

(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
26. Juni 2014 (26.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/095679 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/56 (2006.01) C08G 2/28 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/076642

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2013 (16.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12199059.2 21. Dezember 2012 (21.12.2012) EP

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

(72) Erfinder: MÜLLER, Thomas Ernst; Heinrichsallee 64,
52062 Aachen (DE). GÜRTLER, Christoph;
Mauritiuswall 23, 50676 Köln (DE). LEITNER, Walter;
Brüsseler Ring 37, 52074 Aachen (DE). VOGT, Henning;
Venn 5, 52062 Aachen (DE). BARATH, Gabor; Albert-
Schweitzer-Str. 7, 52076 Aachen (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim (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, LT, 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, 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)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NCO-MODIFIED POLYOXYMETHYLENE BLOCK COPOLYMERS

(54) Bezeichnung : NCO-MODIFIZIERTE POLYOXYMETHYLEN-BLOCK-COPOLYMERE

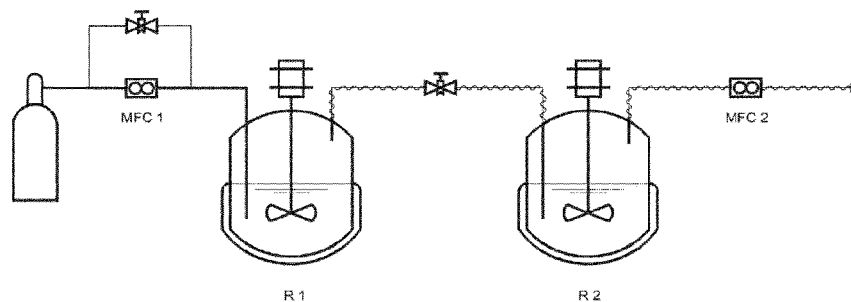


FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing NCO-modified polyoxymethylene block copolymers comprising the step of polymerizing formaldehyde in a reaction vessel in the presence of a catalyst, the polymerization of formaldehyde in addition taking place in the presence of a starter compound comprising at least 2 Zerewitinoff active H atoms to obtain an intermediate product. The intermediate product obtained is reacted further with an isocyanate to obtain an NCO-modified polyoxymethylene block copolymer. The invention also relates to NCO-modified polyoxymethylene block copolymers obtained by a method of this type and to the use of said copolymers for producing polyurethane polymers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymeren, umfassend den Schritt der Polymerisation von Formaldehyd in einem Reaktionsgefäß in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Polymerisation von Formaldehyd weiterhin in Gegenwart einer Starterverbindung mit mindestens 2 Zerewitinoff-aktiven H-Atomen unter Erhalt eines Zwischenprodukts erfolgt. Das erhaltene Zwischenprodukt wird weiter mit einem Isocyanat umgesetzt, wobei ein NCO-modifiziertes Polyoxymethylen-Block-Copolymer erhalten wird. Sie betrifft weiterhin durch ein solches Verfahren erhaltene NCO-modifizierte Polyoxymethylen-Block-Copolymere sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethan-Polymeren.



WO 2014/095679 A1

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

NCO-modifizierte Polyoxymethylen-Block-Copolymere

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymeren, umfassend den Schritt der Polymerisation von Formaldehyd in einem Reaktionsgefäß in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Polymerisation von Formaldehyd weiterhin in Gegenwart einer Starterverbindung mit mindestens 2 Zerewitinoff-aktiven H-Atomen unter Erhalt eines Zwischenprodukts erfolgt und dieses mit einem Isocyanat umgesetzt wird. Sie betrifft weiterhin durch ein solches Verfahren erhältliche NCO-modifizierte Polyoxymethylen-Block-Copolymere sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethan-Polymeren.

10 GB 1164997 beschreibt die Verknüpfung von Polyoxypropylen-Polyolen mit Formaldehyd unter Bildung von Acetal-Einheiten zu Polyolen mit einer Funktionalität > 3 . Die eingesetzten Brönstedtsauren Katalysatoren eignen sich jedoch nicht zur Polymerisation von Formaldehyd und auch aufgrund der beschriebenen molaren Verhältnisse von Formaldehyd zu Polyol können die offenbarten Produkte keine Block-Copolymer-Struktur aufweisen.

15 GB 807589 beschreibt Block-Copolymere, enthaltend Polyoxymethylen-Einheiten neben anderen Polymerisat- und Polykondensat-Einheiten. Die beschriebenen Block-Copolymere weisen ein Molekulargewicht $\geq 4\,500$ g/mol auf. Jedoch sind Polymere mit hohem Molekulargewicht für den Einsatz als Polyurethanbaustein nicht geeignet.

20 EP 1 418 190 A1 beschreibt Copolymere aus Polyetherdiolen und Formaldehyd mit einem Molekulargewicht $\geq 15\,000$ g/mol. Auch diese Polymere sind auf Grund des hohen Molekulargewichts für den Einsatz als Polyurethanbaustein nicht geeignet.

US 3,754,053 beschreibt Block-Copolymere mit einem Molekulargewicht $\geq 10\,000$ g/mol, enthaltend mindestens ein Polyoxymethylen-Segment und mindestens zwei Polyoxyalkylen-Segmente. Die beschriebenen Block-Copolymere sind grundsätzlich auf eine maximale Funktionalität von $F \leq 2$ beschränkt. Für die Polyurethan-Anwendungen ist jedoch neben Polymeren mit einer Funktionalität von $F = 2$ besonders auch der Zugang zu Polymeren mit einer Funktionalität $F > 2$ interessant. Auch hier sind die beschriebenen Polymere aufgrund ihres hohen Molekulargewichts für Anwendungen als Polyurethanbaustein ungeeignet.

30 US 4,352,914 beschreibt spezielle Methylol (=Halbacetal)-Derivate von Bisphenolen und Ketonen, welche durch Umsetzung besagter Bisphenole bzw. Ketone mit Formaldehyd hergestellt werden und als Gemisch mit höhermolekularen Kondensationsprodukten besagter Methylol-Derivate erhalten werden. Die so erhaltenen Produkte weisen keine Block-Copolymer-Struktur auf.

In US 2002/0016395 und JP 04-306215 werden Block-Copolymere beschrieben, die Polyoxymethylen-Einheiten und Polyolefin-Einheiten enthalten. Auch hier besitzen die

erfindungsgemäßen Produkte Molekulargewichte $\geq 10\,000$ g/mol und sind somit für den Einsatz als Polyurethanbaustein ungeeignet.

Alle beschriebenen Polyoxymethylen-haltigen Block-Copolymere weisen Molekulargewichte $\geq 4\,500$ g/mol auf und sind aufgrund der hiermit einhergehenden Eigenschaften (hohe Viskosität, niedrige massenbezogene Funktionalität) nicht für den Einsatz als Präpolymere im Polyurethanbereich geeignet. Ebenfalls werden die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Polyurethane bei Einsatz von hochmolekularen Diolen und Polyolen herabgesetzt.

US 3,575,930 beschreibt die Reaktion von Dihydroxy-terminiertem Paraformaldehyd $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ mit $n = 2-64$ mit Diisocyanaten zu Isocyanat-terminierten Polyoxymethylenpolymeren, welche in der Reaktion mit Diolen zu Polyurethanen umgesetzt werden können. Das eingesetzte Paraformaldehyd unterscheidet sich aufgrund des Fehlens zusätzlicher oligomerer Einheiten und seiner hohen Teilkristallinität grundsätzlich von den erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Block-Copolymeren, was sich in physikalischen Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur, Schmelzpunkt und Viskosität niederschlägt.

Niedermolekulare bi- oder höherfunktionelle Block-Copolymere, die Polyoxymethylen-Einheiten neben anderen oligomeren Struktureinheiten enthalten, sind nicht bekannt. Weiterhin ist die Umsetzung von Block-Copolymeren enthaltend Polyoxymethylen-Einheiten mit Isocyanaten zur Herstellung von Polyurethanen unbekannt.

Es bestand daher die Aufgabe, Polyoxymethylen-Block-Copolymere für Polyurethan-Anwendungen bereitzustellen, die mit Isocyanaten reagieren und somit im Polyurethan-Bereich Anwendung finden können.

Erfindungsgemäß gelöst wurde diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymeren, umfassend den Schritt der Polymerisation von Formaldehyd in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Polymerisation von Formaldehyd weiterhin in Gegenwart einer Starterverbindung mit mindestens 2 Zerewitinoff-aktiven H-Atomen erfolgt, wobei ein Zwischenprodukt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von < 4500 g/mol erhalten wird und das erhaltene Zwischenprodukt mit einem Isocyanat zu einem NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymer umgesetzt wird.

Überraschend wurde gefunden, dass die erhaltenen Polyoxymethylen-Block-Copolymere direkt im Anschluss an ihre Herstellung (*in situ*), oder nach Isolierung (*ex situ*) mit Isocyanaten zu Polyurethan-analogen Verbindungen umgesetzt werden können, ohne dass die Zugabe zusätzlicher Katalysatoren oder sonstiger Additive notwendig ist. Die erhaltenen niedermolekularen Polyoxymethylen-Block-Copolymere bieten gegenüber existierenden bi- oder höherfunktionellen Polymeren eine Reihe von Vorteilen. So können bestimmte physikalische Eigenschaften wie

Glasübergangstemperaturen, Schmelzbereiche und Viskositäten über die Länge der Polyoxymethylen-Blöcke im Verhältnis zu den zusätzlichen Oligomeren gezielt angesteuert werden.

5 Gegenüber Polyoxymethylen-Homopolymeren gleichen Molekulargewichts ist die Teilkristallinität in den erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Block-Copolymeren typischerweise herabgesetzt, was üblicherweise ebenfalls zu einer Herabsetzung von Glasübergangstemperaturen, Schmelzpunkten und Viskositäten führt. Die Anwesenheit von zusätzlichen, aus einem Startermolekül stammenden Oligomer-Blöcken führt weiterhin typischerweise zu einer Erhöhung der chemischen und thermischen Stabilität.

10 Polyoxymethylen-Homopolymere sind typischerweise auf eine Funktionalität $F \leq 2$ beschränkt. Über den Einsatz von Starterverbindungen mit einer Funktionalität $F \geq 2$ (beispielsweise ≥ 3) ist im Gegensatz dazu der Zugang zu Polyoxymethylen-Block-Copolymeren mit einer Funktionalität $F \geq 2$ möglich.

15 Gegenüber Polyetherpolyolen gleichen Molekulargewichts ist der Anteil an Polyoxyalkylen-Einheiten, die aus den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden, um den Polyoxymethylen-Anteil verringert, was zu einer vorteilhaften Energiebilanz des Produktes führt. Physikalische Eigenschaften wie Glasübergangstemperaturen, Schmelzbereiche und Viskositäten können für ein gegebenes Molekulargewicht über die Länge der Polyoxymethylen-Blöcke im Verhältnis zu den Polyether-Blöcken gezielt angesteuert werden.

20 Polyoxymethylen-Block-Copolymere im Sinne der Erfindung bezeichnen polymere Verbindungen, die mindestens einen Polyoxymethylen-Block sowie mindestens einen zusätzlichen oligomeren Block enthalten und vorzugsweise ein im mittleren vierstelligen Bereich liegendes Molekulargewicht nicht überschreiten.

25 Ein Polyoxymethylen-Block im Sinne der Erfindung umfasst mindestens eine und vorzugsweise höchstens 150 direkt miteinander verknüpfte Oxymethylen-Einheiten. Ein zusätzlicher oligomerer Block im Sinne der Erfindung unterscheidet sich strukturell von einem Polyoxymethylen-Block und ist aus von Formaldehyd verschiedenen Monomeren aufgebaut, wobei das Vorhandensein von Oxymethylen-Gruppen im zusätzlichen oligomeren Block nicht ausgeschlossen wird. Der Einbau des zusätzlichen oligomeren Blocks kann im Sinne der Erfindung in einfacher Weise durch den
30 Einsatz von oligomeren Starterverbindungen erfolgen. Die oligomere Starterverbindung wird dann als zusätzlicher oligomerer Block in das erfindungsgemäße Polyoxymethylen-Block-Copolymer eingebaut oder ist Bestandteil des zusätzlichen oligomeren Blocks. Die oligomere Starterverbindung kann gegebenenfalls unmittelbar vor dem erfindungsgemäßen Schritt der Polymerisation von Formaldehyd aus den Monomeren und ggf. einer Starterverbindung mit

geringerem Molekulargewicht aufgebaut werden. Die Eigenschaften des oligomeren Blocks können über die Anzahl und Art der enthaltenen Monomere eingestellt werden.

Als Zwischenprodukt im erfindungsgemäßen Sinne wird das Reaktionsprodukt nach der Umsetzung der Starterverbindung mit Formaldehyd verstanden, welches durch das erfindungsgemäße Verfahren leicht auf ein zahlenmittleres Molekulargewicht von < 4500 g/mol eingestellt werden kann. Formaldehyd kann in gasförmigem Zustand, ggf. als Mischung mit Inertgasen wie z.B. Stickstoff oder Argon und/oder mit gasförmigem, überkritischem oder flüssigem Kohlendioxid oder als Formaldehyd-Lösung eingesetzt werden. Bei Formaldehyd-Lösungen kann es sich um wässrige Formaldehyd-Lösungen mit einem Formaldehyd-Gehalt zwischen 1 Gew.% und 37 Gew.% handeln, die gegebenenfalls bis zu 15 Gew.% Methanol als Stabilisator enthalten können. Alternativ können Lösungen von Formaldehyd in polaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. Methanol oder höheren ein- oder mehrwertigen Alkoholen, 1,4-Dioxan, Acetonitril, *N,N*-Dimethylformamid (DMF), *N,N*-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid (DMSO), zyklischen Carbonaten, z.B. Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, *N*-Methylpyrrolidon (NMP), Sulfolan, Tetramethylharnstoff, *N,N'*-Dimethylethylenharnstoff oder Mischungen derselben untereinander, mit Wasser und/oder anderen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Die Anwesenheit weiterer Substanzen in Lösung ist ebenfalls mit eingeschlossen. Bevorzugt ist der Einsatz von gasförmigem Formaldehyd. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Gemischen von gasförmigem Formaldehyd mit Argon und/oder Kohlendioxid. Ebenfalls bevorzugt ist der Einsatz von Lösungen von Formaldehyd in aprotischen polaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. 1,4-Dioxan, Acetonitril, *N,N*-Dimethylformamid (DMF), *N,N*-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid (DMSO), zyklischen Carbonaten, z.B. Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, *N*-Methylpyrrolidon (NMP), Sulfolan, Tetramethylharnstoff, *N,N'*-Dimethylethylenharnstoff oder Mischungen derselben untereinander, und/oder anderen Lösungsmitteln.

Alternativ kann Formaldehyd *in situ* aus einer geeigneten Formaldehyd-Quelle generiert werden. Als Formaldehyd-Quelle können Substanzen zum Einsatz kommen, welche chemisch gebundenen Formaldehyd, üblicherweise in Form von Oxymethylen-Gruppen, enthalten, und die unter geeigneten Bedingungen in der Lage sind, Formaldehyd freizusetzen. Geeignete Bedingungen für die Freisetzung können z.B. erhöhte Temperaturen und/oder den Einsatz von Katalysatoren und/oder die Gegenwart von Säuren, Basen oder anderen Reagenzien, die zu der Freisetzung von monomerem Formaldehyd führen, beinhalten. Bevorzugte Formaldehyd-Quellen sind 1,3,5-Trioxan, Paraformaldehyd, Polyoxymethylen, Dimethylacetal, 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan und/oder 1,3-Dioxepan, besonders bevorzugt sind 1,3,5-Trioxan und Paraformaldehyd.

Bei den Starterverbindungen handelt es sich im Sinne der Erfindung um bi- oder höherfunktionelle Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von beispielsweise zwischen 100 und 3 000 g/mol. Die Funktionalität wird über terminale oder entlang der Polymerkette

angeordnete, Heteroatome enthaltende, deprotonierbare funktionelle Gruppen wie beispielsweise Hydroxygruppen, Thiolgruppen, Aminogruppen, Carbonsäuregruppen oder Carbonsäurederivate wie z.B. Amide hergestellt. An N, O oder S gebundener Wasserstoff wird als Zerewitinoff-aktiver Wasserstoff (oder als „aktiver Wasserstoff“) bezeichnet, wenn er nach einem von Zerewitinoff aufgefundenen Verfahren durch Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid Methan liefert. Die Starterverbindungen haben typischerweise eine Funktionalität ≥ 2 , beispielsweise in einem Bereich von ≥ 2 bis ≤ 6 , vorzugsweise von ≥ 2 bis ≤ 4 und besonders bevorzugt von ≥ 2 bis ≤ 3 .

Als Lösungsmittel können beispielsweise Wasser, Methanol oder höhere ein- oder mehrwertige Alkohole, unpolare organische Lösungsmittel wie z.B. lineare oder verzweigte Alkane oder Alkan-
10 Gemische, Toluol, die verschiedenen Xylol-Isomere oder Gemische derselben, Mesitylen, ein oder mehrfach halogenierte Aromaten oder Alkane, offenkettige oder zyklische Ether wie z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder Methyl-*tert*-butylether (MTBE), offenkettige oder zyklische Ester, oder polare aprotische Lösungsmittel wie z.B. 1,4-Dioxan, Acetonitril, *N,N*-Dimethylformamid (DMF), *N,N*-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid (DMSO), zyklische Carbonate, z.B.
15 Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, *N*-Methylpyrrolidon (NMP), Sulfolan, Tetramethylharnstoff, *N,N'*-Dimethylethylenharnstoff oder Mischungen derselben untereinander, mit Wasser und/oder anderen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Auch der Einsatz von flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel in Reinsubstanz oder als Gemisch mit einem der oben genannten Lösungsmittel ist möglich. Bevorzugt sind offenkettige oder zyklische Ether
20 wie z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder Methyl-*tert*-butylether (MTBE), offenkettige oder zyklische Ester, polare aprotische Lösungsmittel wie z.B. 1,4-Dioxan, Acetonitril, *N,N*-Dimethylformamid (DMF), *N,N*-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid (DMSO), zyklische Carbonate, z.B. Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, *N*-Methylpyrrolidon (NMP), Sulfolan, Tetramethylharnstoff, *N,N'*-Dimethylethylenharnstoff oder Mischungen derselben untereinander
25 und/oder anderen Lösungsmitteln sowie flüssiges oder überkritisches Kohlendioxid. Besonders bevorzugt ist die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmitteln, insbesondere bevorzugt ist die Reaktion in Abwesenheit von Wasser als Lösungsmittel und/oder wässrigen Reagenzien.

Die Reaktion kann im Batch-Verfahren, im Semi-Batch-Verfahren oder im kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Im bevorzugten Semi-Batch-Verfahren wird ein Gemisch aus
30 Starter, Katalysator und ggf. einem Lösungsmittel vorgelegt und Formaldehyd bzw. die Formaldehyd-Quelle in Reinsubstanz als Gas oder Flüssigkeit oder in Lösung der Reaktion zudosiert. Die zudosierte Menge an Formaldehyd bzw. in der Formaldehyd-Quelle enthaltenen Formaldehyd-Äquivalenten wird so gewählt, dass das gewünschte Molekulargewicht des Zwischenproduktes erreicht wird.

35 Die Reaktion wird beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 20 und 200 °C, bevorzugt zwischen 20 und 120 °C und besonders bevorzugt zwischen 40 und 120 °C durchgeführt. Bei

Verwendung einer Formaldehyd-Quelle, die chemisch gebundenen Formaldehyd enthält, liegt die Reaktionstemperatur oberhalb der unter den gegebenen Bedingungen zur Freisetzung von Formaldehyd benötigten Temperatur. Bei Anwesenheit von geeigneten Katalysatoren, die die Freisetzung von Formaldehyd beschleunigen, kann die Reaktionstemperatur unterhalb der für die nicht-katalysierte Freisetzung von Formaldehyd nötigen Temperatur liegen. Gegebenenfalls können die Katalysatoren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Block-Copolymere ebenfalls als Katalysatoren für die Freisetzung von Formaldehyd fungieren.

Der Druck während der Polymerisation von Formaldehyd in Anwesenheit der Starterverbindung und gegebenenfalls zusätzlichen Comonomers beträgt 1 bis 200 bar. Bei der Verwendung von gasförmigem Formaldehyd beträgt der Druck bevorzugt 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bis 50 bar.

Die Reaktionszeit für die Polymerisation beträgt beispielsweise 0,05 bis 120 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 48 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 24 Stunden. Als Reaktionszeit wird die Zeitspanne betrachtet, während der sich Katalysator, Formaldehyd und Starterverbindung bei Reaktionstemperatur in direktem Kontakt befinden. Insbesondere bei der Durchführung im Semi-Batch-Verfahren, wie z.B. beim Einleiten von gasförmigem Formaldehyd in die Reaktionsmischung, richtet sich die Reaktionszeit nach der Menge des zudosierten Formaldehyds bzw. der zudosierten Formaldehyd-Äquivalente.

Das bei der Herstellung der Polyoxymethylen-Block-Copolymere erhaltene Produktgemisch kann ohne weitere Aufreinigungsschritte in der Reaktion mit Isocyanaten zu Polyurethanen eingesetzt werden. Die weitere Umsetzung kann direkt in dem vorliegenden Reaktor (*in situ*) oder in einem zweiten Reaktor ohne vorherige Isolierung der Polyoxymethylen-Block-Copolymere erfolgen. Alternativ kann das Reaktionsgemisch zeitlich versetzt, z.B. nach Umfüllen oder Lagerung, für die weitere Umsetzung verwendet werden. Bevorzugt werden für die weitere Umsetzung Produktgemische eingesetzt, bei denen die Polyoxymethylen-Block-Copolymere in Abwesenheit von Lösungsmitteln erhalten wurden.

Werden im erfindungsgemäßen Verfahren wässrige Lösungen eingesetzt, so ist es bevorzugt, wenn das Lösungswasser in einem der Isocyanat-Reaktion vorgeschalteten Schritt, beispielweise durch einen Strippschritt, abgetrennt wird. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren allerdings in der Abwesenheit von wässrigen Reagenzien durchgeführt, so dass kein zusätzlicher Schritt zur Abtrennung des Lösungswassers erforderlich ist.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen niedermolekularen Polyoxymethylen-Block-Copolymere in Anwesenheit von Lösungsmitteln kann vor der weiteren Umsetzung eine Entfernung der flüchtigen Komponenten, z.B. durch Vakuumdestillation oder

Dünnschichtverdampfung, erfolgen. Zusätzliche Reinigungsschritte wie z.B. Extraktion, Fällung und/oder Filtration, z.B. zum Entfernen des Katalysators, sind ebenfalls eingeschlossen.

Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nachfolgend beschrieben. Sie können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das
5 Gegenteil ergibt.

Das erhaltene Zwischenprodukt (Polyoxymethylen-Block-Copolymer) weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von < 4500 g/mol, bevorzugt ≤ 3500 g/mol, und besonders bevorzugt ≤ 3000 g/mol auf. Das Molekulargewicht kann mittels Gelpermeationschromatographie gegen Polypropylenglykol-Standards oder über die OH-Zahl bestimmt werden. Vorzugsweise beträgt das
10 zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Zwischenprodukts ≥ 92 g/mol bis < 4500 g/mol, besonders bevorzugt ≥ 500 g/mol bis < 4500 g/mol, mehr bevorzugt ≥ 600 g/mol bis ≤ 3500 g/mol und ganz besonders bevorzugt ≥ 600 g/mol bis ≤ 3000 g/mol.

Die Einstellung des Molekulargewichts auf einen Wert $< 4\ 500$ g/mol erfolgt zweckmäßigerweise über die Stöchiometrie der Einsatzstoffe. So wird die Summe der molaren Mengen n_i aller in das
15 erfindungsgemäße Polyoxymethylen-Block-Copolymer eingeführten Monomere i , also der Summe der molaren Menge n_{FA} von Formaldehyd bzw. von den in der Formaldehyd-Quelle enthaltenen Formaldehyd-Äquivalenten und der molaren Mengen der zusätzlichen Co-Monomere so gewählt, dass

$$M_{Starter} + \frac{\sum_i n_i \times M_i}{n_{Starter}} < 4500 \text{ g/mol} \quad (\text{Gleichung I})$$

20 beträgt, wobei $n_{Starter}$ der molaren Menge und $M_{Starter}$ dem zahlenmittleren Molekulargewicht der Starterverbindung entspricht, sowie M_i dem Molekulargewicht des jeweiligen Monomers i .

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe der basischen Katalysatoren und/oder der Lewis-sauren Katalysatoren. Als Katalysator werden Verbindungen eingesetzt, die die Polymerisation von Formaldehyd
25 katalysieren. Hierbei kann es sich um basische Katalysatoren handeln oder um Lewis-saure Katalysatoren, die als Lewis-saures Zentrum z.B. ein Metall der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe, insbesondere Bor, Aluminium, Zinn oder Bismut, ein Metall der dritten oder vierten Nebengruppe oder der Reihe der Lanthanoide, Vanadium, Molybdän, Wolfram oder ein Metall der achten bis zehnten Nebengruppe enthalten. Bevorzugt sind Lewis-saure Katalysatoren.

30 Beispiele für basische Katalysatoren sind tertiäre oder aromatische basische Amine wie z.B. Triethylamin sowie andere Trialkylamine, Pyridin sowie ein- oder mehrfach substituierte Pyridin-Derivate, *N*-Alkyl- oder *N*-Aryl-imidazol, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), 4-

(Dimethylamino)-pyridin (DMAP), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (MTBD). Weitere Beispiele für basische Katalysatoren sind anorganische basische Verbindungen wie beispielsweise Alkalihydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid und Cäsiumhydroxid. Der Zusatz von weiteren Additiven zur Erhöhung der Löslichkeit und/oder der Reaktivität, wie beispielsweise Kronenether oder Tetraalkylammonium-, Tetraalkyl- oder Tetraarylphosphonium-Salzen ist nicht ausgeschlossen.

Lewis-saure Katalysatoren enthalten als Lewis-saures Zentrum ein oder mehrere koordinativ ungesättigte Metallatome, wie z.B. Metalle der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe, insbesondere Bor, Aluminium, Zinn oder Bismut, Metalle der dritten und vierten Nebengruppe sowie Metalle der Reihe der Lanthanoide, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Metalle der achten bis zehnten Nebengruppe, insbesondere Eisen, Kobalt, Nickel, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Kupfer oder Zink. Das koordinativ ungesättigte Lewis-saure Zentrum zeichnet sich dadurch aus, dass nukleophile Moleküle daran binden können. Das koordinativ ungesättigte Lewis-saure Zentrum kann bereits in der als Katalysator eingesetzten Verbindung vorhanden sein oder bildet sich in der Reaktionsmischung, z.B. durch Abspaltung eines schwach gebundenen nukleophilen Moleküls. Besonders bevorzugt sind Lewis-saure Katalysatoren, die als Lewis-saures Zentrum ein oder mehrere Zinn-, Bismuth-, Vanadium- oder Molybdänatome enthalten, wie z.B. Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Dibutylzinn-oxid, Bismuttris(2-ethylhexanoat), Lithiumorthovanadat oder Lithiummolybdat.

Der Katalysator wird üblicherweise im molaren Verhältnis 1:10 000 bis 10:1, bevorzugt 1:1 000 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:1 000 bis 1:10 zu den in der Starterverbindung enthaltenen funktionellen Gruppen eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Umsetzung des Zwischenprodukts mit dem Isocyanat in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, welcher der gleiche Katalysator wie in der vorangegangenen Polymerisation von Formaldehyd ist.

Eine solche Ausführungsform hat auch den Vorteil, dass der Katalysator, welcher zur Polymerisation von Formaldehyd eingesetzt wird, vor der Umsetzung mit dem Isocyanat nicht abgetrennt werden muss, so dass das erfindungsgemäße Verfahren auch als „Eintopf“-Verfahren durchgeführt werden kann.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Startermolekül ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von ≥ 62 g/mol bis ≤ 4470 g/mol, bevorzugt von ≥ 90 g/mol bis 3470 g/mol, besonders bevorzugt von ≥ 100 g/mol bis ≤ 3000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von ≥ 350 g/mol bis ≤ 3000 g/mol auf.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Startermolekül eine oligomere Starterverbindung mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von ≥ 100 g/mol bis ≤ 4470 g/mol, bevorzugt von ≥ 210 g/mol bis 3470 g/mol und besonders bevorzugt von ≥ 350 g/mol bis ≤ 3000 g/mol. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Startermoleküls kann in gleicher Weise wie das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des erfindungsgemäßen Zwischenproduktes mittels Gel-Permeations-Chromatographie oder über die OH-Zahl bestimmt werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Startermolekül ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyetheresterpolyole, Polycarbonatpolyole und/oder Polyacrylatpolyole. Die Polyole können beispielsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von ≥ 62 g/mol bis ≤ 8000 g/mol, bevorzugt von ≥ 90 g/mol bis ≤ 5000 g/mol und besonders bevorzugt von ≥ 92 g/mol bis ≤ 2000 g/mol aufweisen.

Die durchschnittliche OH-Funktionalität der Polyole ist ≥ 2 , beispielsweise in einem Bereich von ≥ 2 bis ≤ 6 , vorzugsweise von $\geq 2,0$ bis ≤ 4 und besonders bevorzugt von $\geq 2,0$ bis ≤ 3 .

Verwendbare Polyetherpolyole sind beispielsweise Polytetramethylenglykolpolyether, wie sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mittels kationischer Ringöffnung erhältlich sind.

Ebenfalls geeignete Polyetherpolyole sind Additionsprodukte von Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Epichlorhydrin an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle.

Geeignete Startermoleküle für die Polyetherpolyole sind zum Beispiel Wasser, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butyldiglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Propylenglykol, Pentaerythrit, Sorbit, Saccharose, Ethylendiamin, Toluoldiamin, Triethanolamin, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol sowie niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren.

Geeignete Polyesterpolyole sind unter Anderem Polykondensate aus Di- sowie weiterhin Tri-, und Tetraolen und Di- sowie weiterhin Tri- und Tetracarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

Beispiele für geeignete Dirole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Isomere, Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester. Daneben können auch Polyole wie Trimethylolpropan,

Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Trimethylolbenzol oder Trishydroxyethylisocyanurat eingesetzt werden.

Als Polycarbonsäuren können beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, 5 Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, Bernsteinsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure, 2,2-Dimethylbernsteinsäure, Dodekandisäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Dimerfettsäure, Trimerfettsäure, Zitronensäure, oder Trimellithsäure eingesetzt werden. Als Säurequelle können auch die entsprechenden Anhydride 10 verwendet werden.

Sofern die mittlere Funktionalität des zu veresternden Polyols > 2 ist, können zusätzlich auch Monocarbonsäuren wie beispielsweise Benzoesäure und Hexancarbonsäure mit verwendet werden.

Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigen Hydroxylgruppen mitverwendet werden können, sind beispielsweise 15 Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxystearinsäure und dergleichen. Geeignete Lactone sind unter anderem Caprolacton, Butyrolacton und Homologe.

Verwendbare Polycarbonatpolyole sind Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate, zum Beispiel Polycarbonatdiole. Diese sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, wie Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen, mit Polyolen, bevorzugt Diolen erhältlich.

20 Beispiele derartiger Diole sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A und lactonmodifizierte Diole der vorstehend genannten Art.

25 Verwendbare Polyetheresterpolyole sind solche Verbindungen, die Ethergruppen, Estergruppen und OH-Gruppen enthalten. Organische Dicarbonsäuren mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sind zur Herstellung der Polyetheresterpolyole geeignet, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren mit ≥ 4 bis ≤ 6 Kohlenstoffatomen oder aromatische Dicarbonsäuren, die einzeln oder im Gemisch verwendet werden. Beispielhaft seien Korksäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, 30 Malonsäure, Phthalsäure, Pimelinsäure und Sebacinsäure sowie insbesondere Glutarsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure und Isoterephthalsäure genannt. Als Derivate dieser Säuren können beispielsweise deren Anhydride sowie deren Ester und Halbester mit niedermolekularen, monofunktionellen Alkoholen mit ≥ 1 bis ≤ 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

Als weitere Komponente zur Herstellung der Polyetheresterpolyole werden Polyetherpolyole eingesetzt, die man durch Alkoxylieren von Startermolekülen wie beispielsweise mehrwertigen Alkoholen erhält. Die Startermoleküle sind mindestens difunktionell, können aber gegebenenfalls auch Anteile höherfunktioneller insbesondere trifunktioneller Startermoleküle enthalten.

5 Startermoleküle für diese Polyetherpolyole sind zum Beispiel Diole mit zahlenmittleren Molekulargewichten M_n von vorzugsweise ≥ 18 g/mol bis ≤ 400 g/mol oder von ≥ 62 g/mol bis ≤ 200 g/mol wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Butyl-2-ethyl-
10 1,3-propandiol, 2-Buten-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol, Etherdirole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dibutylenglykol, Tributylenglykol, Tetrabutylenglykol, Dihexylenglykol, Trihexylenglykol, Tetrahexylenglykol und Oligomeregemische von Alkylenglykolen, wie Diethylenglykol.

Neben den Diolen können auch Polyole mit zahlenmittleren Funktionalitäten von > 2 bis ≤ 8 , oder
15 von ≥ 3 bis ≤ 4 mitverwendet werden, zum Beispiel 1,1,1-Trimethylolpropan, Triethanolamin, Glycerin, Sorbitan und Pentaerythrit sowie auf Triolen oder Tetraolen gestartete Polyethylenoxidpolyole mit mittleren Molekulargewichten von vorzugsweise ≥ 62 g/mol bis ≤ 400 g/mol oder von ≥ 92 g/mol bis ≤ 200 g/mol.

Polyetheresterpolyole können auch durch die Alkoxylierung von Reaktionsprodukten, die durch die
20 Umsetzung von organischen Dicarbonsäuren und Diolen erhalten werden, hergestellt werden. Als Derivate dieser Säuren können beispielsweise deren Anhydride eingesetzt werden, wie zum Beispiel Phthalsäureanhydrid.

Polyacrylatpolyole können durch radikalische Polymerisation von Hydroxylgruppen aufweisenden, olefinisch ungesättigten Monomeren oder durch radikalische Copolymerisation von
25 Hydroxylgruppen aufweisenden, olefinisch ungesättigten Monomeren mit gegebenenfalls anderen olefinisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Beispiele hierfür sind Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Styrol, Acrylsäure, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril. Geeignete Hydroxylgruppen aufweisende, olefinisch ungesättigte
30 Monomere sind insbesondere 2-Hydroxyethyl-acrylat, 2-Hydroxyethyl-methacrylat, das durch Anlagerung von Propylenoxid an Acrylsäure erhältliche Hydroxypropyl-acrylat-Isomerengemisch sowie das durch Anlagerung von Propylenoxid an Methacrylsäure erhältliche Hydroxypropyl-methacrylat-Isomerengemisch. Endständige Hydroxylgruppen können auch in geschützter Form vorliegen. Geeignete Radikalinitiatoren sind die aus der Gruppe der Azoverbindungen, wie zum
35 Beispiel Azoisobutyronitril (AIBN), oder aus der Gruppe der Peroxide, wie beispielsweise Di-tert.-Butylperoxid. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das

Isocyanat ein aliphatisches oder aromatisches Di- oder Polyisocyanat. Beispiele sind 1,4-Butylendiisocyanat, 1,5-Pentandiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) bzw. deren Dimere, Trimere, Pentamere, Heptamere oder Nonamere oder Gemische derselben, Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomeregehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'-und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder höhere Homologe (polymeres MDI), 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)benzol (XDI), sowie Alkyl-2,6-diisocyanatohexanoate (Lysindiisocyanate) mit C₁ bis C₆-Alkylgruppen. Bevorzugt ist hierbei ein Isocyanat aus der Diphenylmethandiisocyanatreihe.

Neben den vorstehend genannten Polyisocyanaten können anteilig auch modifizierte Diisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Urethan-, Carbodiimid, Uretonimin, Allophanat-, Biuret-, Amid-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur sowie nicht-modifiziertes Polyisocyanat mit mehr als 2 NCO-Gruppen pro Molekül wie zum Beispiel 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) oder Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat mit eingesetzt werden.

Es ist möglich, dass das Isocyanat ein Prepolymer ist, welches erhältlich ist durch Reaktion eines Isocyanats mit einer NCO-Funktionalität von ≥ 2 und Polyolen mit einem Molekulargewicht von ≥ 62 g/mol bis ≤ 8000 g/mol und OH-Funktionalitäten von $\geq 1,5$ bis ≤ 6 .

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Formaldehyd als gasförmiges Formaldehyd in das Reaktionsgefäß eingetragen. Überraschend wurde gefunden, dass bei der Verwendung von gasförmigem Formaldehyd NCO-modifizierte Polyoxymethylen-Block-Copolymere mit einem besonders geringen Gehalt an Nebenprodukten erhalten werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Polyoxymethylen-Einheiten entweder direkt oder indirekt über ein oder mehrere weitere Co-Monomere oder Spacer mit den zusätzlichen Oligomeren verknüpft. Das Zwischenprodukt enthält vorzugsweise als äußere (= terminale) Blöcke Polyoxymethylen-Blöcke, so dass bei der anschließenden Umsetzung des Zwischenprodukts mit der Isocyanat-Komponente die Polyoxymethylen-Einheiten mit der Isocyanat-Komponente verknüpft werden. Auch eine Verknüpfung mehrerer Polyoxymethylen-Einheiten untereinander über ein oder mehrere weitere Co-Monomere ist möglich. Daher erfolgt in einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Polymerisation weiterhin in Gegenwart eines weiteren Co-Monomers. Als weitere Co-Monomere können beispielsweise zyklische Ether, insbesondere Epoxide wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder Styroloxid, Oxetan, THF, Dioxan, zyklische Acetale wie z.B. 1,3-Dioxolan oder 1,3-Dioxepan, zyklische Ester wie z.B. γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, oder zyklische Säureanhydride wie z.B. Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid zum Einsatz kommen.

Bevorzugte weitere Co-Monomere sind Epoxide, zyklische Acetale und zyklische Ester, besonders bevorzugte weitere Co-Monomere sind Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxepan und ϵ -Caprolacton.

Die Dosierung weiterer Co-Monomere kann in Reinsubstanz oder in Lösung erfolgen. In einer alternativen Ausführungsform erfolgt die Dosierung weiterer Co-Monomere im Gemisch mit 5 Formaldehyd bzw. der Formaldehyd-Quelle. Die Dosierung weiterer Co-Monomere kann vor der Dosierung, parallel zu der Dosierung oder im Anschluss an die Dosierung von Formaldehyd bzw. der Formaldehyd-Quelle erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind NCO-modifizierte Polyoxymethylen- 10 Block-Copolymere, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Verfahren.

In einer Ausführungsform weisen die NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymere ein zahlenmittleres Molekulargewicht von ≤ 15000 g/mol, bevorzugt ≤ 8000 g/mol, besonders bevorzugt ≤ 5000 g/mol auf. Das zahlenmittlere Molekulargewicht lässt sich beispielsweise per GPC gegen Polypropylenglykol-Standards bestimmen.

15 In einer weiteren Ausführungsform weisen die NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymere eine Viskosität bei 20 °C von $\leq 100\,000$ mPa·s, bevorzugt $\leq 50\,000$ mPa·s, besonders bevorzugt $\leq 15\,000$ mPa·s auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymere weisen einen geringen Gehalt an Nebenprodukten auf und können problemlos 20 verarbeitet werden, insbesondere durch Umsetzung mit Kettenverlängerern zu Polyurethanen. Für Polyurethananwendungen werden vorzugsweise NCO-modifizierte Polyoxymethylen-Block-Copolymere mit einer Funktionalität von mindestens 2 eingesetzt. Des Weiteren können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymere in Anwendungen wie Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, 25 Bohrflüssigkeiten, Kraftstoffadditiven, ionischen und nicht-ionischen Tensiden, Schmiermitteln, Prozesschemikalien für die Papier- oder Textilherstellung oder kosmetischen Formulierungen verwendet werden.

Die Erfindung betrifft daher ebenfalls die Verwendung von erfindungsgemäßen NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymeren zur Herstellung von Polyurethan-Polymeren.

30 In einer Ausführungsform der Verwendung sind die Polyurethan-Polymere Polyurethan-Weichschaumstoffe.

In einer weiteren Ausführungsform der Verwendung sind die Polyurethan-Polymere thermoplastische Polyurethan-Polymere.

Beispiele

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren und Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es zeigen:

FIG. 1 eine Reaktorordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

5 Eingesetzte H-funktionelle oligomere Verbindungen:

PET-1 difunktionelles Poly(oxypropylen)polyol mit einer OH-Zahl von 109,6 mg_{KOH}/g, woraus sich das mittlere Molekulargewicht M.W. = 1022 g/mol und die durchschnittliche Summenformel HO(CH(CH₃)CH₂)_{17,02}H ergibt. Per GPC gegen Polypropylenglykol-Standards wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n = 1011 g/mol und ein Polydispersitätsindex PDI = 1,07 gemessen.

10 PET-2 trifunktionelles Poly(oxypropylen)polyol (CAS-Nr. [25791-96-2]) mit einer OH-Zahl von 225,5 mg_{KOH}/g, woraus sich das mittlere Molekulargewicht M.W. = 745 g/mol und die durchschnittliche Summenformel (C₃H₅O₃)(CH(CH₃)CH₂O)_{11,26}H₃ ergibt. Per GPC gegen Polypropylenglykol-Standards wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n = 639 g/mol und ein Polydispersitätsindex PDI = 1,06 gemessen.

15 Als Formaldehyd-Quelle wurde Paraformaldehyd (CAS [30525-89-4]) der Firma Aldrich (Katalognummer 16005, Lot# SZBB0250V) eingesetzt.

Beschreibung der Methoden:

Die Molmassenverteilungen wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ermittelt.

20 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC): Die Messungen erfolgten auf dem Gerät Agilent 1200 Series (G1310A Iso Pump, G1329A ALS, G1316A TCC, G1362A RID, G1365D MWD) der Firma Agilent, Detektion über RID; Elutionsmittel: Chloroform (GPC grade), Flussrate 1.0 ml/min; Säulenkombination: PSS SDV Vorsäule 8×50 mm (5 µm), 2× PSS SDV linear S 8×300 ml (5 µm). Polypropylenglykolproben bekannter Molmasse der Firma „PSS Polymer Standards Service“ wurden zur Kalibrierung verwendet. Als Messaufnahme- und Auswertungssoftware wurde das
25 Programmpaket „PSS WinGPC Unity“ verwendet. Die Aufnahme der GPC Chromatogramme erfolgte gemäß DIN 55672-1, wobei anstatt THF als Eluent Chloroform eingesetzt wurde.

¹H-NMR-Spektroskopie: Die Messungen erfolgten auf dem Gerät Bruker AV400 (400 MHz) der Firma Bruker; die Kalibrierung der chemischen Verschiebungen erfolgte relativ zum Lösungsmittelsignal (CDCl₃, δ = 7,26 ppm); s = Singulett, m = Multiplett, bs = verbreitertes
30 Singulett, kb = komplexer Bereich. Der Umsatz der terminalen Hydroxygruppen mit 4-Toluyolisocyanat wurde über den Vergleich der Integrale für die Methylgruppen für Tol-CH₃ (2,09–2,25 ppm) und PET-1-CH₃ bzw. PET-2-CH₃ (1,13–1,26 ppm) bestimmt.

¹³C-NMR-Spektroskopie: Die Messungen erfolgten auf dem Gerät Bruker AV400 (100 MHz) der Firma Bruker; die Kalibrierung der chemischen Verschiebungen erfolgte relativ zum Lösungsmittelsignal (CDCl₃, δ = 77,16 ppm); APT (attached proton test): CH₂, C_{quart}: positives Signal (+); CH, CH₃: negatives Signal (-); HMBC: Hetero multiple bond correlation; HSQC: Heteronuclear single-quantum correlation.

Infrarot (IR)-Spektroskopie: Die Messungen erfolgten auf dem Gerät Bruker Alpha-P FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker; die Messungen erfolgten in Reinsubstanz; Signalintensitäten: vs = very strong (90-100% Absorbance), s = strong (70-90% Absorbance), m = medium (30-70% Absorbance), w = weak (10-30% Absorbance), vw = very weak (0-10% Absorbance, jeweils relativ zum intensivsten Signal); b = verbreiterte Bande.

Electrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS): Die Messungen erfolgten auf dem Gerät LTQ Orbitrap XL der Firma Thermo Fisher Scientific; Proben wurden mit MeOH verdünnt.

Die OH-Zahl (Hydroxylzahl) wurde in Anlehnung an DIN 53240-2 bestimmt, wobei jedoch *N*-Methylpyrrolidon anstelle von THF/Dichlormethan als Lösemittel verwendet wurde. Es wurde mit 0,5 molarer ethanolischer KOH Lösung titriert (Endpunkterkennung mittels Potentiometrie). Als Prüfsubstanz diente Rizinusöl mit durch Zertifikat festgelegter OH-Zahl. Die Angabe der Einheit in „mg_{KOH}/g“ bezieht sich auf mg[KOH]/g[Polyol]. Die OH-Zahl steht gemäß nachfolgender Gleichung in Beziehung zur Äquivalentmolmasse.

$$\text{OH-Zahl [mg}_{\text{KOH}}/\text{g}] = 56100 \text{ [mg}_{\text{KOH}}/\text{mol}] / \text{Äquivalentmolmasse [g/mol]}$$

Unter Äquivalentmolmasse ist die durch die Zahl der aktiven Wasserstoffatome (Funktionalität) geteilte zahlenmittlere Gesamtmolmasse des aktive Wasserstoffatome enthaltenden Materials zu verstehen.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte auf einem Physica MCR 501 Rheometer der Fa. Anton Paar. Es wurde eine Kegel-Platte-Konfiguration mit einem Abstand von 50 µm gewählt (Messsystem DCP25). 0,1 g der Substanz wurde auf der Rheometerplatte aufgebracht und bei 25 °C einer Scherung von 0,01 bis 1000 1/s unterworfen und für 10 min alle 10 s die Viskosität gemessen. Angegeben ist die über alle Messpunkte gemittelte Viskosität.

Für die Reaktionen wurde eine Versuchsanordnung verwendet, die aus zwei 200 ml Edelstahlautoklaven bestand, welche über eine beheizbare und mit einem Ventil absperzbare 1/8-Zoll-Gaskapillare („Brücke“) verbunden waren. Beide Reaktoren waren mit Hohlwellenrührer und Manometer ausgestattet und unabhängig voneinander beheizbar. Die Gaszufuhr zu Reaktor 1 („Depolymerisationsreaktor“ R1) erfolgte über ein mit einem Massenflußregler (MFC 1, Kapazität: 100 ml/min) verbundenes Tauchrohr. Der Gasstrom wurde durch die Brücke von Reaktor 1 in den Reaktor 2 geleitet. An Reaktor 2 („Polymerisationsreaktor“ R2) war ein Gasauslass, wobei der

Abgasstrom mit Hilfe eines zweiten Massenflussreglers (MFC 2, Kapazität: 100 ml/min) gesteuert wurde. Über MFC 1 wurde ein Trägergasstrom (Argon oder Kohlendioxid) mit dem Volumenstrom \dot{V}_{in} durch den Reaktor 1 geleitet, in dem die Depolymerisation von Paraformaldehyd zu gasförmigem Formaldehyd durchgeführt wurde. Der mit Formaldehydgas angereicherte

5 Trägergasstrom wurde dann durch die beheizte Brücke in Reaktor 2 geleitet, in dem die Polymerisation durchgeführt wurde. Durch Regeln von MFC 2 auf einen Volumenstrom $\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{in}$ wurde Druckkonstanz im Gesamtsystem gewährleistet.

Die in den Beispielen eingesetzten Druckreaktoren hatte eine Höhe (innen) von 6,84 cm und einen Innendurchmesser von 5,98 cm. Die Reaktoren waren ausgestattet mit einem elektrischen

10 Heizmantel (240 Watt maximale Heizleistung). Weiterhin waren die Reaktoren mit einem Einleitrohr sowie je einem Thermofühler mit 1,6 mm Durchmesser ausgestattet, der bis 3 mm über den Boden in den Reaktor ragte.

Bei dem in den Beispielen eingesetzten Hohlwellenrührer handelte es sich um einen Hohlwellenrührer, bei dem das Gas über eine hohle Welle des Rührers in die Reaktionsmischung

15 eingeleitet wurde. Der auf der Hohlwelle angebrachte Rührkörper wies vier Arme auf und hatte einen Durchmesser von 25 mm und eine Höhe von 7 mm. An jedem Ende des Arms war ein Gasauslass angebracht, der einen Durchmesser von 3 mm aufwies. Durch die Drehung des Rührers entstand ein Unterdruck derart, dass das über der Reaktionsmischung befindliche Gas (CO₂ und ggf. Formaldehyd) abgesaugt wurde und über die Hohlwelle des Rührers in die Reaktionsmischung

20 eingeleitet wurde.

Beispiel 1: Herstellung eines bifunktionellen Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-Copolymers und *in situ*-Modifikation mit 4-Tolylisocyanat

In Reaktor 1 wurde eine Suspension von 30,34 g (1,01 mol) Paraformaldehyd, 0,67 g (2,05 mmol) 4-Dodecylbenzolsulfonsäure und 8,15 g wasserfreies Molekularsieb 3Å in 30 ml Undecan

25 vorgelegt. Reaktor 2 enthielt eine Lösung von 70,0 mg (0,111 mmol) Dibutylzinndilaurat (DBTL) in 20,02 g (20,02 mmol) PET-1. Über eine Bypass-Leitung an MFC 1 wurde das gesamte System bei geöffneter Brücke mit 20 bar CO₂ beaufschlagt. Dann wurde die Brücke geschlossen und der Druck in Reaktor 1 über ein Gasauslassventil auf 5 bar reduziert. Das Reaktionsgemisch in Reaktor 1 wurde unter Rühren bei abgesperrter Brücke auf 125 °C geheizt, das Reaktionsgemisch in

30 Reaktor 2 unter Rühren auf 60 °C. Die Temperatur der Brücke wurde auf 170 °C eingestellt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Druck in Reaktor 2 auf einen Wert zwischen 17 und 19 bar eingestellt. Der Druck in Reaktor 1 wurde über den Bypass mit CO₂ auf 20 bar eingestellt. Die Bypass-Leitung wurde geschlossen und an den Massenflussreglern ein konstanter Argon-Strom $\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{in} = 47.6 \text{ ml/min}$ eingestellt. Direkt im Anschluss wurde die Brücke geöffnet. Nach

35 4.7 h wurde die Brücke geschlossen, das System auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck

separat in Reaktor 1 und Reaktor 2 abgelassen. Anschließend wurden in Reaktor 2 unter Rühren bei einer Innentemperatur von 40 °C 5,05 ml (5,33 g, 40,0 mmol) 4-Tolylisocyanat mit einer Flussrate von 1 ml/min eingeführt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch in Reaktor 2 bei 60 °C 16 h nachgerührt. Wiegen des Reaktors 2 vor der Entnahme des Produktes ergab für die

5 Reaktion eine Gewichtszunahme von 2,40 g (Massendifferenz abzüglich der Masse des zugeführten Isocyanates), was einem Übertrag von 2,40 g (79,9 mmol) gasförmigen Formaldehyd entspricht. Aus Reaktor 2 wurden 25,11 g eines viskosen, farblosen Öls entnommen.

Viskosität: 1,744 Pa·s

Durch den Übertrag von 2,40 g (79,9 mmol) Formaldehyd wurde das als Oligomer eingesetzte

10 PET-1 um durchschnittlich 3,95 Formaldehyd-Einheiten pro Molekül, bzw. 1,98 Formaldehyd-Einheiten pro Kettenende verlängert.

Per Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen Polypropylenglycol-Standards wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 1172$ g/mol und ein Polydispersitätsindex $PDI = 1,05$ ermittelt.

15 ¹H-NMR-Spektroskopie (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,74\text{--}0,84$ (m, 0,54 H), 0,88 (bs, 0,16 H), 0,91–1,13 (m, 25,64 H, PET-1-CH₃), 1,13–1,26 (m, 2,71 H, PET-1-CH₃), 2,09–2,25 (m, 3,00 H, Tol-CH₃), 3,14–3,90 (m, 26,69 H, PET-1-CH/PET-1-CH₂), 4,61–5,04 (kb, 1,73 H, OCH₂O/PET-1-CH(CH₃)OCH₂O/PET-1-CH₂OCH₂O), 5,23–5,38 (m, 0,98 H, OCH₂O), 6,92–7,02 (m, 1,79 H, Tol-CH_{ar}), 7,14–7,32 (m, 1,75 H, Tol-CH_{ar}) ppm.

20 ¹³C-APT-NMR-Spektroskopie (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 14,0$ (-), 16,8 (-), 17,0 (-), 17,2 (-), 17,3 (-), 17,5 (-), 17,6 (-), 17,9 (-), 18,1 (-), 18,4 (-), 20,4 (-, Tol-CH₃), 20,6 (-, Tol-CH₃), 22,5 (+), 29,2 (+), 29,5 (+), 29,5 (+), 31,8 (+), 65,4 (-), 67,0 (-), 67,1 (-), 69,3 (+), 69,7 (+), 71,6 (+), 72,7 (+), 73,2 (+), 73,7 (+), 74,3 (+), 74,4 (+), 74,5 (-), 74,8 (-), 74,9 (-), 75,0 (-), 75,2 (-), 75,3 (-), 75,4 (+), 75,7 (+), 75,8 (+), 75,8 (+), 76,5 (-), 82,6 (+, O-CH₂-O), 82,7 (+, O-CH₂-O), 85,2 (+, O-CH₂-O), 85,8

25 (+, O-CH₂-O), 88,3 (+, O-CH₂-O), 88,5 (+, O-CH₂-O), 88,9 (+, O-CH₂-O), 89,8 (+, O-CH₂-O), 90,2 (+, O-CH₂-O), 90,4 (+, O-CH₂-O), 90,7 (+, O-CH₂-O), 92,0 (+, O-CH₂-O), 92,1 (+, O-CH₂-O), 93,8 (+, O-CH₂-O), 94,9 (+, O-CH₂-O), 117,8 (-, Tol-CH_{ar}), 118,8 (-, Tol-CH_{ar}), 120,8 (-, Tol-CH_{ar}), 129,2 (-, Tol-CH_{ar}), 129,4 (-, Tol-CH_{ar}), 129,5 (-, Tol-CH_{ar}), 130,1 (+), 130,7 (+), 131,5 (+), 132,3 (+), 135,2 (+, Tol-C-NH-), 135,4 (+, Tol-C-NH-), 135,6 (+, Tol-C-NH-), 136,7 (+, Tol-

30 CCH₃), 145,8 (+, Tol-NH-C(O)-O), 146,2 (+, Tol-NH-C(O)-O), 152,5 – 153,4 (+, Tol-NH-C(O)-O) ppm.

Das Auftreten einer Vielzahl an Signalen im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich 4,6 bis 5,4 ppm, sowie einer Vielzahl an Signalen mit positiver Polarität im ¹³C-APT-NMR-Spektrum im Bereich 82,6 bis

94,9 ppm zeigt das Vorliegen chemisch nicht-äquivalenter Oxymethylen-Gruppen in Blöcken $(\text{CH}_2\text{O})_n$ mit unterschiedlicher Kettenlängen.

Weiterhin zeigt das Vorliegen der entsprechenden dem Carbamat zugeordneten Signale im ^1H - und ^{13}C -APT-NMR-Spektrum, dass die Umsetzung der Polyoxymethylen-Block-Copolymere mit 4-Tolylisocyanat erfolgreich war. Aus dem Vergleich der Integrale für die Methylgruppen Tol- CH_3 und PET-1- CH_3 ergibt sich ein Verhältnis von 0,106 Tol- CH_3 zu 1 PET-1- CH_3 . Bei einer durchschnittlichen Kettenlänge von 17,02 $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten pro Molekül ergibt dies durchschnittlich 1,804 4-Tolylcarbamateinheiten pro Molekül. Die Reaktion des Polyoxymethylen-Block-Copolymers mit 4-Tolylisocyanat verlief demnach mit einem Umsatz von 90%.

Das HMBC-NMR-Spektrum zeigte eine Fernkopplung eines PET-1- ^{13}C -Signals bei 72,7 ppm zu ^1H -Signalen bei 4,83 ppm bzw. 4,88 ppm, welche laut HSQC-NMR-Spektroskopie direkte Kopplung zu ^{13}C -Signalen bei 88,9 bzw. 90,4 ppm zeigten. Beide Signale besitzen im ^{13}C -APT-NMR eine positive Polarität und können Oxymethylen-Gruppen zugeordnet werden. Damit wurde gezeigt, dass der Polypropylenoxid-Block kovalent mit dem Polyoxymethylen-Block verbunden ist.

Weiterhin wurde im HMBC-NMR-Spektrum eine Fernkopplung des Carbamat- ^{13}C -Signals bei ca. 153 ppm zu ^1H -Signalen bei ca. 5,34 ppm beobachtet; letztere Struktureinheit koppelte laut HSQC-NMR-Spektroskopie direkt mit ^{13}C -Signalen bei 85,8 und 88,9 ppm. Beide Signale besitzen im ^{13}C -APT-NMR eine positive Polarität und können Oxymethylen-Gruppen zugeordnet werden. Analog wurde für das Carbamat- ^{13}C -Signal bei 146,2 ppm eine Fernkopplung zu CH_2 -Gruppen bei 5,05 (^1H) und 82,7 (^{13}C) ppm sowie 4,83 (^1H) und 88,9 (^{13}C) ppm beobachtet. Damit wurde gezeigt, dass die Tolylcarbamateinheiten kovalent an Oxymethylen-Gruppen gebunden sind.

Diese Fernkopplungen von einerseits PET-1-Endgruppen und andererseits chemisch nicht-äquivalenten Carbamat-Gruppen zu chemisch nicht-äquivalenten Oxymethylen-Einheiten beweisen eindeutig, dass Polyoxymethylen-Blöcke $(\text{CH}_2\text{O})_n$ mit unterschiedlicher Kettenlänge n vorliegen, die kovalent sowohl mit PET-1 als auch mit Carbamat-Einheiten verbunden sind, welche aus der Reaktion mit 4-Tolylisocyanat stammen. Die Struktur der erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Block-Copolymere ist somit zweifelsfrei bewiesen.

ESI-MS (FTMS – p): Im ESI-Massenspektrum wurden nachfolgend genannte Signalreihen identifiziert, die der folgenden allgemeinen Summenformel zugeordnet werden können:



Reihe 1 ($x + y = 1$): m/z (%) [Kettenlänge m] = 835,51583 (1,33) [9], 893,55778 (1,92) [10], 951,59968 (2,60) [11], 1009,64154 (3,03) [12], 1067,68336 (2,87) [13], 1125,72543 (2,39) [14], 1183,76712 (1,65) [15], 1241,80915 (1,05) [16].

Reihe 2 ($x + y = 2$): m/z (%) [Kettenlänge m] = 749,47901 (3,84) [7], 807,52059 (6,67) [8],
 5 865,56235 (8,82) [9], 923,60424 (10,15) [10], 981,64607 (10,06) [11], 1039,68768 (8,74) [12],
 1097,72982 (6,52) [13], 1155,77181 (4,29) [14], 1213,81365 (2,66) [15], 1271,85565 (1,51) [16].

Das ESI-Massenspektrum zeigt eindeutig, dass erfindungsgemäße Block-Copolymere aus Polypropylenoxid-Einheiten $(C_3H_6O)_m$ und Polyoxymethylen-Einheiten $(CH_2O)_x$ bzw. $(CH_2O)_y$ mit $x + y \geq 1$ erhalten wurden.

10 Weiterhin zeigt das ESI-Massenspektrum, dass Ketten mit zwei 4-Tolylcarbamateinheiten erhalten wurden und somit die Reaktion mit 4-Tolylisocyanat erfolgreich war.

IR-Spektroskopie: $\nu = 3305$ (b, vw, $\nu[NH]$), 2970 (w), 2929 (w), 2899 (w), 2868 (w), 1731 (w, $\nu[C=O]$), 1600 (w), 1536 (b, w), 1453 (b, w), 1406 (w), 1373 (w), 1343 (w), 1315 (w), 1297 (w), 1223 (m), 1209 (w), 1093 (vs), 1004 (m), 933 (m), 853 (w), 818 (m), 768 (vw), 660 (vw), 510 (w)
 15 cm^{-1} .

Das IR-Spektrum ist weder identisch mit dem IR-Spektrum von Paraformaldehyd, noch mit dem IR-Spektrum von PPG-1000. Das Auftreten einer zusätzlichen Bande bei 968 cm^{-1} weist auf das Vorliegen von Oxymethylen-Gruppen und somit auf den Einbau von Formaldehyd hin. Die NH- und C=O-Streckschwingungen können Carbamateinheiten zugeordnet werden. Das Auftreten
 20 dieser Banden beweist, dass die Umsetzung der terminalen OH-Gruppen mit Tolylisocyanat erfolgreich war. Das Fehlen einer NCO-Bande bei 2261 cm^{-1} zeigt, dass kein freies 4-Tolylisocyanat im Produkt enthalten ist.

Referenzbeispiel 1: Herstellung eines bifunktionellen Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-Copolymers unter Verwendung von Paraformaldehyd als Formaldehyd-Quelle und *in situ*-
 25 Modifikation des erhaltenen Produkts mit 4-Tolylisocyanat

Die Durchführung von Referenzbeispiel 1 erfolgte in Analogie zu Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass in der Polymerisation als Formaldehyd-Quelle Paraformaldehyd anstelle von gasförmigem Formaldehyd eingesetzt wurde.

30 In einem 300 ml Edelstahlreaktor mit Gaseintragsrührer wurde unter Argon ein Gemisch von 30,34 g (1,01 mmol) Paraformaldehyd, 20,02 g (20,02 mmol) PET-1 und 70 mg (0,111 mmol) Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) vorgelegt und der Reaktor mit CO_2 auf einen Druck zwischen 17 und 19 bar beaufschlagt. Anschließend wurde der Reaktor auf eine Innentemperatur von $60\text{ }^\circ C$ beheizt. Nach Erreichen der Temperatur der Druck mit CO_2 auf 20 bar eingestellt und das

Reaktionsgemisch 4,7 h bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck abgelassen. Anschließend wurden bei 40 °C Innentemperatur unter Rühren 5,05 ml (5,33 g, 40,0 mmol) 4-Tolylisocyanat mit einer Flussrate von 1 ml/min zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 60 °C 16 h nachgerührt. Nach Abkühlen
5 des Reaktors wurden 42,20 g einer wachsartigen Substanz entnommen.

Viskosität: 20,28 Pa·s

Die Viskosität des in Referenzbeispiel 1 erhaltenen Produktes war um eine Größenordnung höher als die Viskosität des in Beispiel 1 erhaltenen Produktes.

IR-Spektroskopie: $\nu = 3302$ (b, vw, $\nu[\text{NH}]$), 2972 (w), 2922 (w), 2869 (w), 1730 (b, w, $\nu[\text{C=O}]$),
10 1640 (vw), 1598 (vw), 1537 (b, w), 1406 (b, vw), 1406 (vw), 1374 (w), 1344 (vw), 1316 (vw),
1297 (vw), 1284 (vw), 1236 (w, PFA), 1209 (vw), 1087 (vs), 1038 (w, PFA), 963 (b, m, PFA), 928
(b, s, PFA), 908 (s, Schulter, PFA), 816 (m), 725 (w, PFA), 629 (m, PFA), 509 (w), 453 (w, PFA)
 cm^{-1} .

Ein Vergleich des IR-Spektrums des in Referenzbeispiel 1 erhaltenen Produktes mit dem IR-
15 Spektrum von Paraformaldehyd zeigt, dass das in Referenzbeispiel 1 erhaltene Produkt im
Gegensatz zu dem in Beispiel 1 erhaltenen Produkt noch Paraformaldehyd enthält. Dies wird
durch die charakteristischen, zum Teil starken Banden für Paraformaldehyd (PFA) bei 1236, 1038,
963, 928, 908, 725, 629 und 453 cm^{-1} angezeigt.

Das erhaltene Produkt war im Gegensatz zu dem in Beispiel 1 erhaltenen Produkt nicht vollständig
20 in Chloroform löslich. Es wurden 1,74 g des erhaltenen Produktgemisches in Chloroform
aufgenommen und über einen Papierfilter filtriert. Als Filtrationsrückstand wurden nach Trocknung
0,19 g eines unlöslichen Feststoffes isoliert. Die Probe enthielt somit mindestens 11 Gew.-% eines
unlöslichen Nebenproduktes.

Für die in Chloroform lösliche Fraktion wurde per Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen
25 Polypropylenglykol-Standards ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 753$ g/mol und ein
Polydispersitätsindex $\text{PDI} = 1,34$ ermittelt. Das GPC zeigte neben einem höhermolekularen Anteil
(> 633 g/mol, 81,5 Gew.-%) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n = 1098$ g/mol und
einem Polydispersitätsindex $\text{PDI} = 1,05$ einen niedermolekularen Anteil (< 633 g/mol, 18,5 Gew.-
%) mit breiter Molekulargewichtsverteilung. Dieser niedermolekulare Anteil geht nicht aus der
30 Reaktion von PET-1 mit Formaldehyd hervor und war somit ein unerwünschtes Nebenprodukt.

Für die in CDCl_3 lösliche Fraktion wurden die folgenden NMR-Daten gemessen:

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,13$ (bs, 24,47 H, PET-1- CH_3), 1,28 (bs, 1,44 H),
2,29 (bs, 3,00 H, Tol- CH_3), 2,45 (bs, 0,37 H), 3,12–3,82 (m, 24,69 H, PET-1- CH /PET-1- CH_2),

3,82–4,14 (m, 0,70 H), 4,69–5,24 (kb, 1,99 H, OCH₂O/PET-1-CH(CH₃)OCH₂O/PET-1-CH₂O-CH₂O), 5,42 (bs, 1,02 H, CH₂O), 7,08 (bs, 2,95 H, Tol-CH_{ar}), 7,29 (bs, 1,97 H, Tol-CH_{ar}), 7,51 (s, 0,07 H), 9,71 (s, 0,01 H) ppm.

¹³C-APT-NMR-Spektroskopie (100 MHz, CDCl₃): δ = 17,0 (-), 17,3 (-), 17,5 (-), 17,7 (-), 17,8 (-),
 5 18,1 (-), 18,2 (-), 18,5 (-), 20,8 (-, Tol-CH₃), 70,6 (-), 71,8 (+), 72,9 (+), 73,4 (+), 73,9 (+), 74,1 (+),
 75,0 (-), 75,1 (-), 75,2 (-), 75,4 (-), 75,6 (-), 75,7 (-), 75,8 (+), 75,9 (+), 85,6 (+, OCH₂O), 86,1
 (+, OCH₂O) 88,8 (+, OCH₂O), 92,4 (+, OCH₂O), 119,0 (-, Tol-CH_{ar}), 119,5 (-, Tol-CH_{ar}), 122,9 (-
 , Tol-CH_{ar}), 129,5 (-, Tol-C-NH-), 135,7 (+), 152,1–154,1 (+, viele Signale, Tol-NH-C(O)-O) ppm.

Die NMR-spektroskopischen Daten der in CDCl₃ löslichen Fraktion zeigen, dass ein NCO-
 10 modifiziertes Polyoxymethylen-Block-Copolymer erhalten wurden.

Das unter Verwendung von Paraformaldehyd als Formaldehyd-Quelle erhaltene Produkt wies
 gegenüber dem unter Verwendung von gasförmigem Formaldehyd erhaltenen erfindungsgemäßen
 Produkt (Beispiel 1) eine stark erhöhte Viskosität sowie eine herabgesetzte Löslichkeit auf. Die IR-
 spektroskopischen Daten belegen, dass das in Referenzbeispiel 1 erhaltene Produkt mit
 15 Paraformaldehyd verunreinigt war. Die GPC-Daten zeigen, dass das in Referenzbeispiel 1
 erhaltene Produkt weiterhin niedermolekulare Nebenprodukte enthält. Durch die Verwendung von
 gasförmigem Formaldehyd können die erfindungsgemäßen Produkte somit in höherer Reinheit
 erhalten werden.

20 Referenzbeispiel 2: Herstellung eines bifunktionellen Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-
 Copolymers unter Verwendung von wässriger Formaldehyd-Lösung und *in situ*-Modifikation des
 erhaltenen Produkts mit 4-Tolylisocyanat

Die Durchführung von Referenzbeispiel 2 erfolgte in Analogie zu Beispiel 1 mit dem Unterschied,
 dass als Formaldehyd-Quelle in der Polymerisation wässrige Formaldehyd-Lösung anstelle von
 25 gasförmigem Formaldehyd eingesetzt wurde.

In einem 300 ml Edelstahlreaktor mit Gaseintragsrührer wurde unter Argon ein Gemisch von
 83,09 g einer 35,5%igen wässrigen Formaldehyd-Lösung (entspricht 1,01 mol Formaldehyd),
 20,02 g (20,02 mmol) PET-1 und 70 mg (0,111 mmol) Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) vorgelegt und
 der Reaktor mit CO₂ auf einen Druck zwischen 17 und 19 bar beaufschlagt. Anschließend wurde
 30 der Reaktor auf eine Innentemperatur von 60 °C beheizt. Nach Erreichen der Temperatur der Druck
 mit CO₂ auf 20 bar eingestellt und das Reaktionsgemisch 4,7 h bei 60 °C gerührt. Im Anschluss
 wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck abgelassen. Anschließend
 wurden bei 40 °C Innentemperatur unter Rühren 5,05 ml (5,33 g, 40,0 mmol) 4-Tolylisocyanat mit
 einer Flussrate von 1 ml/min zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei

60 °C 16 h nachgerührt. Nach Abkühlen des Reaktors wurden 88,12 g eines gelb-rötlich gefärbten, inhomogenen Flüssigkeitsgemisches mit farblosen Feststoffanteilen entnommen.

Eine Viskosität war aufgrund der Inhomogenität des Produktes nicht messbar.

IR-Spektroskopie: $\nu = 3400$ (b, w, $\nu[\text{OH}]$), 3308 (b, w, $\nu[\text{NH}]$), 2968 (m), 2903 (m), 2872 (m),
5 2336,9 (vw), 1734 (w, $\nu[\text{C}=\text{O}]$), 1638 (w), 1616 (w), 1595 (w), 1540 (w), 1515 (m), 1452 (w),
1406 (w), 1373 (m), 1347 (w), 1315 (w), 1295 (w), 1229 (w), 1210 (w), 1087 (vs), 1011 (s), 926
(m), 867 (w), 852 (w), 815 (m), 778 (w), 751 (w), 727 (w), 669 (w), 640 (m), 582 (m), 568 (m),
549 (w), 533 (w), 506 (m), 488 (w), 450 (w), 637 (w), 424 (vw), 409 (vw) cm^{-1} .

Das IR-Spektrum des in Referenzbeispiel 2 erhaltenen Produktes unterschied sich grundlegend von
10 dem IR-Spektrum des in Beispiel 1 erhaltenen Produktes. Das IR-Spektrum des in Referenzbeispiel
2 erhaltenen Produktes zeigte zusätzliche Signale, so zum Beispiel bei 3400, 2337, 1638, 1616,
1373, 867, 751 cm^{-1} , sowie einen grundlegend unterschiedlichen Fingerprint-Bereich zwischen 400
und 700 cm^{-1} . Eine Zuordnung dieser Banden war nicht möglich. Eine im Vergleich zum Produkt
aus Beispiel 1 starke OH-Bande bei 3400 cm^{-1} wies darauf hin, dass signifikante Mengen an
15 Wasser oder freien OH-Gruppen im Produkt enthalten waren. Das IR-Spektrum zeigte somit eine
starke Verunreinigung mit Nebenprodukten.

Das Gel-Permeations-Chromatogramm (GPC) der in Chloroform löslichen Fraktion zeigte eine
inhomogene Molekulargewichts-Verteilung. Neben einem höhermolekularen Anteil (>602 g/mol,
51 Gew.-%) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $M_n = 1033$ g/mol und einem
20 Polydispersitätsindex $\text{PDI} = 1,05$ (kalibriert gegen Polypropylenglycol-Standards) wurde ein
niedermolekularer Anteil (<602 g/mol, 49 Gew.-%) mit breiter Molekulargewichtsverteilung
detektiert. Dieser niedermolekulare Anteil geht nicht aus der Reaktion von PET-1 mit Formaldehyd
hervor und war somit ein unerwünschtes Nebenprodukt.

Für die in CDCl_3 lösliche Fraktion wurden die folgenden NMR-Daten gemessen:

25 $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,89\text{--}0,94$ (bs, 0,19 H), 0,95–1,16 (m, 29,26 H,
PET-1- CH_3), 1,16–1,25 (m, 0,54 H, PET-1- CH_3), 2,09–2,29 (kb, 3,00 H, Tol- CH_3), 2,35 (bs,
0,20 H), 2,79 (d, $J = 8,5$ Hz), 2,94 (bs, 2,36 H), 3,06–3,16 (m, 0,67 H), 3,16–3,77 (kb, 39,80 H,
PET-1-CH/PET-1- CH_2), 3,77–3,92 (m, 0,83 H, PET-1-CH/PET-1- CH_2), 3,92–4,03 (m, 0,13 H),
4,32–4,38 (m, 0,19 H), 4,49 (s, 0,67 H), 4,55–4,73 (kb, 7,06 H, $\text{OCH}_2\text{O/PET-1-}$
30 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{O/PET-1-CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$), 4,73–5,00 (kb, 11,76 H, CH_2O), 5,03 (s, 0,39 H, CH_2O),
5,14–5,15 (m, 0,08 H, CH_2O), 5,26 (s, 0,39 H, CH_2O), 5,26–5,40 (m, 0,40 H, CH_2O), 6,29 (d, $J =$
15,2 Hz, 0,052 H), 6,55 (d, $J = 8,5$ Hz, 0,015 H), 6,60 (s, 0,016 H), 6,63 (s, 0,0064 H), 6,66–6,79
(m, 0,22 H), 6,79–6,87 (m, 0,24 H), 6,87–7,12 (kb, 2,47 H), 7,31 (bs, 0,10 H), 7,43 (bs, 0,14 H),
7,49 (bs, 0,12 H), 7,65 (bs, 0,14 H), 7,93 (s, 0,0066 H) ppm.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass neben Polyoxymethylen-Block-Copolymeren eine Vielzahl an Nebenprodukten erhalten wurde. Im aromatische Bereich zwischen 6,2 und 8,0 ppm fand sich im Gegensatz zu dem in Beispiel 1 erhaltenen Produkt eine Vielzahl von Signalen. Es wurde kein Multiplett im Bereich 7,14-7,32 ppm mit einem Integralverhältnis von ungefähr 1,5 bis 2 zu 3 in Bezug auf das Tol-CH₃-Signal bei 2,09-2,29 ppm detektiert. Dies zeigt, dass die Reaktion des Polyoxymethylen-Block-Copolymers mit 4-Tolylisocyanat unvollständig war. Stattdessen war ein überwiegender Teil des 4-Tolylisocyanat unspezifisch zu diversen Nebenprodukten (z.B. in der Reaktion mit Wasser unter CO₂-Abspaltung zu Anilin und dessen Folgeprodukten mit Formaldehyd) abreagiert.

^{13}C -APT-NMR-Spektroskopie (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 16,1$ 8-), 16,2 (-), 16,7 (-), 16,9 (-), 17,0 (-), 17,1 (-), 17,2 (-), 17,6 (-), 17,8 (-), 17,9 (-), 18,1 (-), 18,3 (-), 18,4 (-), 20,3 (-), 20,4 (-), 20,6 (-), 21,0 (-), 50,1 (-), 54,3 (-), 54,8 (-), 54,9 (-), 55,4 (-), 55,5 (-), 55,6 (-), 55,7 (-), 55,7 (-), 55,8 (-), 56,5 (-), 57,3 (-), 65,7 (-), 67,1 (-), 67,1 (-), 86,1 (+), 69,4 (+), 71,0 (+), 71,0 (-), 72,8 (+), 73,0 (+), 73,2 (+), 73,3 (-), 73,4 (+), 73,5 (-), 73,7 (-), 73,8 (+), 74,2 (-), 74,3 (+), 74,3 (+), 74,4 (+), 74,6 (-), 74,6 (-), 74,7 (-), 74,8 (-), 74,9 (-), 74,9 (-), 75,1 (-), 75,2 (-), 75,2 (-), 75,2 (-), 75,3 (-), 75,4 (-), 75,6 (+), 75,7 (+), 76,0 (+), 76,3 (-), 76,3 (-), 76,4 (-), 76,5 (-), 76,6 (-), 78,6 (+), 79,5 (+), 79,5 (+), 82,1 (+), 82,6 (+), 83,3 (+), 84,2 (+), 84,4 (+), 85,6 (+), 85,6 (+), 86,3 (+), 86,7 (+), 86,8 (+), 86,9 (+), 87,0 (+), 88,1 (+), 88,3 (+), 88,5 (+), 88,7 (+), 88,8 (+), 89,0 (+), 89,2 (+), 89,4 (+), 89,5 (+), 89,7 (+), 89,9 (+), 89,9 (+), 90,1 (+), 90,5 (+), 90,5 (+), 90,8 (+), 91,2 (+), 91,3 (+), 92,1 (+), 92,5 (+), 92,6 (+), 92,7 (+), 93,1 (+), 93,2 (+), 93,3 (+), 93,4 (+), 93,5 (+), 93,6 (+), 94,9 (+), 97,3 (+), 114,6 (-), 114,7 (-), 114,8 (-), 117,0 (-), 117,6 (-), 117,6 (-), 118,9 (-), 119,4 (-), 120,1 (-), 120,4 (-), 120,9 (-), 127,2 (-), 128,0 (-), 128,1 (-), 129,2 (-), 129,3 (-), 129,4 (-), 129,5 (-), 129,5 (-), 129,6 (-), 129,6 (-), 130,8 (-), 130,9 (-), 131,3 (+) ppm.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -APT-NMR-Spektren der löslichen Fraktion des in Referenzbeispiel 2 erhaltenen Produktes waren nicht identisch mit den ^1H -NMR- und ^{13}C -APT-NMR-Spektren des in Beispiel 1 erhaltenen Produktes. Die NMR-Spektren zeigten, dass es sich bei dem in Referenzbeispiel 2 erhaltenen Produkt um ein komplexes Produktgemisch handelte, welches neben Polyoxymethylen-Block-Copolymeren eine Vielzahl an Nebenprodukten enthält. Eine Vielzahl an Signalen im aromatischen Bereich (6,2 bis 8,0 ppm im ^1H -NMR-Spektrum, 114 bis 132 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum) zeigt, dass die Umsetzung des Polyoxymethylen-Block-Copolymers mit 4-Tolylisocyanat unvollständig war und dieses stattdessen unspezifisch zu diversen Nebenprodukten abreagiert war.

Von einer Teilmenge von 44,03 g des erhaltenen Produktgemisches wurden die flüchtigen Komponenten bei 60 °C unter einem vermindertem Druck von 30 mbar entfernt. Es wurden 12,81 g eines wachsartigen Rückstandes erhalten, welcher nicht vollständig in Chloroform löslich war. Von diesem Rückstand wurden 1,8 g in Chloroform aufgenommen und über einen Papierfilter

filtriert. Nach Entfernung der flüchtigen Komponenten des Filtrates unter vermindertem Druck wurden 0,78 g einer wachsartigen Substanz erhalten. Als Filtrationsrückstand wurden nach Trocknung 0,89 g eines unlöslichen Feststoffes isoliert. Die Probe enthielt somit mindestens 49 Gew.-% eines unlöslichen Nebenproduktes.

- 5 Für den Filtrat-Rückstand wurde eine Viskosität von 2,395 Pa·s bestimmt. Die Viskosität ist gegenüber dem in Beispiel 1 erhaltenen Produkt deutlich erhöht.

In Referenzbeispiel 2 wurde im Gegensatz zu Beispiel 1 ein inhomogenes Produktgemisch erhalten, welches einerseits einen hohen Wasseranteil und andererseits unlösliche Feststoffanteile enthielt. Das IR-Spektrum zeigte das Auftreten von Nebenprodukten. Per GPC wurde für die in Chloroform lösliche Fraktion ein hoher Gehalt an niedermolekularen Nebenprodukten detektiert. Das ¹H-NMR-Spektrum der löslichen Fraktion zeigte, dass die Umsetzung mit 4-Tolylisocyanat zu NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymeren unvollständig war und eine Vielzahl an Nebenprodukten erhalten wurde. Auch das ¹³C-APT-NMR-Spektrum belegte einen hohen Gehalt an Nebenprodukten. Der Vergleich mit Beispiel 1 zeigt, dass bei Einsatz von wässriger Formaldehyd-Lösung die Umsetzung mit dem Isocyanat nur unvollständig verläuft und das Isocyanat unerwünschte Nebenprodukte bildet, wenn die wässrigen Bestandteile vor diesem Schritt nicht abgetrennt werden.

Beispiel 2: Herstellung eines bifunktionellen Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-Copolymers und *ex situ*-Modifikation des erhaltenen Produktes mit 4-Tolylisocyanat

- 20 Herstellung eines bifunktionellen Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-Copolymers:

In Reaktor 1 wurde eine Suspension von 30,24 g (1,008 mol) Paraformaldehyd, 0,65 g (1,99 mmol) 4-Dodecylbenzolsulfonsäure und 8,37 g Molekularsieb 3Å in 30 ml Undecan vorgelegt. Reaktor 2 enthielt eine Lösung von 60,0 mg (0,095 mmol) Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) in 20,01 g (20,01 mmol) PET-1. Über eine Bypass-Leitung an MFC 1 wurde das gesamte System bei geöffneter Brücke mit 20 bar CO₂ beaufschlagt. Dann wurde die Brücke geschlossen und der Druck in Reaktor 1 über ein Gasauslassventil auf 5 bar reduziert. Das Reaktionsgemisch in Reaktor 1 wurde unter Rühren bei abgesperrter Brücke auf 125 °C geheizt, das Reaktionsgemisch unter Rühren in Reaktor 2 auf 60 °C. Die Temperatur der Brücke wurde auf 170 °C eingestellt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Druck in Reaktor 2 auf einen Wert zwischen 17 und 19 bar eingestellt. Der Druck in Reaktor 1 wurde über den Bypass mit CO₂ auf 20 bar eingestellt. Die Bypass-Leitung wurde geschlossen und an den Massenflussreglern ein konstanter Argon-Strom $\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{in} = 47.6 \text{ ml/min}$ eingestellt. Direkt im Anschluss wurde die Brücke geöffnet. Nach 4,2 h wurde die Brücke geschlossen, das System auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck separat in Reaktor 1 und Reaktor 2 abgelassen.

Wiegen des Reaktors 2 ergab für die Reaktion eine Gewichtszunahme von 1,58 g, was einem Formaldehyd-Übertrag von 52,6 mmol entspricht. Damit wurde das als Oligomer eingesetzte PET-1 um durchschnittlich 2,63 Formaldehyd-Einheiten pro Molekül verlängert.

Viskosität: 0,1405 Pa·s

5 Per Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen Polystyrol-Standard wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 1015$ g/mol und ein Polydispersitätsindex $PDI = 1,08$ ermittelt. Die geringe Zunahme des gemessenen zahlenmittleren Molekulargewichts im Vergleich mit dem gemessenen zahlenmittleren Molekulargewicht des als Starter eingesetzten PET-1 ist auf unterschiedliche Wechselwirkung der Polymerketten mit dem Säulenmaterial zurückzuführen.

10 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,56 - 1,02$ (m, 51,72 H, CH_3), 2,79 – 3,60 (kb, 51,79 H, PET-1-CH/PET-1- CH_2), 4,38 (bs, 0,104 H, O- CH_2 -O), 4,88 (bs, 0,106 H, O- CH_2 -O), 4,73 – 4,75 (m, 0,986 H, O- CH_2 O) ppm.

$^{13}\text{C-APT-NMR}$ -Spektroskopie (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,4$ (-), 16,4 (-), 16,4 (-), 16,5 (-), 16,5 (-), 16,6 (-), 16,6 (-), 16,7 (-), 17,3 (-), 17,4 (-), 17,5 (-), 17,6 (-), 17,8 (-), 17,9 (-), 18,1 (-), 18,2 (-), 18,3 (-), 18,3 (-), 21,9 (+), 28,6 (+), 28,9 (+), 29,0 (+), 31,1(+), 72,3 (+), 72,6 (+), 72,9 (+), 73,1 (+), 73,9 (+), 74,0 (+), 74,1 (-), 74,1 (-), 74,2 (-), 74,2 (-), 74,3 (-), 74,4 (-), 74,5 (-), 74,7 (-), 74,7 (-), 75,0 (+, O- CH_2 -O), 88,3 (+, O- CH_2 -O), 88,8 (+, O- CH_2 -O), 89,6 (+, O- CH_2 -O), 92,7 (+, O- CH_2 -O) ppm.

Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwischen 4,38 und 4,75 ppm, sowie zwischen 75,0 und 92,7 ppm im $^{13}\text{C-APT-NMR}$ -Spektrum (Methylengruppen mit positiver Polarität) weisen auf die Anwesenheit von Oxymethylen-Einheiten neben Polypropylenoxid-Einheiten im Produkt hin. Das Vorliegen von mehreren Oxymethylen-Signalen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung weist auf unterschiedliche Kettenlängen n der Polyoxymethylen-Einheiten $(\text{CH}_2\text{O})_n$ hin, und belegt damit, dass erfindungsgemäße Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-Copolymere mit ≥ 1 Oxymethylen-Gruppe pro Polyoxymethylen-Einheit erhalten wurden.

IR: $\nu = 3455$ (b, vw, $\nu[\text{OH}]$), 2970 (w), 2930 (w), 2868 (w), 1453 (w), 1373 (w), 1344 (w), 1297 (w), 1260 (vw), 1091 (vs), 1013 (w), 968 (w), 928 (w), 864 (w), 838 (w), 665 (vw), 581 (vw), 523 (vw), 469 (vw), 436 (vw), 427 (vw), 410 (vw) cm^{-1} .

Das Auftreten einer neuen Bande bei 968 cm^{-1} weist auf das Vorliegen von Oxymethylengruppen hin.

Ex situ-Modifikation des Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-Copolymers mit 4-Tolylisocyanat:

In einem Rundkolben wurden 5,0 g des erhaltenen Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-Copolymeren vorgelegt und mit 1,16 ml (1,22 g, 9,16 mmol) 4-Tolylisocyanat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h nachgerührt. Es wurden 6,20 g eines viskosen, farblosen Öls erhalten.

Viskosität: 2,543 Pa·s

- 5 Per Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen Polystyrol-Standard wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 1138$ g/mol und ein Polydispersitätsindex $PDI = 1,05$ ermittelt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,75\text{--}0,82$ (m, 0,41 H), 0,91–1,13 (m, 27,78 H, PET-1- CH_3), 1,13–1,29 (m, 3,93 H, PET-1- CH_3), 2,18 (s, 3,00 H, Tol- CH_3), 3,12–3,72 (kb, 29,39 H, PET-1-
10 CH/PET-1- CH_2), 3,72–3,92 (m, 0,38 H, PET-1-CH/PET-1- CH_2), 4,86–5,00 (m, 0,75 H, OCH_2O /PET-1- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{O}$ /PET-1- $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$), 5,04 (s, 0,58 H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 5,25–5,38 (m, 0,11 H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 6,97 (d, $J = 7,9$ Hz, 2,00 H, Tol- CH_{ar}), 7,16–7,29 (m, 2,10 H, Tol- CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C-APT-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,0$ (-), 16,9 (-), 17,0 (-), 17,2 (-), 17,2 (-), 17,3 (-), 17,9 (-), 17,9 (-), 18,0 (-), 18,1 (-), 18,4 (-), 20,6 (-, Tol- CH_3), 22,5 (+), 29,2 (+), 29,5 (+), 29,5 (+), 31,7
15 (+), 65,4 (-), 67,0 (-), 67,1 (-), 70,2 (-), 70,3 (-), 71,6 (+), 71,7 (+), 71,8 (+), 72,7 (+), 72,8 (+), 72,9 (+), 73,0 (+), 73,2 (+), 73,4 (+), 73,7 (+), 74,3 (+), 74,4 (+), 74,8 (-), 74,9 (-), 75,0 (-), 75,0 (-), 75,2 (-), 75,2 (-), 75,4 (-), 75,5 (-), 88,5 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 93,4 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 118,6 (-, Tol- CH_{ar}), 118,8 (-, Tol- CH_{ar}), 129,2 (-, Tol- CH_{ar}), 131,4 (+), 132,3 (+, Tol- CNH), 135,7 (+, Tol- CCH_3), 136,8 (+), 153,2 (+, O- C(O)-NH-Tol) ppm.

- 20 Die Signale zwischen 4,85 und 5,38 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie bei 88,5 und 93,4 ppm im $^{13}\text{C-APT-NMR}$ -Spektrum zeigen, dass das Produkt Polyoxymethylen-Einheiten enthält.

Sowohl die $^1\text{H-NMR}$ - als auch $^{13}\text{C-APT-NMR}$ -Spektren zeigen, dass die Reaktion des zuvor erhaltenen und isolierten Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Copolymers mit 4-Tolylisocyanat zu Polyurethan-analogen Verbindungen erfolgreich war. Aus dem Vergleich der Integrale für die
25 Methylgruppen Tol- CH_3 und PPG- CH_3 ergibt sich ein Verhältnis von 0,095 Tol- CH_3 zu 1 PPG- CH_3 . Bei einer durchschnittlichen Kettenlänge von 17,02 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$)-Einheiten pro Molekül ergibt dies durchschnittlich 1,610 4-Tolylcarbamate-Einheiten pro Molekül. Die Reaktion des Polyoxymethylen-Block-Copolymers mit 4-Tolylisocyanat verlief demnach mit einem Umsatz von 80%.

- 30 IR: $\nu = 3301$ (b, vw, $\nu[\text{NH}]$), 2971 (w), 2929 (w), 2868 (w), 1728 (w, $\nu[\text{C=O}]$), 1599 (w), 1534 (w), 1453 (w), 1407 (w), 1373 (w), 1344 (w), 1315 (w), 1297 (w), 1224 (m), 1209 (w), 1091 (vs), 1017 (m), 968 (vw), 929 (w), 855 (vw), 818 (m), 768 (vw), 711 (vw), 666 (vw), 580 (vw), 543 (vw), 510 (w), 465 (vw) cm^{-1} .

Das IR-Spektrum ist nicht identisch mit dem IR-Spektrum von Paraformaldehyd, mit dem IR-Spektrum von PET-1 oder dem IR-Spektrum des Einsatzmaterials. Das Auftreten einer neuen Bande bei 968 cm^{-1} weist auf das Vorliegen von Oxymethylengruppen hin. Die NH- und C=O-Streckschwingungen können Carbamat-Einheiten zugeordnet werden. Das Auftreten dieser Banden beweist, dass die Umsetzung der terminalen OH-Gruppen mit Tolylisocyanat erfolgreich war. Das Fehlen einer NCO-Bande bei 2261 cm^{-1} zeigt, dass kein freies 4-Tolylisocyanat im Produkt enthalten war.

Beispiel 3: Herstellung eines trifunktionellen Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Block-Copolymers und *in situ*-Modifikation des erhaltenen Produktes mit 4-Tolylisocyanat

- 10 In Reaktor 1 wurde eine Suspension von 30,18 g (1,006 mol) Paraformaldehyd, 0,66 g (2,02 mmol) 4-Dodecylbenzolsulfonsäure und 8,43 g Molekularsieb 3 \AA in 30 ml Undecan vorgelegt. Reaktor 2 enthielt eine Lösung von 110,0 mg (0,174 mmol) Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) in 20,01 g (28,6 mmol) PET-2. Über eine Bypass-Leitung an MFC 1 wurde das gesamte System bei geöffneter Brücke mit 20 bar Argon beaufschlagt. Dann wurde die Brücke geschlossen und der
- 15 Druck in Reaktor 1 über ein Gasauslassventil auf 5 bar reduziert. Das Reaktionsgemisch in Reaktor 1 wurde unter Rühren bei abgesperrter Brücke auf $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt, das Reaktionsgemisch in Reaktor 2 unter Rühren auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Temperatur der Brücke wurde auf $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Druck in Reaktor 2 auf einen Wert zwischen 17 und 19 bar eingestellt. Der Druck in Reaktor 1 wurde über den Bypass mit CO_2 auf 20 bar eingestellt.
- 20 Die Bypass-Leitung wurde geschlossen und an den Massenflussreglern ein konstanter Argon-Strom $\dot{V}_{\text{aus}} = \dot{V}_{\text{in}} = 72\text{ ml/min}$ eingestellt. Direkt im Anschluss wurde die Brücke geöffnet. Nach 4,8 h wurde die Brücke geschlossen, das System auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck separat in Reaktor 1 und Reaktor 2 abgelassen. Anschließend wurden in Reaktor 2 unter Rühren bei einer Innentemperatur von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10,7 ml (11,30 g, 84,9 mmol) 4-Tolylisocyanat mit einer Flussrate von
- 25 1 ml/min eingeführt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch in Reaktor 2 bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 16 h nachgerührt. Wiegen des Reaktors 2 vor der Entnahme des Produktes ergab für die Reaktion eine Gewichtszunahme von 3,51 g (Massendifferenz abzüglich der Masse des zugeführten Isocyanates), was einem Übertrag von 3,51 g (116,9 mmol) gasförmigen Formaldehyd entspricht. Aus Reaktor 2 wurden 28,79 g eines viskosen, farblosen Öls entnommen.
- 30 Durch einen Übertrag von 3,51 g (116,9 mmol) Formaldehyd wurde das als Oligomer eingesetzte PET-2 um durchschnittlich 4,09 Formaldehyd-Einheiten pro Molekül, bzw. 1,36 Formaldehyd-Einheiten pro Kettenende verlängert.

Viskosität: $14,65\text{ Pa}\cdot\text{s}$

Per Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen Polystyrol-Standard wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 816$ g/mol und ein Polydispersitätsindex $PDI = 1,07$ ermittelt.

- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,73-0,81$ (m, 0,51 H), 0,91-1,11 (m, 10,48 H, PET-2-CH₃),
 5 1,11-1,26 (m, 3,93 H, PET-2-CH₃), 2,09-2,30 (m, 3,00 H, Tol-CH₃), 3,12-3,71 (kb, 13,80 H, PET-2-CH/PET-2-CH₂), 3,71-3,82 (bs, 0,40 H, PET-2-CH/PET-2-CH₂), 4,65 (s, 0,04 H, O-CH₂-O), 4,79 (s, 0,01 H, O-CH₂-O), 4,83 (s, 0,01 H, O-CH₂-O), 4,84-4,98 (bs, 0,78 H, OCH₂O/PET-2-CH(CH₃)OCH₂O/PET-2-CH₂OCH₂O), 5,05 (s, 0,83 H, O-CH₂-O), 5,24-5,35 (m, 0,17 H, O-CH₂-O), 6,92-7,04 (m, 2,16 H, Tol-CH_{ar}), 7,08-7,29 (m, 2,10 H, Tol-CH_{ar}) ppm.
- 10 ¹³C-APT-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 14,1$ (-), 17,0 (-), 17,3 (-), 18,2 (-), 18,2 (-), 18,5 (-), 20,8 (-, Tol-CH₃), 22,7 (+), 29,4 (+), 29,7 (+), 29,7 (+), 31,9 (+), 65,6 (-), 67,1 (-), 67,2 (-), 67,3 (-), 69,5 (+), 69,8 (+), 70,5 (-), 70,7 (-), 70,7 (-), 71,5 (+), 71,8 (+), 72,9 (+), 73,0 (+), 73,1 (+), 73,4 (+), 74,3 (+), 74,4 (+), 74,5 (+), 75,0 (-), 75,2 (-), 75,6 (-), 75,7 (-), 75,9 (-), 76,0 (-), 93,6 (+, O-CH₂-O), 118,0 (-, Tol-CH_{ar}), 118,7 (-, Tol-CH_{ar}), 119,6 (-, Tol-CH_{ar}), 129,4 (-, Tol-CH_{ar}), 129,7 (-, Tol-CH_{ar}), 132,6 (+, Tol-C-NH), 135,7 (+, Tol-CCH₃), 153-154 (+, Tol-NH-C(O)-O) ppm.
- 15

Die Signale für Oxymethylen-Gruppen O-CH₂-O im ¹H- und ¹³C-APT-NMR-Spektrum zeigen, dass ein Block-Copolymer bestehend aus Polypropylenoxid- und Polyoxymethylen-Einheiten vorliegt.

- Sowohl die ¹H-NMR- als auch ¹³C-APT-NMR-Spektren zeigen, dass die Reaktion des
 20 Polypropylenoxid-Polyoxymethylen-Copolymers mit 4-Tolylisocyanat zu Polyurethan-analogen Verbindungen erfolgreich war. Aus dem Vergleich der Integrale für die Methylgruppen Tol-CH₃ und PPG-CH₃ ergibt sich ein Verhältnis von 0,208 Tol-CH₃ zu 1 PPG-CH₃. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 11,26 (CH(CH₃)CH₂O)-Einheiten pro Molekül ergibt dies durchschnittlich 2,342 4-Tolylcarbamateinheiten pro Molekül. Die Reaktion des
 25 Polyoxymethylen-Block-Copolymers mit 4-Tolylisocyanat verlief demnach mit einem Umsatz von 78%.

- IR: $\nu = 3303$ (b, w, ν [NH]), 2971 (w), 2928 (w), 2869 (w), 1727 (m, ν [C=O]), 1638 (w), 1596 (m), 1530 (m), 1453 (w), 1407 (w), 1374 (w), 1345 (w), 1315 (m), 1296 (w), 1224 (m), 1209 (m), 1160 (m), 1080 (vs), 1018 (m), 967 (w), 930 (w), 816 (m), 768 (w), 751 (vw), 708 (vw), 640 (vw), 570
 30 (vw), 523 (vw), 507 (m), 466 (w), 451 (vw) cm⁻¹.

Das IR-Spektrum ist nicht identisch mit dem IR-Spektrum von Paraformaldehyd oder mit dem IR-Spektrum von PET-2. Das Auftreten einer neuen Bande bei 967 cm⁻¹ weist auf das Vorliegen von Oxymethylengruppen hin. Die NH- und C=O-Streckschwingungen können Carbamateinheiten zugeordnet werden. Das Auftreten dieser Banden zeigt, dass die Umsetzung der terminalen OH-

Gruppen mit 4-Tolylisocyanat erfolgreich war. Das Fehlen einer NCO-Bande bei 2261 cm^{-1} zeigt, dass kein freies 4-Tolylisocyanat im Produkt enthalten ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymeren, umfassend den Schritt der Polymerisation von Formaldehyd in Gegenwart eines Katalysators
dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 die Polymerisation von Formaldehyd weiterhin in Gegenwart einer Starterverbindung mit mindestens 2 Zerewitinoff-aktiven H-Atomen erfolgt, wobei ein Zwischenprodukt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von < 4500 g/mol erhalten wird und dass
das erhaltene Zwischenprodukt mit einem Isocyanat zu einem NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymer umgesetzt wird.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe der basischen Katalysatoren und/oder der Lewis-sauren Katalysatoren.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Umsetzung des Zwischenprodukts mit dem Isocyanat in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, welcher der gleiche Katalysator wie in der vorangegangenen Polymerisation von Formaldehyd ist.
- 15 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Startermolekül ein zahlenmittleres Molekulargewicht von ≥ 100 g/mol bis ≤ 3000 g/mol aufweist.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei eine oligomere Starterverbindung eingesetzt wird.
- 20 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Startermolekül ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyetheresterpolyole, Polycarbonatpolyole und/oder Polyacrylatpolyole.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Isocyanat ein aliphatisches oder aromatisches Di- oder Polyisocyanat ist.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Formaldehyd als
25 gasförmiges Formaldehyd in das Reaktionsgefäß eingetragen wird.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polymerisation weiterhin in Gegenwart eines Co-Monomers erfolgt.
10. NCO-modifizierte Polyoxymethylen-Block-Copolymere, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

11. NCO-modifizierte Polyoxymethylen-Block-Copolymere gemäß Anspruch 10 mit einem zahlenmittleres Molekulargewicht von ≤ 15000 g/mol.
12. NCO-modifizierte Polyoxymethylen-Block-Copolymere gemäß Anspruch 10 oder 11 mit einer Viskosität bei 20 °C von ≤ 100000 mPa s.
- 5 13. Verwendung von NCO-modifizierten Polyoxymethylen-Block-Copolymeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12 zur Herstellung von Polyurethan-Polymeren.
14. Verwendung gemäß Anspruch 13, wobei die Polyurethan-Polymere Polyurethan-Weichschaumstoffe sind.
15. Verwendung gemäß Anspruch 13, wobei die Polyurethan-Polymere thermoplastische
10 Polyurethan-Polymere sind.

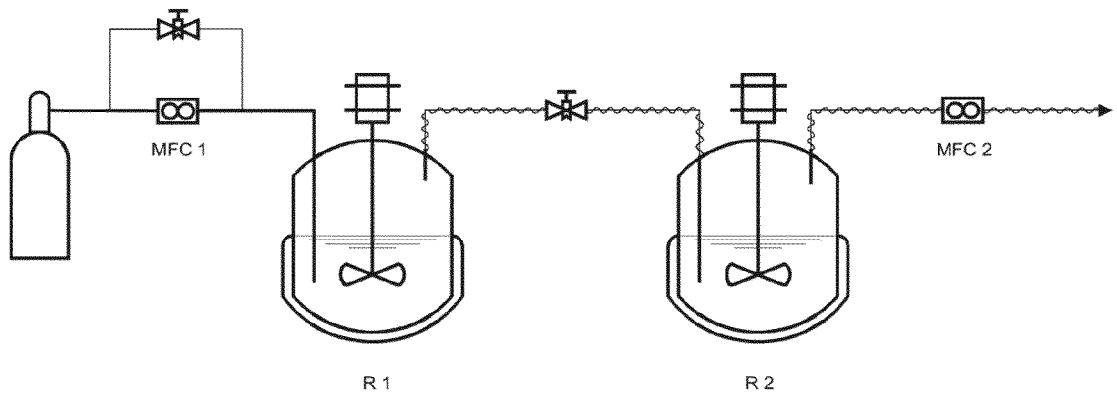


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/076642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/56 C08G18/71 C08G2/28
 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
 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	GB 1 164 997 A (B P CHEMICALS U K LTD [GB]) 24 September 1969 (1969-09-24) cited in the application examples I-V claims 1-25	1-15
X	----- US 4 352 914 A (TOBINAGA TAKESHI) 5 October 1982 (1982-10-05) cited in the application examples D1-D5 claims 1-11	1-5,7, 10-13
A	----- US 4 535 127 A (MATSUZAKI KAZUHIKO [JP] ET AL) 13 August 1985 (1985-08-13) claims 1-18 examples 1-5 ----- -/--	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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 January 2014	Date of mailing of the international search report 22/01/2014
--	--

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 Pouilley, Delphine
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/076642

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 807 589 A (DU PONT) 21 January 1959 (1959-01-21) cited in the application claims 1-9 examples I-VII -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/076642

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1164997	A	24-09-1969	NONE	

US 4352914	A	05-10-1982	CA 1176785 A1	23-10-1984
			DE 3139484 A1	13-05-1982
			FR 2491363 A1	09-04-1982
			GB 2088886 A	16-06-1982
			US 4352914 A	05-10-1982

US 4535127	A	13-08-1985	DE 3410242 A1	27-09-1984
			NL 8400897 A	16-10-1984
			US 4535127 A	13-08-1985

GB 807589	A	21-01-1959	DE 1139974 B	22-11-1962
			FR 1167847 A	01-12-1958
			GB 807589 A	21-01-1959
			NL 109080 C	15-01-2014
			NL 216498 A	15-01-2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076642

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/56 C08G18/71 C08G2/28 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 164 997 A (B P CHEMICALS U K LTD [GB]) 24. September 1969 (1969-09-24) in der Anmeldung erwähnt Beispiele I-V Ansprüche 1-25	1-15
X	----- US 4 352 914 A (TOBINAGA TAKESHI) 5. Oktober 1982 (1982-10-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele D1-D5 Ansprüche 1-11	1-5,7, 10-13
A	----- US 4 535 127 A (MATSUZAKI KAZUHIKO [JP] ET AL) 13. August 1985 (1985-08-13) Ansprüche 1-18 Beispiele 1-5 -----	1-15
----- / --		
<input checked="" type="checkbox"/> Weiters 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. Januar 2014		22/01/2014
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 Pouilley, Delphine

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076642

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 807 589 A (DU PONT) 21. Januar 1959 (1959-01-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-9 Beispiele I-VII -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1164997	A	24-09-1969	KEINE	

US 4352914	A	05-10-1982	CA 1176785 A1	23-10-1984
			DE 3139484 A1	13-05-1982
			FR 2491363 A1	09-04-1982
			GB 2088886 A	16-06-1982
			US 4352914 A	05-10-1982

US 4535127	A	13-08-1985	DE 3410242 A1	27-09-1984
			NL 8400897 A	16-10-1984
			US 4535127 A	13-08-1985

GB 807589	A	21-01-1959	DE 1139974 B	22-11-1962
			FR 1167847 A	01-12-1958
			GB 807589 A	21-01-1959
			NL 109080 C	15-01-2014
			NL 216498 A	15-01-2014
