

(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

18. Juni 2015 (18.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/086452 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 2/00 (2006.01) C08L 59/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/076707

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Dezember 2014 (05.12.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13196346.4 10. Dezember 2013 (10.12.2013) EP

(71) Anmelder: BAYER MATERIALSCIENCE AG
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: WOLF, Aurel; Veilchenweg 18, 42489
Wülfrath (DE). PECKERMANN, Ilja; Garthestr. 23,
50735 Köln (DE). LANGANKE, Jens; Ahornweg 12,
53894 Kommern (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein
(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, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,

KR, 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,
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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FORMALDEHYDE-ALKYL CARBONATE-COPOLYMERS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMALDEHYD-ALKYLENCARBONAT-COPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing formaldehyde alkylene carbonate copolymers, said method comprising the step of reacting trimer, oligmer and/or polymer formaldehyde with an alkylene carbonate in the presence of a catalyst. The reaction is carried out due to the reaction of CO₂. The invention also relates to copolymers obtained according to said method and the reaction products with polyisocyanates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymeren, umfassend den Schritt der Reaktion von trimerem, oligomerem und/oder polymerem Formaldehyd mit einem Alkylencarbonat in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Reaktion unter Beaufschlagung von CO₂ durchgeführt wird. Sie betrifft weiterhin nach diesem Verfahren erhältliche Copolymere sowie deren Umsetzungsprodukte mit Polyisocyanaten.



WO 2015/086452 A1

Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymer, umfassend den Schritt der Reaktion von trimerem, oligomerem und/oder polymerem Formaldehyd mit einem Alkylencarbonat in Gegenwart eines Katalysators.

5 Sie betrifft weiterhin nach diesem Verfahren erhältliche Copolymere sowie deren Umsetzungsprodukte mit Polyisocyanaten.

Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymere sind insbesondere deshalb von Interesse, weil durch den Einbau von Kohlendioxid-Einheiten in die Polymerkette frei verfügbare und ansonsten klimaschädliche Ausgangsmaterialien eingesetzt werden können. Das Ziel der Entwicklungen auf

10 diesem Gebiet ist es, einen wirtschaftlichen Herstellungsprozess zu entwickeln, bei dem ein möglichst hoher Kohlendioxid-Gehalt in dem Polymer erzielt wird.

US 3,012,990 offenbart eine Copolymerisation von zyklischem Ethylencarbonat (CO₂-Quelle) mit 1,3,5-Trioxan (Formaldehyd-Quelle) in Gegenwart von Bortrifluorid-Katalysatoren.

Militskova et al. (Plasticheskie Massy, 1973, 3, 9, Polymerization and copolymerization of formaldehyde in the presence of alkylene carbonates) beschreiben die BF₃-Etherat-katalysierte

15 Copolymerisation von Trioxan in zyklischem Propylencarbonat. Allerdings entweicht bei erhöhten Temperaturen (80 °C bis 90 °C) und erhöhten Katalysatorkonzentrationen das CO₂ aus dem Propylencarbonat, so dass das Copolymerprodukt kein Carbonat mehr enthält. Dieses wird durch das Fehlen entsprechender Signale im IR-Spektrum belegt.

DE 2055045 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Copolymerisate von Trioxan mit Ethylenoxiderivaten. Charakteristisch in dem hierin beschriebenen Verfahren ist, dass die Copolymerisation in Gegenwart von Alkylencarbonaten, insbesondere Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, durchgeführt wird.

20

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymeren bereitzustellen, bei dem ein hoher

25 Anteil an CO₂ in das Copolymer eingebaut wird.

Erfindungsgemäß gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymeren, umfassend den Schritt der Reaktion von trimerem, oligomerem und/oder polymerem Formaldehyd mit einem Alkylencarbonat in Gegenwart eines

30 Katalysators, wobei die Reaktion unter Beaufschlagung von CO₂ durchgeführt wird.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich durch das erfindungsgemäße Verfahren Copolymere erhalten lassen, deren Reflexion im IR-Spektrum in einem für Carbonylbanden

charakteristischen Bereich ($1735\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$) verringert ist. Dieses lässt auf einen hohen Anteil an eingebautem CO_2 schließen.

Das Beaufschlagen mit CO_2 , worunter im erfindungsgemäßen Verfahren ein CO_2 -Partialdruck von > 1 bar verstanden wird, kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. So lässt sich
5 beispielsweise ein Autoklavreaktor nach Erreichen des vorgesehenen Druckes bei geöffneter oder geschlossener CO_2 -Flasche oder aber bei geregelter CO_2 -Zugabe mittels eines Massenflussreglers betreiben.

Als Formaldehydquelle kann trimeres, oligomeres und/oder polymeres Formaldehyd eingesetzt werden. In Gegenwart des Katalysators findet die Reaktion mit dem Alkylencarbonat statt. Es ist
10 bevorzugt, dass das Alkylencarbonat ein zyklisches Alkylencarbonat ist. Alkylencarbonate lassen sich formal aus der Reaktion von Alkylenoxiden mit CO_2 ableiten. Beispiele hierfür sind Ethylencarbonat und Propylencarbonat.

Die molaren Verhältnisse des eingesetzten Formaldehyds zum Alkylencarbonat liegen vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1, mehr bevorzugt 1:6 bis 6:1 und besonders
15 bevorzugt 1:4 bis 4:1.

Die Menge des Katalysators, bezogen auf das Alkylencarbonat, beträgt vorzugsweise 0.01 mol-% bis 10 mol-%, mehr bevorzugt 0.05 mol-% bis 5 mol-% und besonders bevorzugt 0.1 mol-% bis 2 mol-%.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Zusammenhang mit weiteren Aspekten und Ausführungsformen beschrieben. Sie können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich
20 aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

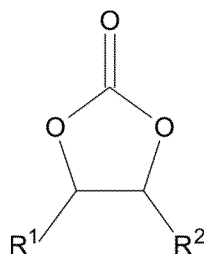
In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der CO_2 -Partialdruck ≥ 15 bar, vorzugsweise ≥ 20 bar und mehr bevorzugt ≥ 25 bar. Es ist möglich, dass der CO_2 -Partialdruck ≥ 15 bar bis ≤ 100 bar beträgt. Günstigerweise beträgt dieser Partialdruck ≥ 20 bar bis ≤ 85 bar und
25 mehr bevorzugt ≥ 20 bar bis ≤ 75 bar. Vorzugsweise entspricht der CO_2 -Partialdruck dem Gesamtdruck in der Gasphase des Reaktionsraumes oder der Anteil des CO_2 -Partialdrucks am Gesamtdruck beträgt 90% oder mehr. Dieses kann dann der Fall sein, wenn leicht siedende oder Gase absplattende Reaktionskomponenten eingesetzt werden. Es ist ferner möglich, mittels eines Gasgemisches in der Gasphase des Reaktionsraumes einen höheren Gesamtdruck einzustellen,
30 solange die erfindungsgemäße Untergrenze für den CO_2 -Partialdruck nicht unterschritten wird.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Katalysator ein Metall M in einer Oxidationsstufe von $\geq \text{III}$, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe B, Sc, Y, Ti, Zr, Hf und/oder ein Lanthanoid; und/oder der Katalysator umfasst Zinn einer Oxidationsstufe von $\geq$

II. „Lanthanoide“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Metalle Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium.

5 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird 1,3,5-Trioxan eingesetzt.

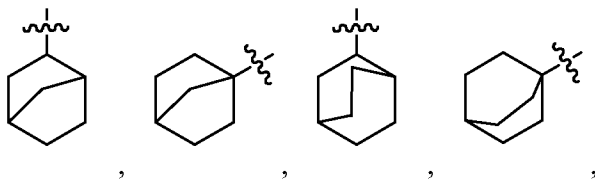
In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht das Alkylencarbonat der nachfolgenden Formel:



10 wobei R¹ und R² unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff, lineares C₁- bis C₁₆-Alkyl, C₃- bis C₁₆-Cycloalkyl, C₂- bis C₁₆-Alkenyl und/oder Aryl.

Der Ausdruck "Alkyl" umfasst im Sinne dieser Erfindung acyclische gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste, die jeweils verzweigt oder unverzweigt sowie unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein können. Bevorzugt ist "Alkyl" aus der Gruppe ausgewählt, die Methyl, Ethyl, n-Propyl, 2-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-
15 Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl umfasst.

Der Ausdruck "Cycloalkyl" bedeutet für die Zwecke dieser Erfindung cyclische aliphatische (cycloaliphatische) Kohlenwasserstoffe, wobei die Kohlenwasserstoffe gesättigt oder ungesättigt (aber nicht aromatisch), unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein können. Die Bindung des Cycloalkyls an die jeweilige übergeordnete allgemeine Struktur kann über jedes beliebige und mögliche Ringglied des Cycloalkyl-Restes erfolgen. Die Cycloalkyl-Reste können auch mit weiteren gesättigten, (partiell) ungesättigten, (hetero)cyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen, d.h. mit Cycloalkyl, Heterocyclyl, Aryl oder Heteroaryl kondensiert sein, die wiederum unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können. Die Cycloalkyl-Reste können weiterhin einfach oder mehrfach verbrückt sein wie beispielsweise.
20 im Fall von Adamantyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl oder Bicyclo[2.2.2]octyl. Bevorzugt ist Cycloalkyl aus der Gruppe ausgewählt, die Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Adamantyl,



Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cycloheptenyl und Cyclooctenyl umfasst.

Vorzugsweise sind Alkenylsubstituenten aus der Gruppe ausgewählt, die Ethenyl (Vinyl), Ethinyl, Propenyl ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CH}_3$) umfasst.

- 5 Der Begriff "Aryl" bedeutet im Sinne dieser Erfindung aromatische Kohlenwasserstoffe, unter anderem Phenyle und Naphthyle. Jeder Aryl-Rest kann unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert vorliegen, wobei die Aryl-Substituenten gleich oder verschieden und in jeder beliebigen und möglichen Position des Aryls sein können. Die Bindung des Aryls an die übergeordnete allgemeine Struktur kann über jedes beliebige und mögliche Ringglied des Aryl-Restes erfolgen.
- 10 Die Aryl-Reste können auch mit weiteren gesättigten, (partiell) ungesättigten, (hetero)cyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen kondensiert sein, d.h. mit Cycloalkyl, Heterocyclyl, Aryl oder Heteroaryl, die wiederum unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können. Beispiele für kondensierte Aryl-Reste sind Benzodioxolanyl und Benzodioxanyl. Bevorzugt ist Aryl aus der Gruppe ausgewählt, die Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl enthält, welche jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein können.
- 15 Ein besonders bevorzugtes Aryl ist Phenyl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert.

Hierbei ist es bevorzugt, dass als Alkylencarbonat Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Butylencarbonat eingesetzt wird.

- 20 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, TiCl_4 , ZrCl_4 , YbCl_3 und/oder SnCl_2 .

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion bei einer Temperatur von $\geq 80^\circ\text{C}$ bis $\leq 150^\circ\text{C}$ durchgeführt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur $\geq 90^\circ\text{C}$ bis $\leq 145^\circ\text{C}$, mehr bevorzugt $\geq 100^\circ\text{C}$ bis $\leq 140^\circ\text{C}$.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst dieses weiterhin den Schritt der Reaktion des erhaltenen Copolymers mit einer gegenüber OH-Gruppen reaktiven Verbindung. Auf diese Weise können Polymere mit erhaltenen Endgruppen zum Beispiel stabilisiert werden. Dieses wird auch als „End-Capping“ bezeichnet. Weiterhin ermöglicht dieses Vorgehen den Einbau von Verzweigungsstellen und eine weitere Kettenverlängerung des Polymers.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die gegenüber OH-Gruppen reaktive Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Anhydride und/oder der Alkylenoxide. Beispiele für geeignete Anhydride sind Essigsäureanhydrid, Succinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, Diphenylsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Norbornendisäureanhydrid und ihre Chlorierungsprodukte, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Diglykolsäureanhydrid, 1,8-Naphthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecenylnorbornendisäureanhydrid, Tetradecenylnorbornendisäureanhydrid, Hexadecenylnorbornendisäureanhydrid, Octadecenylnorbornendisäureanhydrid, 3- und 4-Nitrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Allylnorbornendisäureanhydrid, 3-Methylfuran-2,5-dion, 3-Methyldihydrofuran-2,5-dion, Dihydro-2H-pyran-2,6(3H)-dion, 1,4-Dioxane-2,6-dion, 2H-Pyran-2,4,6(3H,5H)-trion, 3-Ethyldihydrofuran-2,5-dion, 3-Methoxydihydrofuran-2,5-dion, 3-(Prop-2-en-1-yl)dihydrofuran-2,5-dion, N-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl)formamid und 3[(2E)-But-2-en-1-yl]dihydrofuran-2,5-dion. Besonders bevorzugt sind Succinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid.

Bei den Alkylenoxiden handelt es sich bevorzugt um Alkylenoxide mit 2 – 4 Kohlenstoffatomen. Dabei kann es sich beispielsweise um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, 2,3-Butenoxid und/oder 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid) handeln. Es ist weiterhin möglich, dass Alkylenoxide mit mehr als einer Epoxygruppe eingesetzt werden können.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die gegenüber OH-Gruppen reaktive Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Polyisocyanate. Als Polyisocyanat eignen sich erfindungsgemäß beispielsweise 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6 Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomerengehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat), 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'- und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), Alkyl-2,6-diisocyanatohexanoate (Lysindiisocyanate) mit Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie Mischungen davon. Weiterhin sind Uretidion-, Isocyanurat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintrionstruktur enthaltende Verbindungen basierend auf den genannten Diisocyanaten geeignete Bausteine.

Geeignete Isocyanat-Komponenten sind vor allem die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, zum Beispiel das 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische

dieser Isomeren ("TDI"); Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten. Vorzugsweise wird als Polyisocyanat mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'- und 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat ("Mehrkern-MDI") eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator erst bei Erreichen einer vorbestimmten Temperatur hinzugegeben. Der Vorteil an dieser Vorgehensweise ist, dass eine unerwünschte Lewis-saure Polymerisation des Formaldehyds zu Polyoxymethylen (POM) verhindert werden kann. Vorzugsweise wird der Katalysator kurz vor oder bei Erreichen der vorbestimmten Reaktionstemperatur hinzugegeben. So kann dieses bei $\leq 90\%$, $\leq 80\%$ oder $\leq 70\%$ der vorbestimmten Reaktionstemperatur geschehen. Beispielsweise kann die Katalysatorzugabe bei Erreichen von $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, im Fall von BF_3 von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, erfolgen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymer, welches durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhältlich ist und eine Reflexion im Infrarot-Spektrum bei $1735\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ von $\leq 86\%$ aufweist. Vorzugsweise beträgt diese Reflexion $\leq 80\%$ und mehr bevorzugt $\leq 75\%$.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Copolymers weist dieses einen CO_2 -Gehalt von ≥ 3.0 Gewichts-% bis ≤ 33 Gewichts-% auf. Besonders bevorzugt liegt der CO_2 -Gehalt der erfindungsgemäßen Copolymeren zwischen ≥ 3.5 Gewichts-% und ≤ 25 Gewichts-%.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Polyurethan-Polymer, welches durch das oben genannte erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiele

Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung von Polymeren aus cyclischem Propylencarbonat und 1,3,5-Trioxan. Die gebildete Polymere wurde mittels IR-Spektroskopie (Nicolet Magna FT-IR 550 Spektrometer, Aufnahmesoftware: OMNIC Version 7.3, Methode nach
5 Herstellerangaben) auf CO₂-Einbau analysiert, wobei das Signal der linearen Carbonat-Gruppe bei ~1735 cm⁻¹ (Reflexion) als Maß für den Einbau herangezogen wurde.

Die Quantifizierung des CO₂-Einbaus erfolgte über eine Referenzmessung mit einem Polyethercarbonatpolyol, dessen CO₂-Gehalt bekannt war. Dieses Referenzpolyol wies laut NMR-Spektroskopie einen CO₂-Gehalt von 12 Gewichts-% auf. Details sind unter anderem in WO
10 2012/049162 A1 angegeben, auf die vollumfänglich Bezug genommen wird.

Beispiel 1: Katalysator BF₃·OEt₂ bei 37 bar CO₂

In einen 300 mL Druckreaktor mit Gasdosierungseinrichtung wurden in einem 1:1 Verhältnis 35,0 g (0,39 mol) 1,3,5-Trioxan (handelsüblich, Acros) und 39,7 g (0,39 mol) cyclischem Propylencarbonat (handelsüblich, Merck), welches zuvor über 14 Å Molsieb gelagert wurde,
15 vorgelegt und der Reaktor verschlossen. Anschließend wurde die Rührerdrehzahl auf 500 Upm eingestellt und der Reaktor durch nachfolgendes 3-faches Evakuieren und Beaufschlagung mit N₂ (ca. 3 bar) inertisiert. Bei 120 °C und 36 bar CO₂ wurde durch Zugabe von 1.3 mmol BF₃·OEt₂ als Katalysator zur Reaktionsmischung die Polymerisation gestartet. Anschließend wurden eine T von 140 °C und ein Druck von 36 bar CO₂ eingestellt. Nach der entsprechenden Reaktionszeit von 60
20 min wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der erhaltene farblose Feststoff wurde drei Mal mit Wasser und einmal Diethylether gewaschen, und unter vermindertem Druck (50 mbar) bei 23 °C getrocknet.

Es ergab sich die in Tabelle 1 dargestellte Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Beispiel 2: Katalysator TiCl₄ bei 48 bar CO₂

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 1 durchgeführt, wobei 70,0 g (0,78 mol) 1,3,5-Trioxan und 76,4 g (0,75 mol) cyclischem Propylencarbonat und als Katalysator 1.3 mmol (eq. ~ 0.1 mol-%) TiCl₄ eingesetzt wurde. Die Zugabe erfolgte bei 140 °C und es wurde ein Druck von 48 bar CO₂ eingestellt. Es ergab sich die in Tabelle 1 dargestellte Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Beispiel 3: Katalysator TiCl₄ bei 11 bar CO₂

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 2 durchgeführt, wobei als Katalysator TiCl₄ eingesetzt bzw. ein Druck von 11 bar CO₂ eingestellt wurde. Es ergab sich die in Tabelle 1 dargestellte Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

5 **Beispiel 4: Katalysator ZrCl₄ bei 40 bar CO₂**

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 2 durchgeführt, wobei in Abweichung davon die Temperatur bei der Zugabe 125 °C betrug. Als Katalysator ZrCl₄ wurde eingesetzt und es wurde ein Druck von 40 bar CO₂ eingestellt. Es ergab sich die in Tabelle 1 dargestellte Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

10 **Beispiel 5: Katalysator YbCl₃ bei 35 bar CO₂**

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 2 durchgeführt, wobei als Katalysator YbCl₃ eingesetzt bzw. ein Druck von 35 bar CO₂ eingestellt wurde. Die Zugabe erfolgte bei 140 °C. Es ergab sich die in Tabelle 1 dargestellt Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel): Katalysator TiCl₄ bei 41 bar N₂

15 Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 1 durchgeführt, wobei als Katalysator TiCl₄ eingesetzt wurde bzw. ein Druck von 41 bar N₂ eingestellt wurde. Die Zugabe erfolgte bei 140 °C. Es ergab sich die in Tabelle 1 dargestellte Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Tabelle 1:

Bsp. Nr.	Kat.	Zeit [min]	Temp. [° C]	Druck [bar]	[Reflexion-%] bei 1735 cm ⁻¹	Ausbeute [%]	CO ₂ [Gew.-%]
1	BF ₃ ·OEt ₂	60	140	36 / CO ₂	77,2	23,28	5,1
2	TiCl ₄	60	140	48 / CO ₂	71,4	4,77	6,4
3	TiCl ₄	60	140	11 / CO ₂	90	5,13	2,2
4	ZrCl ₄	60	140	40 / CO ₂	72,3	11,2	6,2
5	YbCl ₃	60	140	35 / CO ₂	85,2	6,2	3,3
6	TiCl ₄	60	140	41 / N ₂	93,2	22,97	1,5

20 **Beispiel 7: Katalysator SnCl₂ bei 1 bar CO₂**

In einen 300 mL Druckreaktor mit Gasdosierungseinrichtung wurden in einem 1:1 Verhältnis 35,0 g (0,39 mol) 1,3,5-Trioxan (handelsüblich, Acros) und 39,7 g (0,39 mol) cyclischem Propylencarbonat (handelsüblich, Aldrich), welches zuvor über 14 Å Molsieb gelagert wurde, zusammen mit 2,5 g (0,0132 mol) SnCl₂ vorgelegt und der Reaktor verschlossen. Anschließend

wurde die Rührerdrehzahl auf 500 Upm eingestellt und der Reaktor durch nachfolgendes 3-faches Evakuieren und Beaufschlagung mit N₂ (ca. 3 bar) inertisiert. Anschließend wurde durch Evakuieren und Beaufschlagung ein Druck von 1 bar CO₂ eingestellt und der Reaktor auf T = 140 °C erwärmt. Nach der entsprechenden Reaktionszeit von 60 min wurde dieser auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein Anstieg des Innendruckes auf ca. 8 bar beobachtet.

Der erhalten farblose Feststoff wurde drei Mal mit Wasser und einmal Diethylether gewaschen, und unter vermindertem Druck (50 mbar) bei 23 °C getrocknet. Es ergab sich die in Tabelle 2 dargestellt Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Beispiel 8: Katalysator SnCl₂ bei 53 bar CO₂

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 7 durchgeführt, wobei ein Druck von 53 bar CO₂ eingestellt wurde. Es ergab sich die in Tabelle 2 dargestellt Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel): Katalysator SnCl₂ bei 1 bar N₂

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 7 durchgeführt, wobei ein Druck von 1 bar N₂ eingestellt wurde. Es wurde ein konstanter Anstieg des Innendruckes auf ca. 10 bar beobachtet. Es ergab sich die in Tabelle 2 dargestellt Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel): Katalysator SnCl₂ bei 35 bar N₂

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 7 durchgeführt, wobei ein Druck von 35 bar N₂ eingestellt wurde. Es ergab sich die in Tabelle 2 dargestellt Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Beispiel 11: Katalysator SnCl₂ bei 35 bar CO₂

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 7 durchgeführt, wobei ein Druck von 35 bar CO₂ eingestellt wurde. Es ergab sich die in Tabelle 2 dargestellt Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Beispiel 12: Katalysator SnCl₂ bei 15 bar CO₂

Es wurde ein Versuch gemäß des Beispiels 7 durchgeführt, wobei ein Druck von 15 bar CO₂ eingestellt wurde. Es ergab sich die in Tabelle 2 dargestellt Reflexion und CO₂-Einbau im Polymer.

Tabelle 2:

Bsp. Nr.	Kat.	Zeit [min]	Temp. [° C]	Druck [bar]	[Reflexion-%] bei 1735 cm ⁻¹	Ausbeute [%]	CO ₂ [Gew.-%]
7	SnCl ₂	60	140	1 / CO ₂	85,6	12,3	3,2
8	SnCl ₂	60	140	53 / CO ₂	69,4	14,88	6,8
9	SnCl ₂	60	140	1 / N ₂	90,3	7,2	2,2
10	SnCl ₂	60	140	35 / N ₂	79,2	13,47	4,6
11	SnCl ₂	60	140	35 / CO ₂	76,2	15,3	5,3
12	SnCl ₂	60	140	15 / CO ₂	80,4 (bei 1730 cm ⁻¹)	8,62	4,4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymeren, umfassend den Schritt der Reaktion von trimerem, oligomerem und/oder polymerem Formaldehyd mit einem Alkylencarbonat in Gegenwart eines Katalysators,

5 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die Reaktion unter Beaufschlagung von CO₂ durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Beaufschlagen mit CO₂ derart durchgeführt wird, dass der CO₂-Partialdruck ≥ 15 bar beträgt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei:

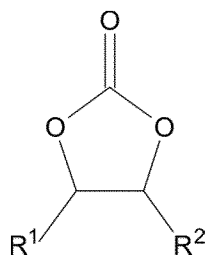
10 der Katalysator ein Metall M in einer Oxidationsstufe von $\geq III$ umfasst, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe B, Sc, Y, Ti, Zr, Hf und/oder ein Lanthanoid;

und/oder

der Katalysator Zinn einer Oxidationsstufe von $\geq II$ umfasst.

15 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei 1,3,5-Trioxan eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Alkylencarbonat der nachfolgenden Formel entspricht:



20 wobei R¹ und R² unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff, lineares C₁- bis C₁₆-Alkyl, C₃- bis C₁₆-Cycloalkyl, C₂- bis C₁₆-Alkenyl und/oder Aryl.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei als Alkylencarbonat Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Butylencarbonat eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe BF₃·OEt₂, TiCl₄, ZrCl₄, YbCl₃ und/oder SnCl₂.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Reaktion bei einer Temperatur von $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin umfassend den Schritt der Reaktion des erhaltenen Copolymers mit einer gegenüber OH-Gruppen reaktiven Verbindung.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei die gegenüber OH-Gruppen reaktive Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Anhydride und/oder der Alkylenoxide.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei die gegenüber OH-Gruppen reaktive Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyisocyanate.
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator erst bei Erreichen einer vorbestimmten Temperatur hinzugegeben wird.
13. Formaldehyd-Alkylencarbonat-Copolymer, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, mit einer Reflexion im Infrarot-Spektrum bei $1735\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ von $\leq 86\%$.
14. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11-13 mit einem CO_2 -Gehalt von ≥ 3.0 Gewichts-% bis ≤ 33 Gewichts-%.
15. Polyurethan-Polymer, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G2/00 C08L59/00
ADD.

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 C08L

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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 20 55 045 A1 (ANGARSKIJ NEF) 18 May 1972 (1972-05-18) the whole document	1-15
A	US 3 012 990 A (KRAY RAYMOND J ET AL) 12 December 1961 (1961-12-12) the whole document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

20 April 2015

Date of mailing of the international search report

28/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/076707

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2055045	A1	18-05-1972	NONE
US 3012990	A	12-12-1961	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G2/00 C08L59/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C08L

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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 20 55 045 A1 (ANGARSKIJ NEF) 18. Mai 1972 (1972-05-18) das ganze Dokument	1-15
A	US 3 012 990 A (KRAY RAYMOND J ET AL) 12. Dezember 1961 (1961-12-12) das ganze Dokument	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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

20. April 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2015

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

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/076707

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2055045	A1	18-05-1972	KEINE
US 3012990	A	12-12-1961	KEINE