

(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
04. April 2019 (04.04.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/063391 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/76 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/075402

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. September 2018 (20.09.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17194083.6 29. September 2017 (29.09.2017) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **GORMAN, Irene**; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen (DE). **STEGMANN, Veit**; Carl-
Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). **THOMAS,**
Hans-Josef; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen
(DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP -
C006, 67056 Ludwigshafen (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, 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, 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)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** THERMOPLASTIC POLYOXAZOLIDONES FROM DIISOCYANATES AND DIGLYCIDYL ETHER OF 2-PHENYL
-1,3-PROPANEDIOL DERIVATIVES

(54) **Bezeichnung:** THERMOPLASTISCHE POLYOXAZOLIDONE AUS DIISOCYANTEN UND DIGLYCIDYLETHER VON 2-
PHENYL-1,3-PROPANDIOL-DERIVATEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to methods for the catalytic production of thermoplastic polyoxazolidones from aromatic
diisocyanates and 2-phenyl-1,3-propanediol diglycidyl ether derivatives, and to the corresponding thermoplastic polyoxazolidones and
to the use thereof as thermoplastic plastics.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur katalytischen Herstellung von thermoplastischen Polyoxa-
zolidonen aus aromatischen Diisocyanaten und 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivaten, sowie die entsprechenden thermo-
plastischen Polyoxazolidone und deren Verwendung als thermoplastische Kunststoffe.



WO 2019/063391 A1

Thermoplastische Polyoxazolidone aus Diisocyanaten und Diglycidylether von 2-Phenyl-1,3-propandiol-Derivaten

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur katalytischen Herstellung von Polyoxazolidonen aus aromatischen Diisocyanaten und 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivaten, sowie die entsprechenden Polyoxazolidone und deren Verwendung als thermoplastische Kunststoffe.

Die katalytische Herstellung von Polyoxazolidonen auf Basis von Diisocyanat- und Diepoxid-
10 Verbindungen (Diisocyanate und Diepoxide) ist grundsätzlich bekannt (WO 86/06734, US 3687897, WO 2015/173111, DE 10 2014 226 838, WO 2015/173110). Durch die Wahl geeigneter Katalysatoren lassen sich mit hoher Selektivität lineare Polyoxazolidonen herstellen, die als Thermoplasten verwendet werden können. Eine unerwünschte Nebenreaktion ist die Trimerisierung der Isocyanate unter Ausbildung von Isocyanurat-Strukturen. Diese Nebenreaktion
15 führt zu verzweigten Polymeren und somit zum Verlust der thermoplastischen Eigenschaften.

Üblicherweise werden für die Herstellung von Polyoxazolidonen Diepoxide mit einer aromatischen Grundstruktur, wie beispielsweise Bisphenol-A-Diglycidylether, verwendet. Nachteiliger Weise sind die damit erhaltenen Polyoxazolidone spröde und weisen eine vergleichsweise hohe
20 Schmelzviskosität auf, was zu Problemen bei der Verarbeitung von thermoplastischen Polyoxazolidonen führt. Der Einsatz von Diepoxiden mit aliphatischem Grundgerüst wiederum, wie er beispielsweise in US3687897 oder US2015/073115 (dort für die Herstellung von Oxazolidon-Ring enthaltenden Addukten) erwähnt ist, führt zu Polyoxazolidonen mit nur geringer Glasübergangstemperatur.

25 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, lineare thermoplastische Polyoxazolidone mit einer niedrigen Schmelzviskosität bei gleichzeitig vergleichsweise hoher Glasübergangstemperatur, bzw. ein Verfahren zu deren Herstellung, bereitzustellen. Vorzugsweise haben solche thermoplastischen Polyoxazolidone auch gute elektrische Isolierungseigenschaften
30 und eine vergleichsweise geringe Sprödigkeit.

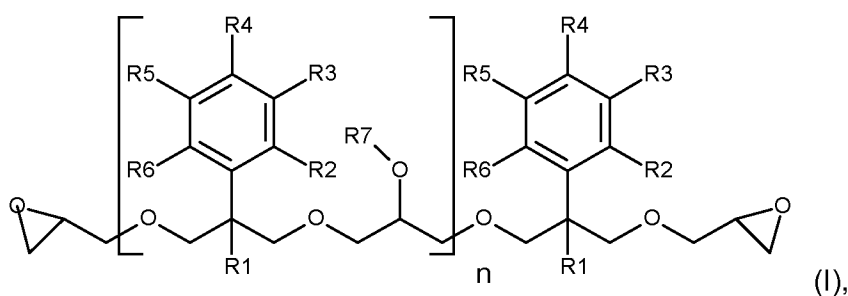
Entsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyoxazolidons durch katalytische Reaktion (Polyaddition) von einem oder mehreren aromatischen Diisocyanaten und einem oder mehreren Diepoxiden, wobei es sich bei den ein
35 oder mehreren Diepoxiden ganz oder teilweise um 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivate (PPD-DGE-Derivate) handelt.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyoxazolidon, das erhältlich ist gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyoxazolidone ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von mindestens 2000 g/mol, besonders bevorzugt von mindestens 2500 g/mol auf, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt wird.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyoxazolidons, sind die ein oder mehreren Diepoxide zu mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt zu 100 Gew.-% 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivate. Das heißt, in dieser besonderen Ausführungsform werden maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise maximal 20 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt keine anderen Diepoxide, wie beispielsweise Bisphenol-A-Diglycidylether, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyoxazolidons werden als Diepoxide neben ein oder mehreren 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivaten noch ein oder mehrere Diglycidylether aromatischer Diole eingesetzt. Aromatische Diole im Sinne dieser Erfindung sind Diole bei denen beide OH-Funktionen an C-Atomen gebunden sind, die Teil eines oder verschiedener aromatischer Systeme sind. Vorzugsweise sind diese Diglycidylether aromatischer Diole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Diglycidylether und Bisphenol-F-Diglycidylether. Vorzugsweise ist in dieser besonderen Ausführungsform das Gewichtsverhältnis von 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivaten zu Diglycidylether aromatischer Diole im Bereich von 5:95 bis 95:5, besonders bevorzugt im Bereich von 5:95 bis 75:25, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10:90 bis 70:30, und insbesondere im Bereich von 20:80 bis 60:40.

Vorzugsweise handelt es sich bei den 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivaten um 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivate der Formel I



wobei

R1 eine Alkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe, bevorzugt eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt eine Methyl-Gruppe ist, R2 bis R6 unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, ein Halogen-Atom (F, Cl, Br, I) oder eine Nitro-Gruppe, bevorzugt ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen sind, R7 ein Wasserstoff-Atom oder eine Glycidyl-Gruppe ist, und $n = 0$ bis 100, vorzugsweise 0 bis 30 ist, und wobei alternativ R2 und R3 oder R3 und R4 auch jeweils gemeinsam, zusammen mit dem Benzolring, an dem sie gebunden sind, einen annellierten Aromaten bzw. Heteroaromaten ergeben können, so dass z.B. insgesamt, zusammen mit diesem Benzolring, ein Naphthyl- oder Indolylsubstituent resultiert.

Besonders bevorzugt sind PPD-DGE-Derivate der Formel I, bei denen R1 eine Alkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe, bevorzugt eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt eine Methyl-Gruppe ist, R2 bis R6 unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, ein Halogen-Atom (F, Cl, Br, I) oder eine Nitro-Gruppe, bevorzugt ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen sind, R7 ein Wasserstoff-Atom oder eine Glycidyl-Gruppe ist, und $n = 0$ bis 100, vorzugsweise 0 bis 30 ist.

Bei PPD-DGE-Derivaten der Formel I, die zwei oder mehr R7-Reste aufweisen ($n = 2$ bis 100) ist R7 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom oder eine Glycidyl-Gruppe.

Alkyl-Gruppen im Sinne der Erfindung besitzen 1 bis 20 C-Atome. Sie können linear, verzweigt oder cyclisch sein. Bevorzugt weisen sie keine Substituenten mit Heteroatomen auf. Heteroatome sind alle Atome außer C- und H-Atome.

Aryl-Gruppen im Sinne der Erfindung besitzen 6 bis 20 C-Atome. Bevorzugt weisen sie keine Substituenten mit Heteroatomen auf. Heteroatome sind alle Atome außer C- und H-Atome.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivat um ein oligomeres PPD-DGE-Derivat der Formel I, bei dem $n = 1$ bis 100, vorzugsweise 1 bis 30 ist. Unter einem oligomeren PPD-DGE-Derivat der Formel I im Sinne der Erfindung ist auch ein Gemisch von oligomeren PPD-DGE-Derivaten mit verschiedenen n und unterschiedlichen Substitutionsmustern für R7 (Wasserstoff-Atom oder Glycidyl-Gruppe) zu verstehen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivat um ein monomeres PPD-DGE-Derivat der Formel I mit $n = 0$.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivat um ein Gemisch aus monomeren und oligomeren PPD-DGE-Derivaten der Formel I.

- 10 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist das 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivat ein 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivat der Formel I, bei dem R1 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt eine Methyl-Gruppe ist und R2 bis R7 und n wie oben definiert sind. Besonders bevorzugt sind 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivate der Formel I, bei denen R1 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt eine Methyl-Gruppe und R2 bis R6 je ein Wasserstoff-Atom sind, $n = 0$ bis 100, bevorzugt 0 bis 30 ist, und R7 wie oben definiert ist (monomerer bzw. oligomere 2-Alkyl-2-phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether bzw. monomerer bzw. oligomere 2-Methyl-2-phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether).

- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivat monomeres 2-Methyl-2-phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether (MPPD-DGE) entsprechend der Formel I, bei dem R1 eine Methyl-Gruppe und R2 bis R6 je ein Wasserstoff-Atom sind, und $n = 0$ ist, sowie oligomeres MPPD-DGE entsprechend der Formel I, bei dem R1 eine Methyl-Gruppe und R2 bis R6 je ein Wasserstoff-Atom sind, $n = 1$ bis 100, bevorzugt 1 bis 30 ist und R7 ein Wasserstoff-Atom oder eine Glycidyl-Gruppe (unabhängig voneinander) ist, sowie Gemische von monomerem und oligomeren MPPD-DGE.

25

Die Herstellung von erfindungsgemäßem PPD-DGE-Derivat ist in WO 2014/072216 beschrieben.

- 30 Das Epoxidäquivalentgewicht (EEW) des erfindungsgemäßem PPD-DGE-Derivat liegt vorzugsweise zwischen 139 und 500, insbesondere zwischen 140 und 200. Das Epoxidäquivalentgewicht einer Epoxidverbindung ist dabei als diejenige Menge der Substanz (in Gramm) definiert, welche 1 Mol Oxiranringe enthält.

- 35 Aromatische Diisocyanate im Sinne der Erfindung sind Diisocyanate mit einem aromatischen Grundgerüst. Es ist bevorzugt, aber nicht zwingend erforderlich, dass die Isocyanatgruppen di-

rekt an einem C-Atom des aromatischen Systems gebunden sind. Vorliegend wird als aromatisches Diisocyanat sowohl eine einzige Substanz als auch eine Mischung von Substanzen verstanden.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen aromatischem Diisocyanat handelt es sich vorzugsweise um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt es der Gruppe bestehend aus 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (2,2'-MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (1,5-NDI), 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-
- 10 diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat, 2,4-Paraphenylendiisocyanat (PPDI) und 2,4-Tetramethylenxylendiisocyanat (TMXDI). Besonders bevorzugt sind die aromatischen Diisocyanate, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI), Diphenylmethandiisocyanat (2,2'-MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI) und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI).

15

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können dem Reaktionsgemisch für die katalytischen Herstellung von Polyoxazolidonen, neben den aromatischen Diisocyanaten, auch noch aromatische Monoisocyanate zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Monoisocyanaten um 1-Naphthyl-Isocyanat oder 2-Naphthyl-Isocyanat.

- 20 Vorzugsweise werden die Monoisocyanate in einem Anteil von bis maximal 8 Mol-%, bevorzugt von 0,1 bis 6 Mol-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der aromatischen Diisocyanate, eingesetzt. Vorzugsweise werden die Monoisocyanate in einem Anteil von 0,1 bis 10 Mol-%, bevorzugt von 1 bis 8 Mol-%, besonders bevorzugt von 2 bis 6 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diepoxide, eingesetzt. Monoisocyanate werden als
- 25 Endgruppenverschluss zur Verbesserung der Schmelzstabilität und als Kettenlängenregulator eingesetzt.

- Für die selektive Herstellung von lineare Polyoxazolidonen sind in der Literatur eine Vielzahl von geeigneten Katalysatoren bekannt. Übliche Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von lineare Polyoxazolidonen sind Alkalihalogenide wie beispielsweise
- 30 Lithiumbromid, tertiäre Amine, quartäre Ammoniumsalze wie beispielsweise Tetraalkylammoniumhalogenide, Harnstoffverbindungen, wie beispielsweise N,N''-(4-Methyl-m-phenylen)bis[N',N'-dimethylharnstoff] (Dyhard UR500), Piperidinium-Verbindungen wie beispielsweise 1-Butyl-1-methylpiperidinium-Chlorid (BMPM-Cl), Imidazolium-Verbindungen wie beispielsweise 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Bromid (EMIM-Br), 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chlorid (EMIM-Cl), 1-Ethyl-
- 35 3-methylimidazolium dicyandiamide (EMIM-DICY), 1-Ethyl-3-methylimidazolium Iodid (EMIM-I),

1-Ethyl-2,3-methylimidazolium Bromide (EDMIM-Br), 1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphat (EMIM-DEP) oder 1-Benzyl-3-methylimidazolium Chlorid (BEMIM-Cl), Phosphonium-Verbindungen, wie beispielsweise Tetraalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraalkylphosphoniumhydroxide, Lewis-Säuren wie beispielsweise Aluminiumchlorid oder Komplexe von Lewis-Säuren mit Lewis-Basen. Die Katalysatoren werden einzeln oder in Kombination eingesetzt. In besonderen Ausführungsformen des Verfahrens werden primäre oder sekundäre aliphatische Alkohole als zusätzliche Co-Katalysatoren eingesetzt.

Die katalytische Reaktion (Polyaddition) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyoxazolidons erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 140 °C bis 240 °C. Bei Polyadditionen in Lösungsmitteln liegt der bevorzugte Temperaturbereich insbesondere bei 140 °C bis 220 °C, weiter bevorzugt bei 150 °C bis 200 °C und besonders bevorzugt bei 160 °C bis 180 °C, und bei Polyadditionen, die lösungsmittelfrei in der Schmelze durchgeführt werden, liegt der bevorzugte Temperaturbereich insbesondere bei 150 °C bis 240 °C, weiter bevorzugt bei 150 °C bis 230 °C und besonders bevorzugt bei 155 °C bis 225 °C.

In besonderen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von linearen Polyoxazolidonen werden in der Reaktionsmischung zusätzliche weitere Additive wie beispielsweise Füllstoffe, Fasern, Antioxidanzien, Trennungsmittel, Pigmente, Tenside, Treibmittel oder Antischaummittel in üblicher Weise und üblichen Mengen eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von linearen Polyoxazolidonen kann lösungsmittelfrei in der Schmelze der Edukte oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von linearen Polyoxazolidonen wird in einem ersten Schritt das Diepoxid und der Katalysator gemischt oder in einem Lösungsmittel gelöst, und auf Reaktionstemperatur erhitzt. Die Mischung bzw. die Lösung wird vorzugsweise mit Stickstoff inertisiert, Sauerstoff muss bei der Reaktion ausgeschlossen werden. Dann wird das Diisocyanat vorzugsweise unter Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur langsam zudosiert. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt in einem Bereich von 140 °C bis 240 °C. Bei Polyadditionen in Lösungsmitteln liegt der bevorzugte Temperaturbereich insbesondere bei 140 °C bis 220 °C, weiter bevorzugt bei 150 °C bis 200 °C und besonders bevorzugt bei 160 °C bis 180 °C, und bei Polyadditionen, die lösungsmittelfrei in der Schmelze durchgeführt werden, liegt der bevorzugte Temperaturbereich insbesondere bei 150 °C bis 240 °C, weiter bevorzugt bei 150 °C bis 230 °C und besonders bevorzugt bei 155 °C bis 225 °C.

Der Gehalt an freiem Diisocyanat in der Reaktionsmischung sollte so gering wie möglich gehalten werden, um die Trimerisierung des Diisocyanats zu verhindern. Dies wird entweder über die Geschwindigkeit der Zudosierung des Diisocyanats und/oder die Reaktivität, das heißt die Menge des zugesetzten Katalysators gesteuert.

5

In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von linearen Polyoxazolidonen wird der Katalysator in einem ersten Schritt in einem Lösungsmittel gelöst und auf Reaktionstemperatur erhitzt. Dann wird in einem zweiten Schritt eine Mischung aus dem Diisocyanat und dem Diepoxid, vorzugsweise gelöst in einem Lösungsmittel, vorzugsweise unter Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur, langsam zudosiert. Die Dosiergeschwindigkeit erfolgt in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des eingesetzten Diisocyanats und Diepoxids, so dass deren Gehalt in der Reaktionsmischung so gering wie möglich gehalten wird, um die Trimerisierung des Diisocyanats zu verhindern. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt in einem Bereich von 140 °C bis 220 °C, weiter bevorzugt bei 150 °C bis 200 °C und besonders bevorzugt bei 160 °C bis 180 °C.

10

15

Das Polymer in der Reaktionsmischung wird vorzugsweise nach vollständiger Umsetzung (erkennbar bspw. mittels IR-Spektroskopie an der Abnahme des NCO-Peaks) durch Eintropfen in ein Gemisch aus Wasser und Ethanol (bspw. 20 : 80 Gewichtsteile) ausgefällt. Der Feststoff kann dann abfiltriert, mit warmem Wasser (bspw. 50 °C) und anschließend mit Ethanol gewaschen und schließlich, bspw. unter Vakuum, bis zur Massenkonstanz getrocknet werden.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Wassergehalt der Reaktionsmischung bei den erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren kleiner als 0,1 Gew.-%. So wird die Nebenreaktion des Diisocyanats zu Harnstoff bzw. Harnstoffderivaten verhindert.

25

Das Molverhältnis der Epoxidgruppen zu den Isocyanatgruppen, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Diepoxide und Isocyanate (Diisocyanate und ggf. eingesetzte Monoisocyanate) liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen 2,0 : 1,0 bis 1,0 : 1,05, bevorzugt zwischen 1,2 : 1,0 bis 1,0 : 1,05 und besonders bevorzugt zwischen 1,1 : 1,0 bis 1,0 : 1,01.

30

Die Katalysatorkonzentration beträgt üblicherweise 0,05 Mol-% bis 5,0 Mol-% bezogen auf die Epoxidgruppen, bevorzugt 0,05 Mol-% bis 1 Mol-% und besonders bevorzugt 0,05 Mol-% bis 0,5 Mol-%.

35

Die Lösungsmittel werden bevorzugt vor ihrer Verwendung getrocknet. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Trocknung durch ein Molekularsieb.

Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise eingesetzt werden N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), 1,2-Dichlorbenzol, Milchsäuredimethylamid oder Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid. Ein besonders geeignetes Lösungsmittel ist Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan).

5

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyoxazolidons zur Herstellung von Anwendungen ausgewählt aus Beschichtung, Folie, Schaum (durch zusätzliches Schäumen der Zubereitung), elektrische Isolierung (wie bspw. Kabelummantelungen), Laminat, Faser, Formkörper und Modifizierer für thermoplastische Materialien (d.h. Substanzen, die die Eigenschaften eines anderen Materials beeinflussen). Jede dieser Verwendungen für sich genommen ist eine bevorzugte Ausführungsform, die auch als Anwendung bezeichnet wird. Das thermoplastische Polyoxazolidon wird dafür bevorzugt in einem ersten Schritt als Granulat oder Pulver bereitgestellt. Die Anwendungen werden daraus bevorzugt durch Spritzguss, Kalandrieren, Pulversintern, Lasersintern (3D-Druck) oder Extrusion hergestellt.

15

Die Schmelzviskosität ist eine wichtige Verarbeitungseigenschaft von Thermoplasten. Unter der Schmelzviskosität im Sinne dieser Erfindung wird die Viskosität der Schmelze verstanden, die bei einer bestimmten Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur gemessen wird. Für die Herstellung von bspw. Formkörpern oder Beschichtungen muss das Material in der Schmelze gut fließen, dies erfordert bei Kunststoffen mit hohen Glasübergangstemperaturen in der Regel sehr hohe Temperaturen zur Erzielung einer günstigen Schmelzviskosität. Dadurch können evtl. Nebenreaktionen wie Nachvernetzung, welche zur Erhöhung der Schmelzviskosität führt, oder Spaltung der Polymerketten, welche zur Erniedrigung der Schmelzviskosität führt, initiiert werden. Eine niedrigere Schmelzviskosität bei gegebener Verarbeitungstemperatur bzw. das Erreichen einer für die Verarbeitung geeigneten Schmelzviskosität bei vergleichsweise geringer Temperatur, ist somit günstig für die Verarbeitung und Stabilität der Polymere im Verarbeitungsprozess. Die Schmelzviskosität wird durch etablierte rheologische Methoden bestimmt, bspw. mittels frequenzabhängiger Scherdeformation in einem oszillierenden Platte-Platte-Rheometer.

20

25

30

Die Glasübergangstemperatur (T_g) kann mit einem Differential Kalorimeter (DSC), beispielsweise gemäß der Norm ASTM D 3418, bestimmt werden. Dazu wird eine sehr kleine Probenmenge (ca. 10 mg) in einem Aluminiumtiegel erwärmt und der Wärmestrom zu einem Referenztiegel gemessen. Die Auswertung der T_g -Stufe der Wärmestromkurve kann über den Wendepunkt, nach der halben Breite oder dem Verfahren der Mittelpunktstemperatur bestimmt werden.

35

Die folgenden Beispiele zeigen an beispielhaft die vorteilhafte Eigenschaft der Katalysatoren sowie deren Einsatz in einem erfindungsgemäßen Polymer. Die Beispiele sind in keiner Weise einschränkend für den Erfindungsgedanken.

5 Beispiele:

Verwendete Substanzen:

Einsatzstoffe:

- BADGE (Bisphenol-A-Diglycidylether), Sigma-Aldrich, EEW: 174,7
- 10 • MPPD-DGE (2-Phenyl-2-methyl-1,3-propandiol-Diglycidylether), hergestellt gemäß WO2014/072216, Beispiel 1
- NPG-DGE (Neopentylglycol-Diglycidylether), Sigma-Aldrich
- 2,4-TDI (2,4-Toloyldiisocyanat), Sigma-Aldrich, IEW (isocyanate equivalent weight in grams): 87,1
- 15 • 4,4'-MDI (4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate)), Sigma-Aldrich, IEW: 125,1
- 1-Naphthyl-Isocyanat, Sigma-Aldrich, IEW: 169,2

Katalysatoren:

- BMPM-Cl (1-Butyl-1-methylpiperidinium-Chlorid), Fa. Iolitec
- 20 • EMIM-Br (1-Ethyl-3-methylimidazolium-Bromid), Fa. Iolitec
- UR500 (N,N'-(4-Methyl-m-phenylen)bis[N',N'-dimethylharnstoff]), Alzchem (DYHARD® UR500)

Lösungsmittel:

- 25 • Sulfolan, Merck, getrocknet über Molekularsieb 4Å (Roth, Perlfom)
- MTBE (Methyl-tert.-butylether), Sigma -Aldrich
- DMAC (N,N-Dimethylacetamid), Merck

Bestimmung der Polymer-Kenndaten:

- 30 • Die Chemo Selektivität der Reaktion in Hinblick auf die Oxazolidon-Bildung wurde mittels Infrarotspektroskopie (Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit ATR-Kristall mit Software Omnic von Thermo-Fischer) und Bestimmung der für Oxazolidon (Ox, 1750 cm⁻¹) und Isocyanurat (trimer, 1705 cm⁻¹) spezifischen IR-Banden gemäß der Formel

$$R_{\text{Ox/trimer}} = \text{IR-Bande}_{\text{Ox}} / (\text{IR-Bande}_{\text{Ox}} + \text{IR-Bande}_{\text{trimer}})$$

- 35 ermittelt.

- Die Glasübergangstemperatur (T_g) wurde mittels Differential Kalorimeter (DSC; DSC-Anlage (Q2000) von Texas Instruments mit der Software Universal V4.7A von Texas Instruments) gemäß der Norm ASTM D 3418 an jeweils ca. 7 – 10 mg Proben gemessen. Dabei wurde das folgende Temperaturprofil gefahren: 1. Lauf: 20-180 °C bei 5 K/min und 2. Lauf: 0-300 °C bei 20 K/min. Die T_g -Bestimmung erfolgte jeweils beim 2. Lauf.
- Das mittlere Polymergewicht (Gewichtsmittel M_w bzw. Zahlenmittel M_n) wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC; 4x 60 cm Phenomenex-Säulen, Porengröße: 1000-10000-10000-1000 Å, Packung: Polymethylmethacrylat (PMMA), Flussrate: 0,7 ml/min, Detektor: Brechungsindex) bei Raumtemperatur (22 °C) bestimmt. Dazu wurden jeweils Proben von 100 µl Polymerlösung injiziert. Als Lösungs- und Laufmittel diente DMAC. Die Auswertung der Polymersignale erfolgte im Bereich der Retentionszeiten von 60 bis 120 min. Kalibriert wurde mit PMMA.
- Die Schmelzviskosität (η_m) der Polymerschmelzen wurde mit einem Rheometer (Typ DHR-2, TA-Instruments) mit einer Platte-Platte-Messvorrichtung (25 mm Durchmesser für die Platten) mittels oszillatorischen Messungen bei einer Messtemperatur von 150 °C bzw. 180 °C bestimmt. Dazu wurde die Probe auf die untere beheizte Platte appliziert und bei Erreichen der Messtemperatur für 90 s equilibriert. Die Schmelzviskosität wurde während eines Frequenzdurchlaufs, bei dem eine Deformation von 1 % bei Frequenzen zwischen 100 und 0,1 rad/s (abwärts) durchlaufen wurden, beim Erreichen der Frequenz von 1 rad/s (Bsp. 1 und Vergl.-Bsp. 1 und 2) bzw. 0,5 rad/s (Bsp. 2 und Vergl.-Bsp. 3 und 4) bestimmt.

Beispiel 1: Polyoxazolidone aus 2,4-TDI und MPPD-DGE/BADGE-Gemisch (50:50); Polyaddition in Lösungsmittel

In einem mit trockenem Stickstoff inertisierten 100 ml Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Kühler, Thermofühler und Septum, wurden 7,54 g MPPD-DGE (EEW: 157,7), 7,54 g BADGE, 43,5 mg EMIM-Br und 12,0 mg UR500 eingewogen und in 53,66 g Sulfolan gelöst. Die Lösung wurde unter N_2 -Spülung auf 160 °C erhitzt. In 60 min wurden mittels Spritzpumpe/Kanüle 7,86 g 2,4-TDI kontinuierlich unter Rühren zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wurden in regelmäßigen Abständen Proben mittels Spritze entnommen und im IR untersucht. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates (nach 30 min), erkennbar an der Abnahme der IR-Bande bei 2256 cm^{-1} , wurde eine weitere Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt, dann die Lösung auf ca. 50 °C abgekühlt und langsam unter kräftigem Rühren in 400 ml Ethanol/Wasser-

Gemisch (80/20 v/v) gegeben. Dabei fiel das gebildete Polymer aus und konnte per Vakuumfiltration abgetrennt werden. Das Polymer wurde zweimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend unter Vakuum bei ca. 50 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die Kenndaten des resultierenden weißen, feinen Pulvers, welches in DMAC klar löslich war, sind in Tabelle 1
5 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 1: Polyoxazolidone aus 2,4-TDI und BADGE; Polyaddition in Lösungsmittel

In einem mit trockenem Stickstoff inertisierten 100 ml Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit
10 Magnetprüher, Kühler, Thermofühler und Septum, wurden 17,08 g BADGE, 46,7 mg EMIM-Br und 12,8 mg UR500 eingewogen und in 59,7 g Sulfolan gelöst. Die Lösung wurde unter N₂-Spülung auf 160 °C erhitzt. In 60 min wurden mittels Spritzenpumpe/Kanüle 8,45 g 2,4-TDI kontinuierlich unter Rühren zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wurden in regelmäßigen Abständen Proben mittels Spritze entnommen und im IR untersucht. Nach vollständiger Umsetzung des
15 Isocyanates (nach 30 min), erkennbar an der Abnahme der IR-Bande bei 2256 cm⁻¹, wurde eine weitere Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt, dann die Lösung auf ca. 50 °C abgekühlt und langsam unter kräftigem Rühren in 400 ml Ethanol/Wasser-Gemisch (80/20 v/v) gegeben. Dabei fiel das gebildete Polymer aus und konnte per Vakuumfiltration abgetrennt werden. Das Polymer wurde zweimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend unter Vakuum bei
20 ca. 50 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die Kenndaten des resultierenden weißen, feinen Pulvers sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2: Polyoxazolidone aus 2,4-TDI und NPG-DGE/BADGE-Gemisch (50:50);

25 Polyaddition in Lösungsmittel

In einem mit trockenem Stickstoff inertisierten 100 ml Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Magnetprüher, Kühler, Thermofühler und Septum, wurden 7,83 g NPG-DGE (EEW: 143,8), 7,83 g BADGE, 47,4 mg EMIM-Br und 13,1 mg UR500 eingewogen und in 56,65 g Sulfolan gelöst.
30 Die Lösung wurde unter N₂-Spülung auf 160 °C erhitzt. In 60 min wurden mittels Spritzenpumpe/Kanüle 8,56 g 2,4-TDI kontinuierlich unter Rühren zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wurde eine Probe mittels Spritze entnommen und im IR untersucht. Die Umsetzung des Isocyanates war bereits unmittelbar nach dem Zudosieren vollständig, erkennbar an der Abnahme der IR-Bande bei 2256 cm⁻¹. Anschließend wurde eine weitere Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt, dann die Lösung auf ca. 50 °C abgekühlt und langsam unter kräftigem Rühren in 400 ml Ethanol/Wasser-Gemisch (80/20 v/v) gegeben. Dabei fiel das gebildete Polymer aus und
35

konnte per Vakuumfiltration abgetrennt werden. Das Polymer wurde zweimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend unter Vakuum bei ca. 50 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet. Die Kenndaten des resultierenden weißen, feinen Pulvers, welches in DMAC klar löslich war, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

5

Tabelle 1: Kenndaten der 2,4-TDI-basierten Polyoxazolidone

	Bsp. 1	Vergl.-Bsp. 1	Vergl.-Bsp. 2
Mw (in g/mol)	12583	35740	12799
Mn (in g/mol)	2746	8618	4612
Tg (in °C)	106	142	77,6
R _{ox/trimer}	0,67	0,72	0,65
η_m bei 150 °C (in Pas)	285	-	241
η_m bei 180 °C (in Pas)	-	59139	-

Beispiel 2: Polyoxazolidone aus 4,4'-MDI und MPPD-DGE/BADGE-Gemisch (25:75); lösungsmittelfreie Polyaddition

10

In einen mit zwei Extruderschnecken ausgestatteten und auf 100 °C Außentemperatur geheizten Extruder (15mL Twin Screw Microcompounder MC 15 High Torque and High Force; Firma Xplore) wurde eine Mischung aus 3,04 g MPPD-DGE (destillativ gereinigt, EEW: 149), 9,13 g BADGE, 17,4 mg BMPM-Cl, die zuvor 3 h bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre mittels Magnetrührer gemischt wurde, gefüllt. Anschließend wurde unter Argon-Inertisierung und Rühren (100 U/min) die Außentemperatur des Extruders auf 160 °C erhöht und für 5 min belassen, so dass eine Innentemperatur von etwa 155 °C erreicht wurde. Danach wurde durch den Eingang der vorderen Verschlussplatte des Extruders über einen Zeitraum von 60 min mittels Spritzenpumpe/Kanüle die auf 70 °C temperierte Isocyanatmischung aus 8,92 g 4,4'-MDI und 0,25 g 1-Naphthyl-Isocyanat kontinuierlich zudosiert. Nach etwa 40 min ausgehend von dem Beginn der Isocyanat-Zugabe beginnt die Viskosität der Mischung im Extruder zu steigen. Daher wurde die Außentemperatur des Extruders 51 min nach Beginn der Zudosierung auf 190 °C, nach weiteren 9 min auf 210 °C und schließlich nach einer weiteren min auf 220 °C erhöht. 20 min nach Ende der Zudosierung wurde das entstandene Polyoxazolidon als Polymerstrang über den Ablasshahn des Extruders entnommen. Die Kenndaten des resultierenden Polyoxazolidons sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

15

20

25

Vergleichsbeispiel 3: Polyoxazolidone aus 4,4'-MDI und BADGE; lösungsmittelfreie Polyaddition

In einen mit zwei Extruderschnecken ausgestatteten und auf 100 °C Außentemperatur geheizten Extruder (15mL Twin Screw Microcompounder MC 15 High Torque and High Force; Firma Xplore) wurde eine Mischung aus 12,21 g BADGE, 16,8 mg BMPM-Cl, die zuvor 3 h bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre mittels Magnetprüher gemischt wurde, gefüllt. Anschließend wurde
5 unter Argon-Inertisierung und Rühren (100 U/min) die Außentemperatur des Extruders auf 160 °C erhöht und für 5 min belassen, sodass eine Innentemperatur von etwa 155 °C erreicht wurde. Danach wurde durch den Eingang der vorderen Verschlussplatte des Extruders über einen Zeitraum von 60 min mittels Spritzenpumpe/Kanüle die auf 70 °C temperierte Isocyanatmischung aus 8,57 g 4,4'-MDI und 0,24 g 1-Naphthyl-Isocyanat kontinuierlich zudosiert. Nach
10 etwa 40 min ausgehend von dem Beginn der Isocyanat-Zugabe beginnt die Viskosität der Mischung im Extruder zu steigen. Daher wurde die Außentemperatur des Extruders 51 min nach Beginn der Zudosierung auf 190 °C, nach weiteren 9 min auf 210 °C und schließlich nach einer weiteren min auf 220 °C erhöht. 20 min nach Ende der Zudosierung wurde das entstandene Polyoxazolidon als Polymerstrang über den Ablasshahn des Extruders entnommen. Die Kenndaten des resultierenden Polyoxazolidons sind in Tabelle 2 zusammengestellt.
15

Vergleichsbeispiel 4: Polyoxazolidone aus 4,4'-MDI und NPG-DGE/BADGE-Gemisch (25:75); lösungsmittelfreie Polyaddition

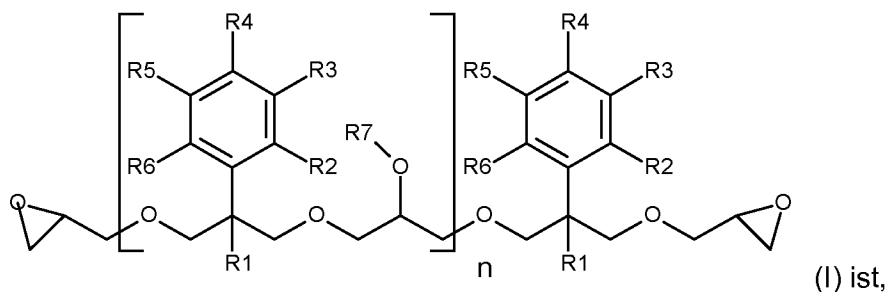
20 In einen mit zwei Extruderschnecken ausgestatteten und auf 100 °C Außentemperatur geheizten Extruder (15mL Twin Screw Microcompounder MC 15 High Torque and High Force; Firma Xplore) wurde eine Mischung aus 2,92 g NPG-DGE (destillativ gereinigt, EEW: 112), 8,76 g BADGE, 18,3 mg BMPM-Cl, die zuvor 3 h bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre mittels Magnetprüher gemischt wurde, gefüllt. Anschließend wurde unter Argon-Inertisierung und Rühren
25 (100 U/min) die Außentemperatur des Extruders auf 160 °C erhöht und für 5 min belassen, sodass eine Innentemperatur von etwa 155 °C erreicht wurde. Danach wurde durch den Eingang der vorderen Verschlussplatte des Extruders über einen Zeitraum von 60 min mittels Spritzenpumpe/Kanüle die auf 70 °C temperierte Isocyanatmischung aus 9,35 g 4,4'-MDI und 0,26 g 1-Naphthyl-Isocyanat kontinuierlich zudosiert. Nach etwa 40 min ausgehend von dem Beginn der
30 Isocyanat-Zugabe beginnt die Viskosität der Mischung im Extruder zu steigen. Daher wurde die Außentemperatur des Extruders 51 min nach Beginn der Zudosierung auf 190 °C, nach weiteren 9 min auf 210 °C und schließlich nach einer weiteren min auf 220 °C erhöht. 20 min nach Ende der Zudosierung wurde das entstandene Polyoxazolidon als Polymerstrang über den Ablasshahn des Extruders entnommen. Die Kenndaten des resultierenden Polyoxazolidons sind in
35 Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Kenndaten der 4,4'-MDI-basierten Polyoxazolidone

	Bsp. 2	Vergl.-Bsp. 3	Vergl.-Bsp. 4
Mn (in g/mol)	10359	13794	9807
Mw (in g/mol)	37045	48352	39635
Tg (in °C)	135	162	129
R ox/trimer	0,83	0,88	0,83
η_m bei 200°C (in Pas)	12300	274000	13000
η_m bei 240°C (in Pas)	588	7860	1070

Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyoxazolidons durch katalytische Reaktion von einem oder mehreren aromatischen Diisocyanaten und einem oder mehreren Diexpoiden, wobei es sich bei den ein oder mehreren Diepoxiden ganz oder teilweise um 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivate handelt.
2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als Diepoxide neben ein oder mehreren 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivaten noch ein oder mehrere Diglycidylether aromatischer Diole eingesetzt werden.
3. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Diglycidylether aromatischer Diole ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Diglycidylether und Bisphenol-F-Diglycidylether.
4. Das Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, wobei das Gewichtsverhältnis von 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivaten zu Diglycidylether aromatischer Diole im Bereich von 5:95 bis 95:5 ist.
5. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivate 2-Phenyl-1,3-propandiol-Diglycidylether-Derivate der Formel I



bei denen

R1 eine Alkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe ist,

R2 bis R6 unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, ein Halogen-Atom oder eine Nitro-Gruppe sind,

R7 ein Wasserstoff-Atom oder eine Glycidyl-Gruppe ist, und

$n = 0$ bis 100 ist,

und alternativ R2 und R3 oder R3 und R4 auch jeweils gemeinsam, zusammen mit dem

Benzolring, an dem sie gebunden sind, einen annellierten Aromaten bzw. Heteroaromaten ergeben können.

6. Das Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei
R1 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 10 C-Atomen
ist,
R2 bis R6 unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1
5 bis 4 C-Atomen sind,
R7 ein Wasserstoff-Atom oder eine Glycidyl-Gruppe ist, und
n = 0 bis 30 ist.
7. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei
10 R1 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und
R2 bis R6 jeweils Wasserstoff-Atome sind.
8. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das aromatischem Diisocyanat
ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-
15 Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat,
2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dime-
thyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat, 2,4-Paraphenylendiisocyanat und
2,4-Tetramethylenxylylendiisocyanat.
- 20 9. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Umsetzung in Gegenwart
eines Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalihalogenide, tertiäre
Amine, quartäre Ammoniumsalze, Harnstoffverbindungen, Piperidinium-Verbindungen,
Imidazolium-Verbindungen, Phosphonium-Verbindungen, Lewis-Säuren und Komplexe
von Lewis-Säuren mit Lewis-Basen, erfolgt.
- 25 10. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Umsetzung bei einer Tem-
peratur im Bereich von 140 °C bis 240 °C erfolgt.
11. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Umsetzung in Gegenwart
30 des Lösungsmittels Sulfolan erfolgt.
12. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Umsetzung lösungsmit-
telfrei in der Schmelze erfolgt.
- 35 13. Thermoplastisches Polyoxazolidon, erhältlich gemäß dem Verfahren nach einem der An-
sprüche 1 bis 12.

14. Verwendung des thermoplastischen Polyoxazolidons gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von Anwendungen ausgewählt aus Beschichtung, Folie, Schaum, elektrische Isolierung, Laminat, Faser und Formkörper.
- 5 15. Verwendung des thermoplastischen Polyoxazolidons gemäß Anspruch 13 als Modifizierer für thermoplastische Materialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/075402**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C08G 18/76**(2006.01)i; **C08G 59/40**(2006.01)i; **C08L 75/04**(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; 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015073115 A1 (GAN JOSEPH [FR] ET AL) 12 March 2015 (2015-03-12) claim 11; example 1	1-15
Y	WO 2014072216 A1 (BASF SE [DE]) 15 May 2014 (2014-05-15) cited in the application page 9, line 22; tables 9-13	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

12 November 2018

Date of mailing of the international search report

20 November 2018

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/EP2018/075402

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2015073115	A1	12 March 2015	BR	112012015308	A2	15 March 2016
				CN	102712739	A	03 October 2012
				EP	2516499	A1	31 October 2012
				HK	1152452	A2	24 February 2012
				JP	2013515133	A	02 May 2013
				KR	20120115329	A	17 October 2012
				TW	201139479	A	16 November 2011
				US	2012245252	A1	27 September 2012
				US	2015073115	A1	12 March 2015
				US	2017015778	A1	19 January 2017
				WO	2011087486	A1	21 July 2011
WO	2014072216	A1	15 May 2014	BR	112015007773	A2	04 July 2017
				CN	104768999	A	08 July 2015
				EP	2917259	A1	16 September 2015
				JP	6226999	B2	08 November 2017
				JP	2015536958	A	24 December 2015
				KR	20150083853	A	20 July 2015
				TW	201431899	A	16 August 2014
				WO	2014072216	A1	15 May 2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/76 C08G59/40 C08L75/04
 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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2015/073115 A1 (GAN JOSEPH [FR] ET AL) 12. März 2015 (2015-03-12) Anspruch 11; Beispiel 1 -----	1-15
Y	WO 2014/072216 A1 (BASF SE [DE]) 15. Mai 2014 (2014-05-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 22; Tabellen 9-13 -----	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

12. November 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/2018

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/EP2018/075402

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2015073115 A1	12-03-2015	BR 112012015308 A2	15-03-2016
		CN 102712739 A	03-10-2012
		EP 2516499 A1	31-10-2012
		HK 1152452 A2	24-02-2012
		JP 2013515133 A	02-05-2013
		KR 20120115329 A	17-10-2012
		TW 201139479 A	16-11-2011
		US 2012245252 A1	27-09-2012
		US 2015073115 A1	12-03-2015
		US 2017015778 A1	19-01-2017
		WO 2011087486 A1	21-07-2011

WO 2014072216 A1	15-05-2014	BR 112015007773 A2	04-07-2017
		CN 104768999 A	08-07-2015
		EP 2917259 A1	16-09-2015
		JP 6226999 B2	08-11-2017
		JP 2015536958 A	24-12-2015
		KR 20150083853 A	20-07-2015
		TW 201431899 A	16-08-2014
		WO 2014072216 A1	15-05-2014
