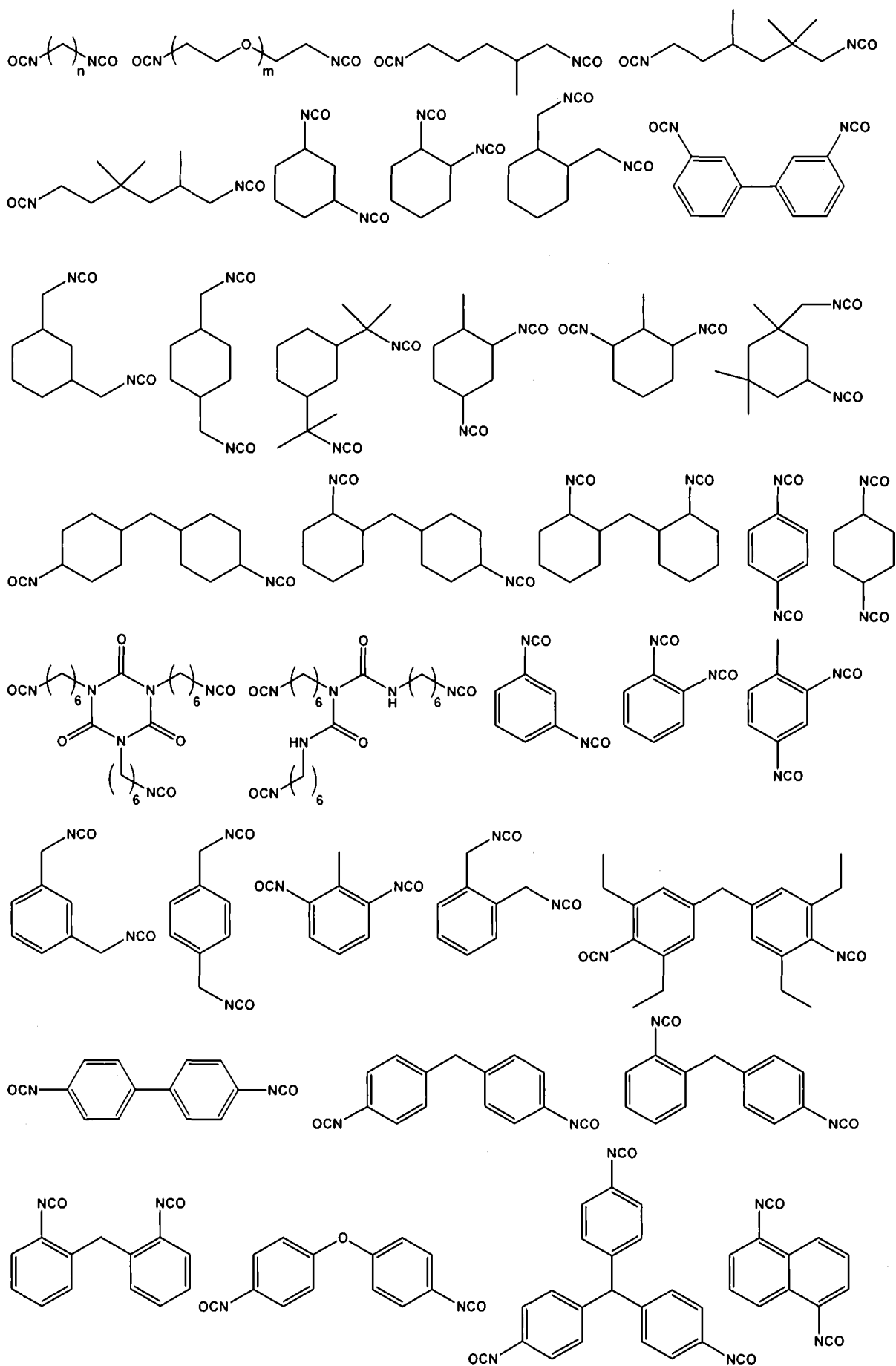
31



wobei der Rest R_{20} Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, der Rest R_{21} Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist, n 0 bis 21, m 2 bis 6 und x eine Zahl von ≥ 1 ist.

- Die Erfindung umfasst auch Polyurethane, Polythiourethane oder Polyharnstoffe, die vorzugsweise als Polymernetzwerke vorliegen können. Neben den elektronarmen aromatischen Amino- oder Hydroxyverbindungen werden hierfür noch mehrwertige Isocyanate bzw. Mischungen aus verschiedenen Isocyanaten bzw. die entsprechenden Thioisocyanate verwendet. Dabei kann die Anzahl an (Thio)isocyanateinheiten pro Molekül variieren, beträgt jedoch mindestens zwei. Auch Polyisocyanate oder Polythioisocyanate können genutzt werden. Außerdem können zusätzlich noch Polyole sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Auch hierbei ist die Anzahl an Hydroxylgruppen variabel. Der Anteil der elektronenarmen aromatischen Amino- oder Hydroxyverbindungen in Bezug auf die zusätzlich verwendeten Polyole kann zwischen 1 und 100 mol-% variieren, und beträgt vorzugsweise 1 bis 20 mol-%. Das molare Verhältnis der Funktionalitäten (Thio)isocyanat zu Hydroxylgruppe beträgt in der Regel 1:1.
- 15 Bevorzugt eingesetzte Polyisocyanate sind solche der oben definierten Formel III.

Beispiele für besonders bevorzugt eingesetzte Polyisocyanate sind:



wobei $n \geq 2$ und $m \geq 1$ ist.

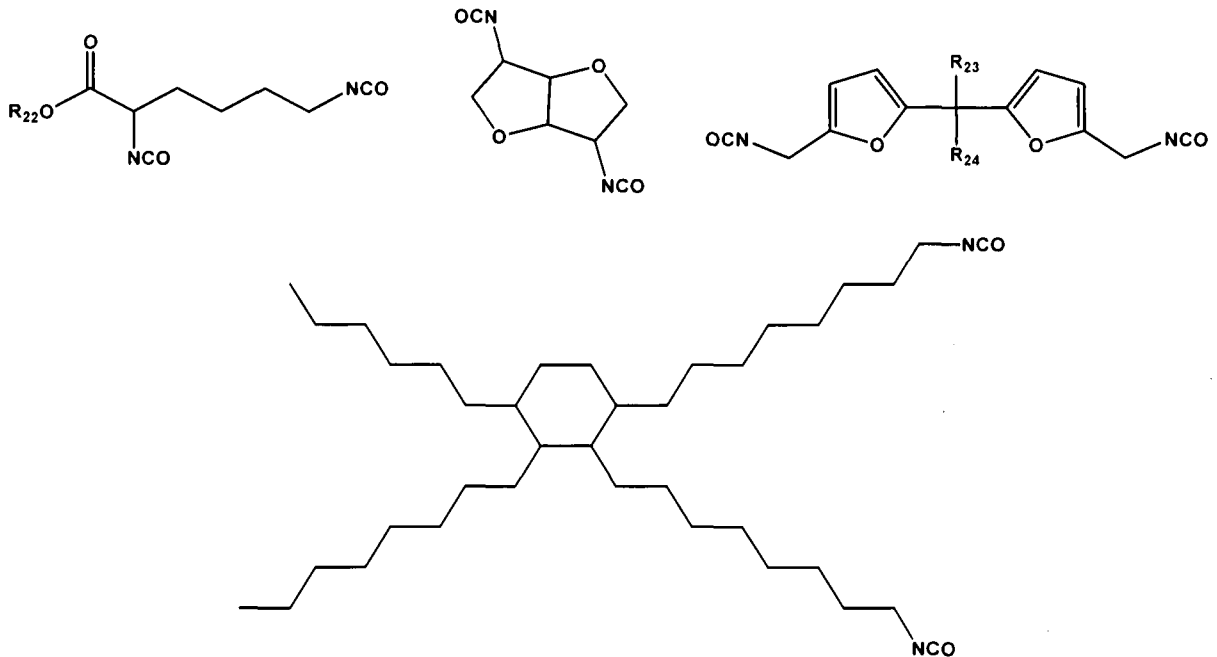
Vorzugsweise kann auch Poly[methylen(polyphenyl)isocyanat] verwendet werden.

5

Weiterhin bevorzugt können auch biobasierte Polyisocyanate eingesetzt werden, wobei auch diese zwei oder mehr als zwei Isocyanateinheiten besitzen müssen.

Beispielsweise können hier Ester von Lysin, Isosorbide sowie Dimere von Fettsäuren
 10 als Grundbausteine für diese Isocyanate genutzt werden. Als Fettsäuren sind hierbei besonders Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, α -Linolsäure, γ -Linolsäure, Stearidonsäure, Pansensäure, β -Calendulasäure, Elaeostearinsäure, Pinolensäure, Eicosansäure, Eicosensäure, Eicosdiensäure, Eicostriensäure,
 15 Eicosatetraensäure, Eicospentensäure, Mead'sche Säure, Dihomogammalinolensäure und Arachidonsäure zu nennen.

Beispiele für bevorzugte biobasierte Polyisocyanate sind:

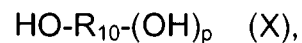


20

wobei R_{22} Alkyl ist, und

R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, Aryl, Alkoxy oder Alkyl bedeuten.

- Darüber hinaus ist es auch möglich, geblockte multifunktionale Isocyanate oder Thioisocyanate zu nutzen, welche durch Erhitzen in Isocyanate oder Thioisocyanate überführt werden können. Als Blockungsagenzien sind hierbei insbesondere Alkohole, Phenole, Amine, Oxime, Amide, Imide, Imidazole, Pyrazole und Triazole zu nennen.
- 5
- 10 Bevorzugt eingesetzte Polyole sind solche der Formel X



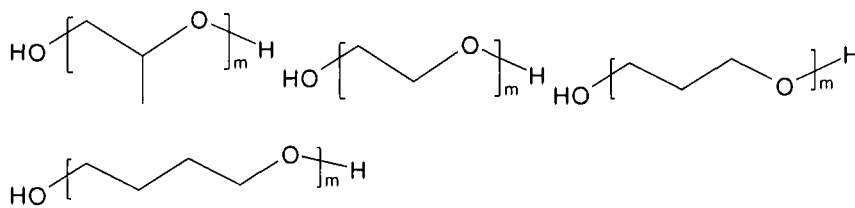
- worin R_{10} ein $p+1$ -wertiger Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aryalkyl- oder Heterocyclylrest ist, und
- 15
- p 1 bis 6 bedeutet, insbesondere 1 oder 2.

Beispiele für besonders bevorzugt eingesetzte Polyole sind:

mit n und m zwischen 0 und 17.

Vorzugsweise können auch Mono- und Disaccharide sowie deren vollständig
5 reduzierten Formen als Polyole verwendet werden.

Ebenso lassen sich polymerbasierte multifunktionale Alkohole als Polyole
verwenden, wobei die Alkoholgruppen vorzugsweise die Endgruppen der
Polymerketten bilden. Hierbei sind Polyethylenglykol, Polypropylglykol,
10 Polytetrahydrofuran sowie hydroxyl-terminierte Polyester zu nennen. Beispiele
hierfür sind:



15

mit $m \geq 1$. Weiterhin sind auch verzweigte Polymere mit mehreren Armen, beispiels-
weise mit 3, 4, 6 oder 8 Armen möglich.

Ebenso können mehrwertige aromatische Alkohole als Polyole verwendet werden.
20 Hierbei ergeben sich die gleichen Grundstrukturen wie die der elektronenarmen
aromatischen Hydroxylverbindungen, wobei aber keine elektronenziehenden Reste
vorhanden sein müssen. Stattdessen ist jedwedes Substitutionsmuster möglich.

Die so generierten Polymeren und Polymernetzwerke besitzen die Fähigkeit zur
25 Selbstheilung. Darunter ist im Rahmen dieser Beschreibung zu verstehen, dass die
Polymeren und Polymernetzwerke einerseits in der Lage sind, Risse zu schließen,
und andererseits in der Lage sind, die mechanischen Eigenschaften des
beschädigten Materials zu regenerieren. Dieses konnte mittels Zugversuch
nachgewiesen werden. Zusätzlich zur Selbstheilung ist es außerdem möglich, diese

Polymere – unabhängig davon, ob es sich um Polymerketten oder um Polymernetzwerke handelt - thermoplastisch zu verarbeiten. Die Polymernetzwerke besitzen trotz bei Raumtemperatur vorherrschenden duromeren Charakters bei höheren Temperaturen ein thermoplastisches Verhalten. Diese Polymernetzwerke können deshalb der Klasse der Vitrimere zugeordnet werden. Dies ist beispielsweise an der deutlich geringeren Viskosität erkennbar, die durch dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) nachgewiesen werden konnte.

Die erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich zu Formteilen beliebiger Gestaltformen. Beispiele dafür sind Fasern, Folien oder Formkörper, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren durch beliebige Formverfahren, beispielsweise durch Spritzguß, Pressen, Schaumspritzguß, Gasinnendruck-Spritzguß, Blasformen, Foliengießen, Kalandern, Laminieren oder Beschichten von beliebigen Substraten bei höheren Temperaturen mit den erfindungsgemäßen Polymeren.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich insbesondere zur Herstellung von Beschichtungen.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere zur Herstellung von Beschichtungen oder zur Herstellung von Formkörpern.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1

Als elektronenarmes Phenolderivat wurde 4-(Hydroxymethyl)-3-(trifluormethyl)-phenol verwendet. Die Synthese wurde dabei analog der Vorschrift von Allen *et al.* durchgeführt (D. G. Allen, D. M. Coe, A. W. J. Cooper, P. M. Gore, D. House, S. Senger, S. L. Sollis, S. Vile, C. Wilson, „N-Pyrazolyl carboxamides as crack channel inhibitors“, WO 2010122089 A1), wobei die Reinigung des Syntheseprodukts verändert wurde.

Synthese von 4-(Hydroxymethyl)-3-(trifluormethyl)-phenol:

5,00 g 4-(Hydroxymethyl)-3-(trifluormethyl)-benzoesäure wurden in 65 mL trockenem Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre und bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurden 52 mL Boran-THF-Komplex (1 M) tropfenweise zugegeben. Danach wurde die Lösung zwei Stunden bei 80 °C erwärmt. Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch tropfenweise Zugabe von trockenem Methanol (43 mL) abgebrochen und schließlich nochmals für 30 Minuten auf 80 °C erwärmt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mittels Silika-Säulenchromatographie (Chloroform/Essigester 2:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (4,51 g, 98% Ausbeute) erhalten.

^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 9.95 (s, 1H, -OH), 7.52 (d, 1H, Ar-H), 7.01 (m, 2H, Ar-H), 5.27 (s, 1H, -OH), 4.53 (s, 2H, -CH₂) ppm.

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 156.6, 131.0, 130.9, 127.1, 126.7, 126.6, 122.9, 119.3, 112.5, 112.4, 59.3, 59.2 ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2$ berechnet: C 50.01% H 3.67%
(192.14) gefunden: C 50.21% H 3.71%

Synthese eines Polymernetzwerks

4-(Hydroxymethyl)-3-(trifluormethyl)phenol (0,5 Äq.), Butylmethacrylat (20 Äq.) und 2-Isocyanoethylmethacrylat (1 Äq.) wurden gemischt. Anschließend wurde 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1 wt%) als Katalysator zugegeben und die Lösung wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur und weitere 15 Minuten bei 70 °C stehen gelassen.

Anschließend wurde Benzoinmethylether ($M/I = 200$) zugegeben und die Lösung mittels eines Dentacolor XS Kulzer für 30 Minuten polymerisiert. Das erhaltene Polymernetzwerk wurde schließlich noch über Nacht bei 100 °C getempert.

5 Elementaranalyse:

berechnet: C 66.36% H 9.53% N 0.45%

gefunden: C 66.71% H 9.60% N 0.80%

Glasübergangstemperatur: 44 °C

Zersetzungstemperatur: 270 °C

10

Thermomechanische Analyse

Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Rheologie (temperaturabhängig) bestimmt. Hierbei ist ein Erweichen des Polymers oberhalb von 70 °C zu

15 beobachten, was auf vitrimerartiges Verhalten hindeutet.

Abbildung 1 zeigt einige mechanische Eigenschaften des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur.

20 Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur.

Selbstheilung des Polymernetzwerks

25 Die hergestellten Probenkörper wurden mittels eines Skalpells in zwei Teile zerschnitten. Anschließend wurden die Teile des Probenkörpers wieder in Kontakt gebracht und für zwei Tage auf 100 °C bzw. 150 °C erhitzt. Dadurch konnten die mechanischen Eigenschaften größtenteils wieder hergestellt werden (siehe Tabelle 1 und Abbildung 3)

30

Tabelle 1: Übersicht der mechanischen Kennwerte für Beispiel 1. Die ermittelten Werte stellen Durchschnittswerte mehrerer Messungen dar.

Probe	σ_{\max} [MPa]	E-modul [GPa]	Heilungseffizienz [%]
Originalmaterial	10,4	0,25	-
Getempert bei 100°C für 48 Stunden	14,3	0,32	-
Geheilt bei 100°C für 48 Stunden	1,7	0,49	16 ^a bzw. 12 ^b
Getempert bei 150°C für 48 Stunden	24,7	0,51	-
Geheilt bei 150°C für 48 Stunden	7,0	0,51	67 ^a bzw. 28 ^b

a: Heilungseffizienz bezogen auf die Originalwerte

b: Heilungseffizienz bezogen auf die getemperten Werte bei der jeweiligen

5 Temperatur

Beispiel 2

Als elektronenarmes Phenolderivat wurde 4-Nitrocatechol verwendet.

10

Synthese eines Polymernetzwerks

15 Unter Schutzgasatmosphäre wurden 153,68 mg 4-Nitrocatechol (0,99 mmol) in 5,80 g Polyethylenglykol ($M_n=400$ g/mol; 13,87 mmol) gelöst. Anschließend wurden 5,40 g Hexamethylen-diisocyanat-Trimer (10,70 mmol) zugegeben und die Mischung wurde in die entsprechende Probenform gefüllt. Danach wurde die Reaktion für mindestens vier Tage unter inerten Bedingungen stengelassen. Das erhaltene Polymernetzwerk wurde schließlich noch bei 100 °C über Nacht getempert.

20 Elementaranalyse:

berechnet: C 54,41% H 8,44% N 6,45%

gefunden: C 54.91% H 8.52% N 8.60%

Glasübergangstemperatur: -18 °C

5 Zersetzungstemperatur: 302 °C

Thermomechanische Analyse

10 Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Rheologie (temperaturabhängig) bestimmt. Hierbei ist ein Erweichen des Polymeren oberhalb von 0°C zu beobachten, was auf vitrimerartiges Verhalten hindeutet.

Abbildung 4 zeigt einige mechanische Eigenschaften des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur.

15

Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur.

Selbstheilung des Polymernetzwerks

20

Die hergestellten Probenkörper wurden mittels eines Skalpells in zwei Teile zerschnitten. Anschließend wurden die Teile des Probenkörpers wieder in Kontakt gebracht und für zwei Tage auf 150 °C erhitzt. Dadurch konnten die mechanischen Eigenschaften größtenteils wieder hergestellt werden (siehe Tabelle 2):

25

Tabelle 2: Übersicht der mechanischen Kennwerte für Beispiel 2. Die ermittelten Werte stellen Durchschnittswerte mehrerer Messungen dar.

Probe	σ_{\max} [MPa]	E-modul [GPa]	Heilungseffizienz [%]
Originalmaterial	0,9	4,6	-

Getempert bei 150°C für 48 Stunden	7,8	22,1	-
Geheilt bei 150°C für 48 Stunden	3,2	23,6	356 ^a bzw. 41 ^b

a: Heilungseffizienz bezogen auf die Originalwerte

b: Heilungseffizienz bezogen auf die getemperten Werte bei 150 °C

5 Beispiel 3

Als elektronenarmes Phenolderivat wurde 4-Nitrocatechol verwendet.

Synthese eines Polymernetzwerks

10

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 76,84 mg 4-Nitrocatechol (0,50 mmol) in 6,01 g Polyethylenglykol ($M_n = 400$ g/mol; 14,37 mmol) gelöst. Anschließend wurden 5,40 g Hexamethylendiisocyanat-Trimer (10,70 zugegeben und die Mischung wurde in die entsprechende Probenform gefüllt. Danach wurde die Reaktion für mindestens vier

15 Tage unter inerten Bedingungen stehen gelassen. Das erhaltene Polymernetzwerk wurde schließlich noch bei 100 °C über Nacht getempert.

Elementaranalyse:

berechnet: C 53.70% H 8.40% N 6.37%

20 gefunden: C 54.19% H 8.65% N 7.07%

Glasübergangstemperatur: -19 °C

Zersetzungstemperatur: 303°C

25

Thermomechanische Analyse

- Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Rheologie (temperaturabhängig) bestimmt. Hierbei ist ein Erweichen des Polymers oberhalb von 0 °C zu beobachten, was auf vitrimerartiges Verhalten hindeutet

Abbildung 6 zeigt einige mechanische Eigenschaften des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur.

- Abbildung 7 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur.

Selbstheilung des Polymernetzwerks

- Die hergestellten Probenkörper wurden mittels eines Skalpells in zwei Teile zerschnitten. Anschließend wurden die Teile des Probenkörpers wieder in Kontakt gebracht und für zwei Tage auf 150 °C erhitzt. Dadurch konnten die mechanischen Eigenschaften größtenteils wieder hergestellt werden (siehe Tabelle 3):
- Tabelle 3: Übersicht der mechanischen Kennwerte für Beispiel 3. Die ermittelten Werte stellen Durchschnittswerte mehrerer Messungen dar.

Probe	σ_{\max} [MPa]	E-modul [GPa]	Heilungseffizienz [%]
Originalmaterial	1,0	4,3	-
Getempert bei 150°C für 48 Stunden	5,3	16,5	-
Geheilt bei 150°C für 48 Stunden	2,7	14,9	270 ^a bzw. 51 ^b

a: Heilungseffizienz bezogen auf die Originalwerte

- b: Heilungseffizienz bezogen auf die getemperten Werte bei 150 °C

Beispiel 4

Als elektronenarmes Phenolderivat wurde 2,2'-Dinitro-4,4'-biphenol verwendet. Die
5 Synthese wurde von der Vorschrift von Liang *et al.* (Y. Liang, S. Gao, H. Wan, J.
Wang, H. Chen, Z. Zheng, X. Hu: „Syntheses and resolutions of new chiral biphenyl
backbones: 2-amino-2'-hydroxy-6,6'-dimethyl-1,1'-biphenyl and 2-amino-2'-
hydroxy-4,4',6,6'-tetramethyl-1,1'-biphenyl“, *Tetrahedron: Asymmetry* 14, 2003,
1267-1273) sowie von Kulkarni *et al.* (P. P. Kulkarni, A. Kadam, R. B. Mane, U. V.
10 Desai, P. P. Wadgaonkar: „Demethylation of methyl aryl ethers using pyridine
hydrochloride in solvent-free conditions under microwave irradiation“, *J. Chem. Res.*,
1999, 394-395) adaptiert.

Synthese von 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl

15 5,00 g 4-Iod-3-nitroanisol (17,92 mmol) wurden in 10 mL trockenem DMF gelöst. Die
braune Lösung wurde auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurden 4,68 g Kupferpulver
(73,63 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für sechs Stunden unter
Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Kupferpulver abfiltriert und mit DMF
20 gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und 20 mL destilliertes
Wasser wurden zugegeben. Dabei bildet sich ein gelb-brauner Feststoff, welcher
abfiltriert wurde und aus Ethanol umkristallisiert worden ist. Schließlich wurde das
Produkt mittels Silika-Säulenchromatographie (Chloroform) gereinigt.

25 ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.69 (s, 2H, Ar-H), 7.24 (s, 4H, Ar-H), 3.95 (s, 6H, -
CH₃) ppm

^{13}C NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 159.7, 148.3, 132.3, 125.6, 119.5, 109.5, 56.1 ppm.

30 Elementaranalyse

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ berechnet: C 55.27% H 3.98% N 9.21%
(304.26) gefunden: C 55.48% H 3.88% N 9.41%

Synthese von 2,2'-Dinitro-4,4'-biphenol

In einem 20 mL Mikrowellengefäß wurden 4,30 g 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dinitro-1,1'-
5 biphenyl (14,13 mmol) und 8.17 g Pyridin-Hydrochlorid (70,66 mmol) gemischt und
auf 160 °C in einem Ölbad erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser
Temperatur für 21 Stunden gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der
erhaltene Feststoff wurde in Chloroform gelöst und in 300 mL Eiswasser gegeben.
Die Phasen wurde voneinander getrennt und das Produkt mit Chloroform (3 x 100
10 mL) und Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen
wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend
wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde mittels
Silika-Säulenchromatographie (Chloroform/Essigester 3:1) gereinigt.

15 ^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 10.58 (s, 2H, -OH), 7.46 (s, 2H, Ar-H), 7.13-7.22
(m, 4H, Ar-H) ppm.

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 158.1, 148.5, 133,3, 123.4, 121.2, 111.1ppm.

20 Elementaranalyse:

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ berechnet: C 52.18% H 2.92% N 10.14%

(276.20) gefunden: C 52.39%. H 2.87% N 10.18%

Synthese eines Polymernetzwerks

25

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 136,84 mg 2,2'-Dinitro-4,4'-biphenol (0,50
mmol) in 6,01 g Polyethylenglykol (M_n =400 g/mol; 14,37 mmol) gelöst.

Anschließend wurden 5,40 g Hexamethylendiisocyanat-Trimer (10,70 mmol)
zugegeben und die Mischung wurde in die entsprechende Probenform umgefüllt.

30

Danach wurde die Reaktion für mindestens vier Tage unter inerten Bedingungen
stehengelassen. Das erhaltene Polymernetzwerk wurde schließlich noch bei 100 °C
über Nacht getempert.

Elementaranalyse:

berechnet: C 54.04% H 8.16% N 7.56%

gefunden: C 53.70% H 8.63% N 8.20%

5

Glasübergangstemperatur: -18 °C

Zersetzungstemperatur: 360 °C

10 Thermomechanische Analyse

Die mechanischen Eigenschaften mittels Rheologie (temperaturabhängig) bestimmt. Hierbei ist ein Erweichen des Polymeren oberhalb von 0 °C zu beobachten, was auf vitrimerartiges Verhalten hindeutet.

15

Abbildung 8 zeigt einige mechanische Eigenschaften des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur.

20

Abbildung 9-8 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur.

Selbstheilung des Polymernetzwerks

25

Die hergestellten Probenkörper wurden mittels eines Skalpells in zwei Teile zerschnitten. Anschließend wurden die Teile des Probenkörpers wieder in Kontakt gebracht und für zwei Tage auf 150 °C erhitzt. Dadurch konnten die mechanischen Eigenschaften größtenteils wieder hergestellt werden (siehe Tabelle 4).

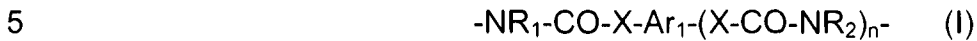
Tabelle 4: Übersicht der mechanischen Kennwerte für Beispiel 4. Die ermittelten Werte stellen Durchschnittswerte mehrerer Messungen dar.

Probe	σ_{\max} [MPa]	E-modul [GPa]	Heilungseffizienz [%]
Originalmaterial	1,3	4,7	-
Getempert bei 150°C für 48 Stunden	1,4	3,6	-
Geheilt bei 150°C für 48 Stunden	0,6	3,6	46 ^a bzw. 43 ^b

- 5 a: Heilungseffizienz bezogen auf die Originalwerte
b: Heilungseffizienz bezogen auf die getemperten Werte bei 150 °C

Patentansprüche

1. Polymere enthaltend funktionelle Gruppen der Formel I



worin

X ein zweiwertiger Rest der Formel -O-, -S- oder -NR₂- ist,

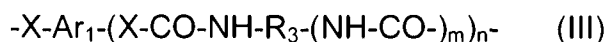
R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Aryl sind,

- 10 Ar₁ ein n+1-wertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist oder ein n+1-wertiger Rest Ar₄-(C_aH_{2a})_b, worin a ein ganze Zahl von 1 bis 4 ist, und b eine ganze Zahl von 1 bis n ist, Ar₄ ein n+1-wertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist und wobei die Reste Ar₁ und Ar₄ mindestens einen Substituenten tragen, der ausgewählt wird aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, oder A₁ ein n+1-wertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist oder ein n+1-wertiger Rest Ar₅-(C_aH_{2a})_b, worin a ein ganze Zahl von 1 bis 4 ist, und b eine ganze Zahl von 1 bis n ist, Ar₅ ein n+1-wertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist und wobei die Reste Ar₁ und Ar₅ gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten tragen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, vorzugsweise 1 oder 2.

25

2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X ein zweiwertiger Rest der Formel -O- und/oder -NH- ist.
3. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X -O- bedeutet.
- 30 4. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ und R₂ Wasserstoff sind.

5. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar_1 ein zwei- oder dreiwertiger carbocyclisch-aromatischer Rest, ein zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest, ein Rest $-Ar_4-CH_2-$, $>Ar_4-CH_2-$, $-Ar_5-CH_2-$ oder $>Ar_5-CH_2-$ ist, wobei Ar_4 ein zwei- oder dreiwertiger carbocyclisch-aromatischer Rest ist und Ar_5 zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist und wobei die Reste Ar_1 , Ar_4 und Ar_5 einen oder zwei Substituenten tragen ausgewählt aus der Gruppe Haloalkyl, insbesondere Teil- oder Perfluoroalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl oder dass Ar_1 ein unsubstituierter zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest oder ein unsubstituierter Rest $-Ar_5-CH_2-$ oder $>Ar_5-CH_2-$ ist, wobei Ar_5 ein zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist, insbesondere ein zwei- oder dreiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest mit ein bis drei, insbesondere mit ein oder zwei Ringstickstoffatomen.
6. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese die Struktureinheit der Formel III enthalten



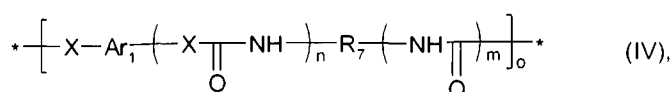
worin

- X, R_2 und Ar_1 und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung besitzen, R_3 ein $m+1$ -wertiger aliphatischer, cycloaliphatischer, carbocyclischer-aromatischer Rest, heterocyclisch-aromatischer Rest oder Aralkylrest ist, der unsubstituiert ist oder der mindestens einen Substituenten trägt, der ausgewählt wird aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclyl, Halogen, Amino, Hydroxy, Nitro, Nitril, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl, und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet.

7. Polymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 ein zwei- oder dreiwertiger Rest ist, der unsubstituiert ist oder der mit einem oder zwei Resten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclyl, Halogen, Amino, Hydroxy, Nitro, Nitril, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl substituiert ist.

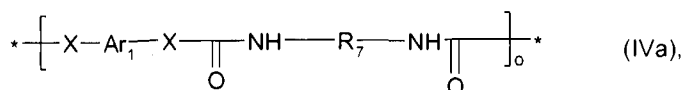
8. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese in der Form von Polymerketten vorliegen, in denen Gruppen der Formel I enthalten sind

9. Polymere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese Verbindungen der Formel IV sind



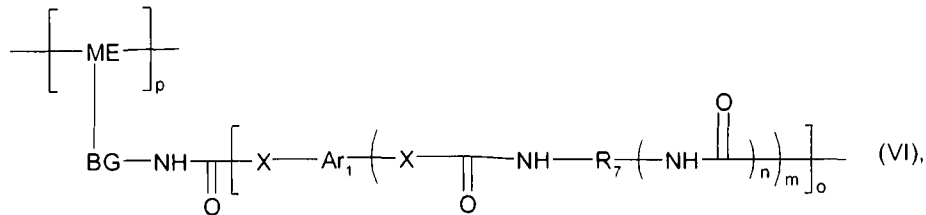
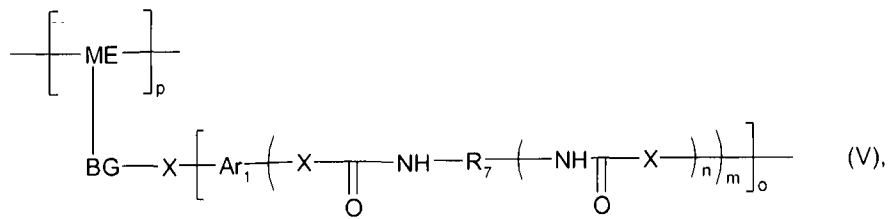
15 worin X, Ar_1 und n die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen besitzen, m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, R_7 ein $m+1$ -wertiger organischer Rest ist, und o eine Zahl von größer gleich 2 ist.

20 10. Polymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese Verbindungen der Formel IVa sind



25 worin X, Ar_1 und n die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen besitzen, R_7 ein 2-wertiger organischer Rest ist, und o eine Zahl von größer gleich 1 ist.

11. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese Struktureinheiten der Formel V oder der Formel VI enthalten



worin X, Ar₁, n die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen besitzen,

5 m eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

o eine Zahl von größer gleich 1 ist,

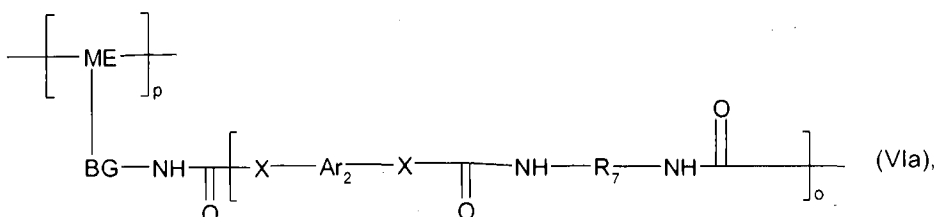
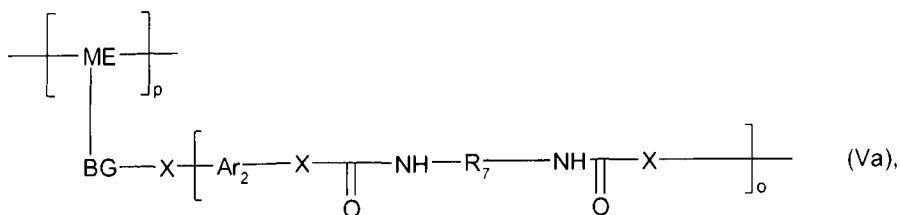
R₇ ein n+1-wertiger organischer Rest ist,

ME eine von einem polymerisierbaren Monomer abgeleitete wiederkehrende
Struktureinheit ist,

10 BG eine kovalente Bindung oder ein zweiwertiger organischer Rest ist, und
p eine ganze Zahl von 2 bis 10000000 ist.

12. Polymere nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese
Struktureinheiten der Formel Va oder der Formel VIa enthalten

15



Ar₂ ein zweiwertiger carbocyclisch-aromatischer Rest oder ein zweiwertiger heterocyclisch-aromatischer Rest ist, der mindestens einen Substituenten trägt, der ausgewählt wird aus der Gruppe Haloalkyl, Nitro, Nitril, Fluor, Chlor, Brom, Carboxyl, Carboxylester, Carboxylamid, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamid, Formyl oder Alkylcarbonyl,

R₇ ein m+1-wertiger organischer Rest ist

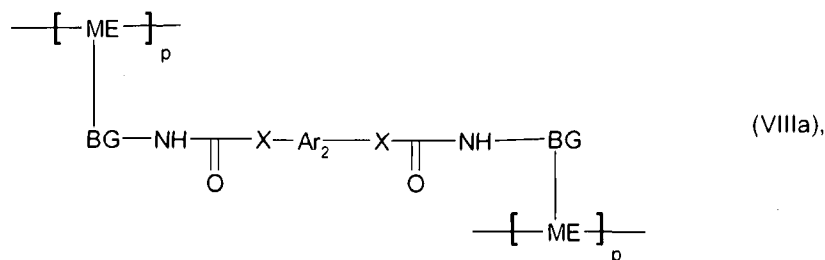
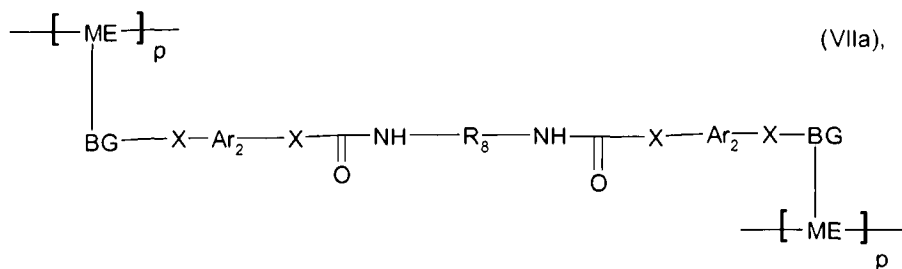
ME eine von einem polymerisierbaren Monomer abgeleitete wiederkehrende Struktureinheit ist,

BG eine kovalente Bindung oder ein zweiwertiger organischer Rest ist,

m eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, und

p eine ganze Zahl von 2 bis 10000000 ist.

15. Polymere nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass diese Struktureinheiten der Formel VIIa oder der Formel VIIIa enthalten



- 20 worin X, Ar₂, ME, BG und p die in Anspruch 14 definierten Bedeutungen besitzen und

R₈ ein 2-wertiger organischer Rest ist.

16. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass ME und BG abgeleitet sind von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Estern oder Amiden, insbesondere ein Polymerrückgrad bilden ausgewählt aus der Gruppe Polymethacrylat, Polyacrylat, Polymethacrylamid, Polyacrylamid oder Polymaleinat, oder von ethylenisch ungesättigten Arylverbindungen abgeleiteten Polymeren, insbesondere Polystyrol, Polyurethane oder Polyvinylether, oder von aliphatischen Polyenen abgeleiteten Polymeren, insbesondere Polybutadien oder Polyisopren.
17. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass diese neben den Struktureinheiten der Formel I weitere Struktureinheiten aufweisen, welche sich ableiten von Estern oder Amiden ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere Estern oder Amiden der Acrylsäure, Estern oder Amiden der Methacrylsäure, Estern oder Amiden der Maleinsäure, Estern oder Amiden der Itaconsäure, von Vinylestern gesättigter aliphatischer Carbonsäuren und/oder von ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren.
18. Verwendung der Polymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Beschichtungen oder zur Herstellung von Formkörpern.

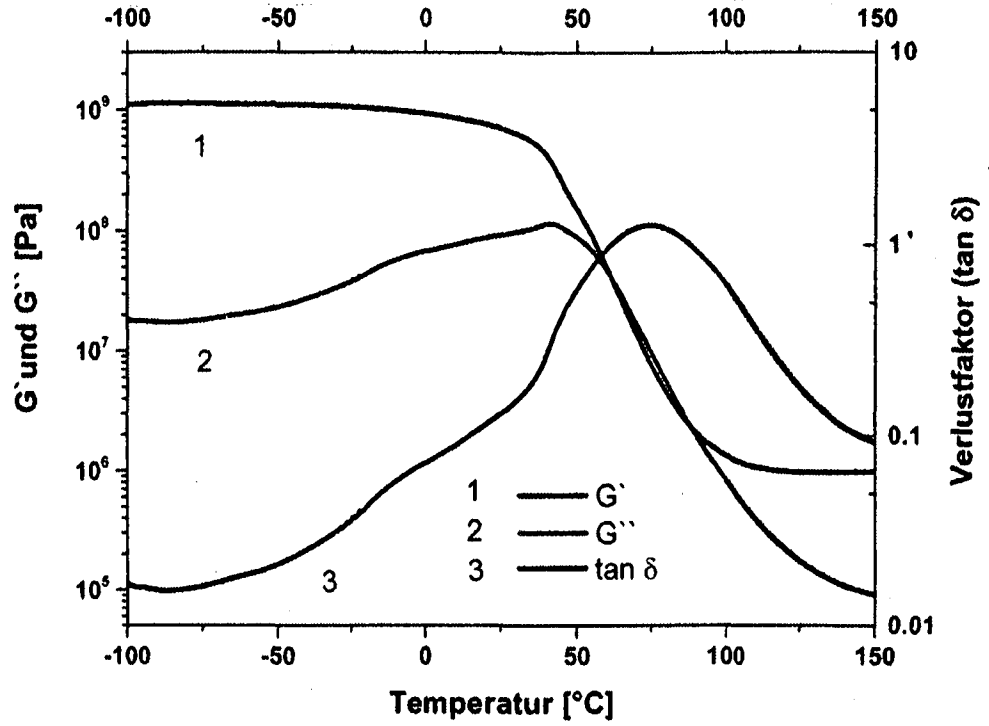


Abbildung 1

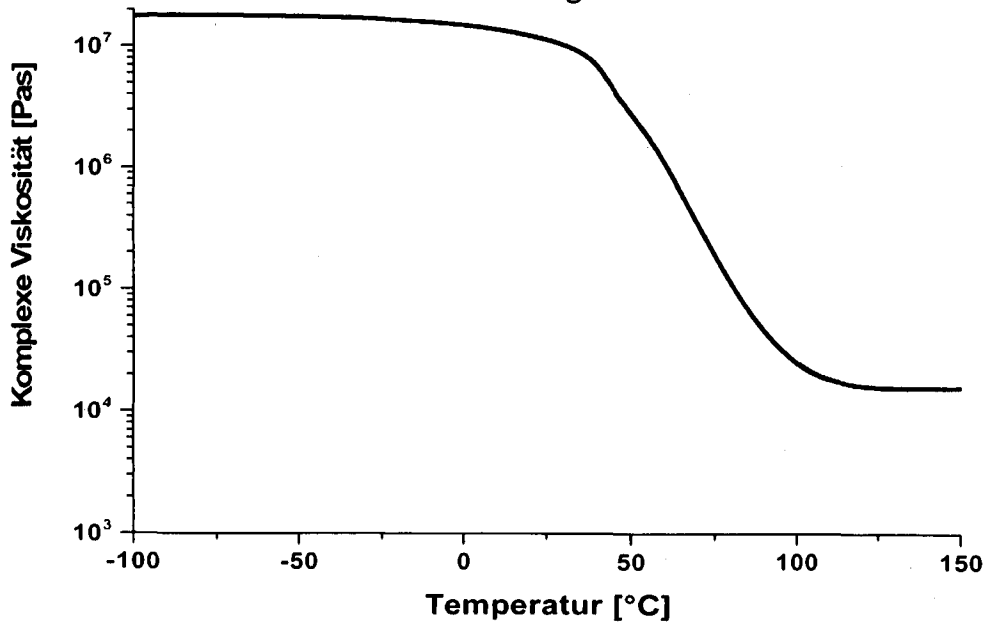


Abbildung 2

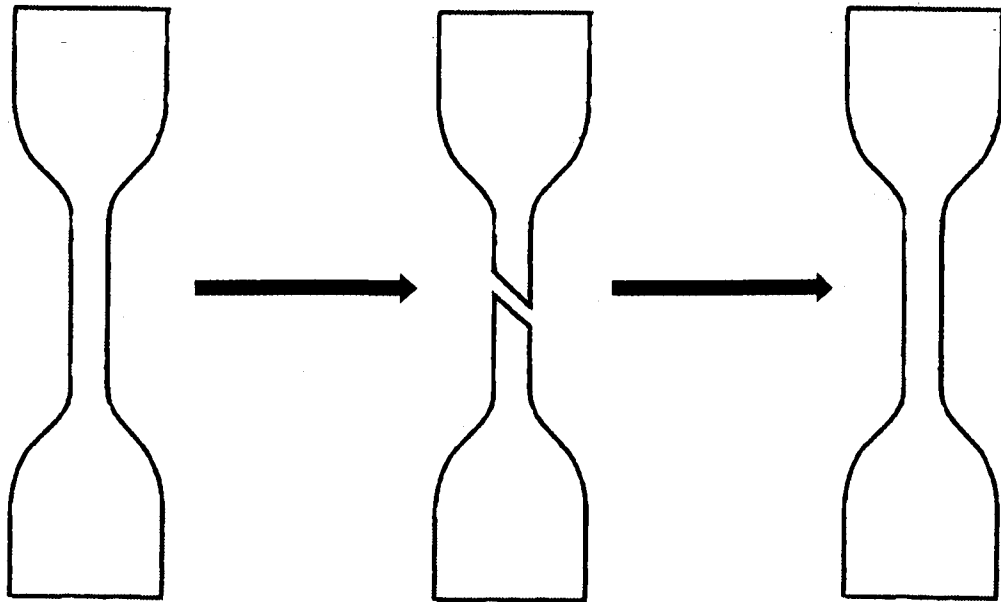


Abbildung 3

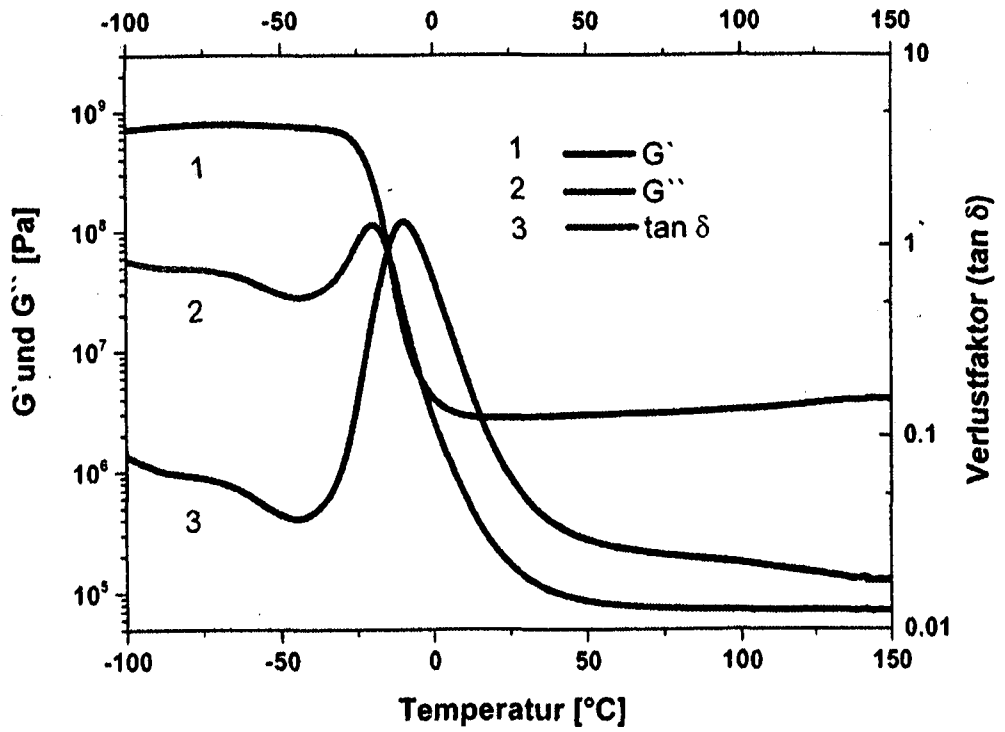


Abbildung 4

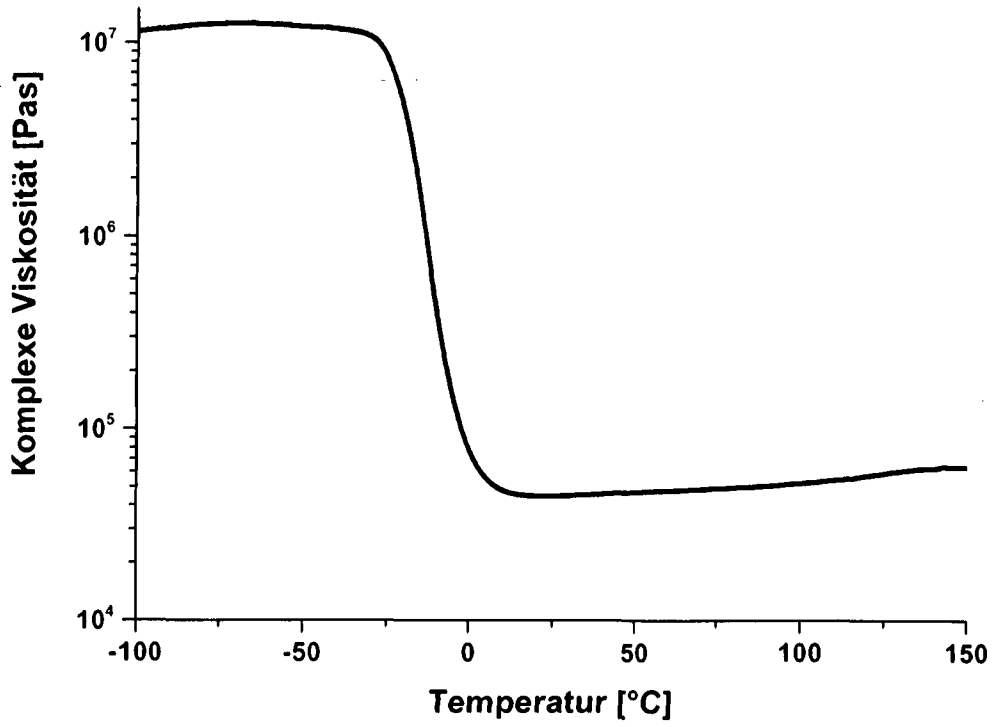


Abbildung 5

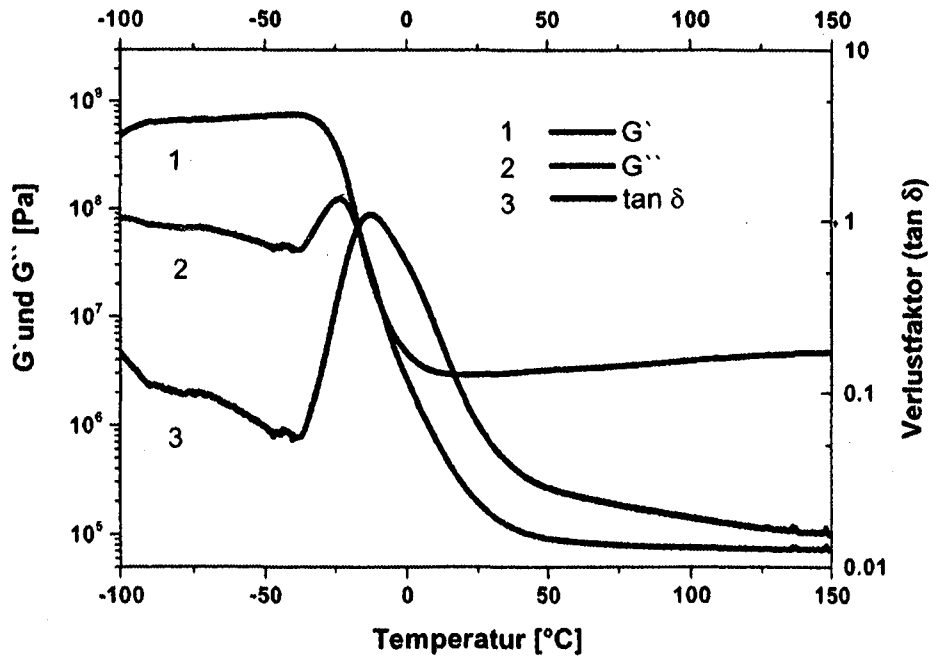


Abbildung 6

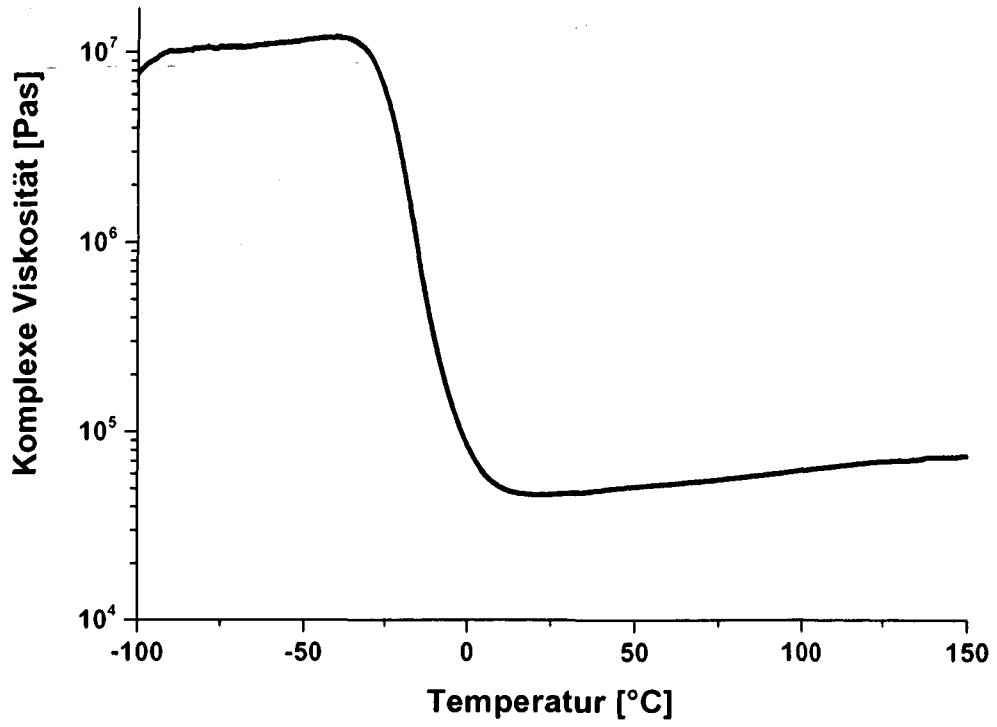


Abbildung 7

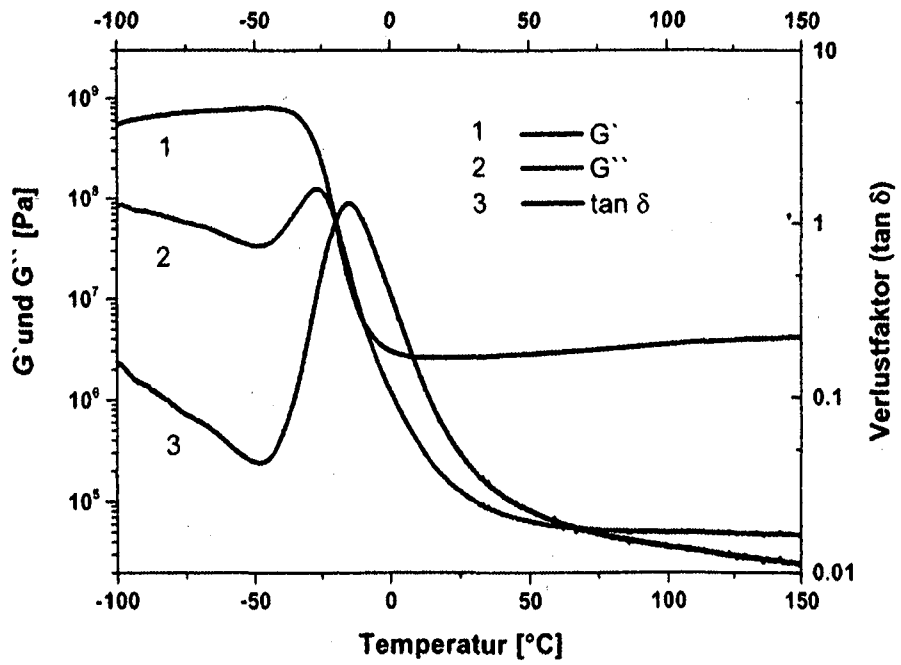


Abbildung 8

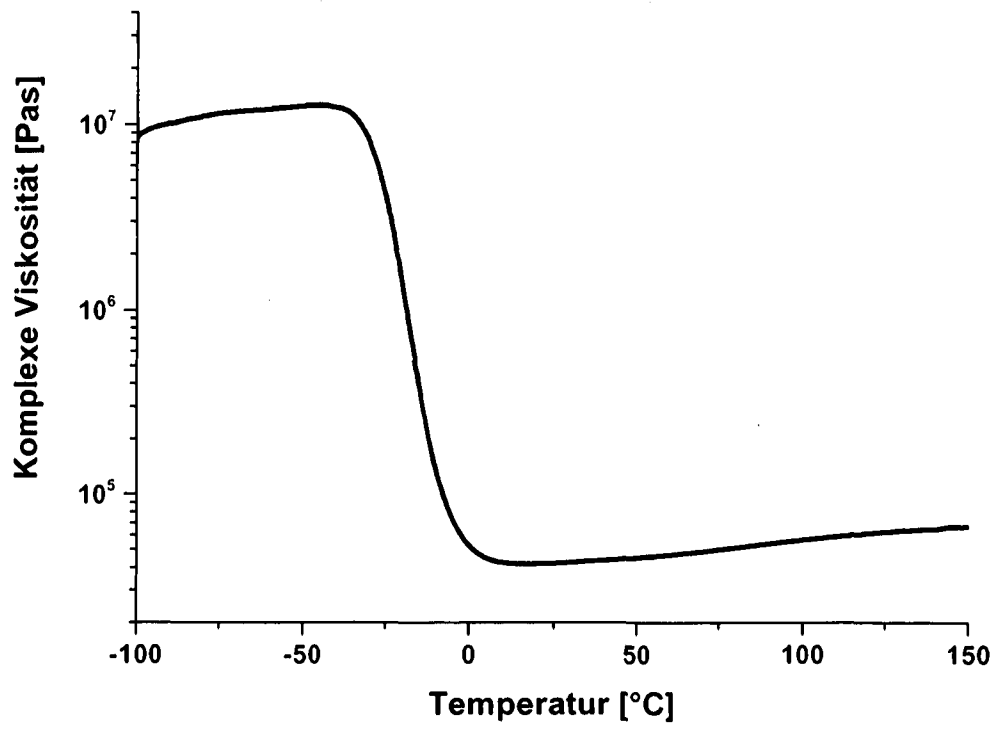


Abbildung 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/000495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 18/76</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/81</i> (2006.01)i; <i>C09D 175/16</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/32</i> (2006.01)i		
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) C08G; C09D		
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 practicable, 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	US 2005037194 A1 (GREENE SHARON LINDA [US] ET AL) 17 February 2005 (2005-02-17)	1-11,17,18
Y	paragraphs [0043], [0064], [0050]; claims 15,17; figures 1,5	12-16
Y	US 7553906 B2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30 June 2009 (2009-06-30)	12-16
A	claims 1-11	1-11,17,18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 11 February 2019		Date of mailing of the international search report 21 February 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Buestrich, Ralf Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/000495

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2005037194	A1	17 February 2005	MX	PA04007539	A	05 April 2005
				US	2005037194	A1	17 February 2005
US	7553906	B2	30 June 2009	AU	2003289974	A1	22 July 2004
				CA	2510547	A1	15 July 2004
				DE	10260269	A1	01 July 2004
				EP	1578835	A1	28 September 2005
				ES	2390663	T3	15 November 2012
				JP	4700349	B2	15 June 2011
				JP	2006510786	A	30 March 2006
				MX	PA05006442	A	19 August 2005
				US	2004132909	A1	08 July 2004
				WO	2004058848	A1	15 July 2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/000495

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/76 C08G18/81 C09D175/16 C08G18/32 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D		
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	US 2005/037194 A1 (GREENE SHARON LINDA [US] ET AL) 17. Februar 2005 (2005-02-17)	1-11,17, 18
Y	Absätze [0043], [0064], [0050]; Ansprüche 15,17; Abbildungen 1,5	12-16
Y	US 7 553 906 B2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30. Juni 2009 (2009-06-30)	12-16
A	Ansprüche 1-11	1-11,17, 18
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 11. Februar 2019		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/02/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Buestrich, Ralf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/000495

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005037194 A1	17-02-2005	MX PA04007539 A US 2005037194 A1	05-04-2005 17-02-2005

US 7553906 B2	30-06-2009	AU 2003289974 A1 CA 2510547 A1 DE 10260269 A1 EP 1578835 A1 ES 2390663 T3 JP 4700349 B2 JP 2006510786 A MX PA05006442 A US 2004132909 A1 WO 2004058848 A1	22-07-2004 15-07-2004 01-07-2004 28-09-2005 15-11-2012 15-06-2011 30-03-2006 19-08-2005 08-07-2004 15-07-2004
