

(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
10. Dezember 2015 (10.12.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/185659 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/062442

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2015 (03.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

14171485.7 6. Juni 2014 (06.06.2014) EP
14179900.7 5. August 2014 (05.08.2014) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: **SANDERS, Josef**; Kuhlmannweg 15, 51375
Leverkusen (DE). **HECKING, Andreas**; Haus-Gravener-
Str. 109, 40764 Langenfeld (DE). **WOUDENBERG,**
Gerrit; Am Scherfenbrand 188, 51375 Leverkusen (DE).
BUCHHOLZ, Sigurd; Büdigerweg 11, 50767 Köln (DE).
HAHN, Christian Joachim; Gezelinallee 53, 51375
Leverkusen (DE). **TRACHT, Ursula**; Wiembachallee 16,
51379 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; c/o Covestro AG, Alfred-Nobel-Str.
10, 40789 Monheim am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF STABLE PREPOLYMERS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON STABILEN PREPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of stable prepolymers based on high-melting diisocyanates, in particular 1,5-naphthalindiisocyanate, and to the use thereof for producing polyurethane elastomers, in particular casting elastomers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von stabilen Prepolymeren auf Basis von hochschmelzenden Diisocyanaten, insbesondere von 1,5-Naphthalindiisocyanat, und ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren, insbesondere Gießelastomeren.



WO 2015/185659 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von stabilen Prepolymeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von stabilen Prepolymeren auf Basis von hochschmelzenden Diisocyanaten, insbesondere von 1,5-Naphthalindiisocyanat, und ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren, insbesondere Gießelastomeren.

Polyurethan-Gießelastomere werden in großem Umfang in der Technik eingesetzt. Sie werden zumeist zur Herstellung von zelligen oder massiven Formteilen verwendet. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Isocyanatkomponente mit einer Komponente, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Wasserstoffatome enthält. Bei der letztgenannten Komponente handelt es sich zumeist um multifunktionelle Alkohole, Amine und/oder Wasser.

Für die Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren bieten sich grundsätzlich zwei verfahrenstechnische Möglichkeiten, die sich durch die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner unterscheiden. Beim sogenannten One-Shot-Verfahren werden die Komponenten nach gravimetrischer oder volumetrischer Dosierung alle gleichzeitig gemischt und unter Formgebung zur Reaktion gebracht. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass insbesondere bei Verwendung hochschmelzender Isocyanate nur minderwertige Elastomere erhalten werden, da sogenannte Intermediates aus kurzkettigem Polyol (Kettenverlängerer) und Isocyanat teilweise aus der Reaktionsschmelze ausfallen, somit einer weiteren Umsetzung entzogen sind und den geordneten weiteren Molgewichtsaufbau verhindern. Ein weiterer Nachteil des One-Shot-Verfahrens ist die schnell freiwerdende hohe Reaktionswärme, die häufig nur unzureichend abgeführt werden kann. Die hierdurch resultierenden hohen Reaktionstemperaturen begünstigen Nebenreaktionen wie Isocyanuratbildung oder Carbodiimidisierung, wodurch die Elastormereigenschaften weiter beeinträchtigt werden.

Zur Herstellung von Gießelastomeren hat sich daher in der Technik das Prepolymer-Verfahren durchgesetzt, bei dem zunächst eine langkettige Diolkomponente mit überschüssigem Diisocyanat zu einem flüssigen NCO-Prepolymer umgesetzt wird, das dann nachfolgend mit einem kurzkettigen Diol wie z.B. 1,4-Butandiol oder Aminen wie Methylen-bis(*o*-chloro-anilin) (MOCA) oder Diethyl-toluoldiamin (DETDA) und/oder Wasser umgesetzt wird. Dies hat den Vorteil, dass ein Teil der Reaktionswärme schon vorab bei der Prepolymerisierung problemlos abgeführt werden kann und somit die Exothermie beim eigentlichen Polymeraufbau kleiner ausfällt. Dies begünstigt einen regelmäßigen Molgewichtsaufbau und ermöglicht längere Gießzeiten, was die blasenfreie Befüllung auch von komplexen Formen sehr erleichtert.

Als langkettige Diolkomponente werden Polyether, Polycarbonate und bevorzugt Polyester, besonders bevorzugt Poly- ϵ -caprolacton eingesetzt. Als Isocyanatkomponente werden Toluylendiisocyanat (TDI) und Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) als reines Isomer oder als Isomeregemisch eingesetzt. Besonders hochwertige Gießelastomere werden mit hochschmelzenden Diisocyanaten wie *p*-Phenylendiisocyanat (PPDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) und insbesondere 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI) erhalten. NDI-Gießelastomere auf Basis von Polyestern, bevorzugt Poly- ϵ -caprolactonen und Kettenverlängern werden z.B. unter dem Handelsnamen VULKOLLAN® von der Firma Bayer MaterialScience vermarktet.

Auch derartige NDI-Elastomere werden über das Prepolymer-Verfahren hergestellt. Da die Prepolymere jedoch bei der Umsetzung mit den Kettenverlängerern homogen flüssig

sein müssen, ist dies hier nicht unproblematisch, da die üblichen NDI-Prepolymere mit geeigneten NCO-Gehalten immer noch mehrere Prozent freies NDI-Monomer enthalten, das wegen seines hohen Schmelzpunkts von 127°C bereits bei Temperaturen von deutlich oberhalb 100°C sehr schnell kristallisiert. Da andererseits eine längere Lagerung der NDI-Prepolymeren bei Temperaturen oberhalb 80°C schon nach kurzer Zeit aufgrund von Molgewichtsaufbau durch Allophanatbildung zu einem prohibitiv hohen Viskositätsanstieg führt, müssen die NDI-Prepolymere üblicherweise immer sehr schnell verarbeitet werden.

In EP-A-1 918 315 wird ein Verfahren zur Herstellung NCO-Prepolymeren auf Basis von hochschmelzenden Diisocyanaten, insbesondere von NDI, beschrieben, nach dem auch bei tiefen Temperaturen stabile, d. h. homogen flüssige Prepolymere mit NCO-Gehalten von 2,5 bis 6,0% und Monomer-Gehalten von 1,0 bis 5,0% erhalten werden können, in dem Polyole wie Polyester-, Poly- ϵ -caprolacton-, Polycarbonat- und Polyether-Diole mit Molgewichten von 1.000 bis 3.000 g/mol und Viskositäten von < 700 mPas/75°C ggf. in Gegenwart von Additiven bei Temperaturen von 80-240°C mit dem Diisocyanat zur Reaktion gebracht werden. Dabei ist es wesentlich, dass die Reaktionsmischung unmittelbar nach Reaktionsende schnell abgekühlt wird. NDI wird im Folgenden auch stellvertretend als Synonym für andere hochschmelzende Diisocyanate wie PPDI und TODI verwendet.

NCO-Prepolymere auf Basis von TDI und MDI und Polyolen werden üblicherweise hergestellt, indem man das gesamte flüssige ggf. geschmolzene Isocyanat vorlegt und das Polyol temperaturkontrolliert zudosiert. Dies gewährleistet, dass während des gesamten Reaktionsverlaufs ein Überschuss an NCO-Gruppen vorliegt, wodurch eine Vorverlängerung des Polyols mit entsprechendem Molgewichts- und Viskositätsaufbau weitgehend vermieden wird. Dieses Verfahren kann jedoch bei Prepolymeren auf Basis hochschmelzender Diisocyanate nicht angewendet werden. Zum Beispiel müsste die Reaktion bei Einsatz von NDI-Prepolymeren oberhalb des Schmelzpunkts von NDI, d. h. oberhalb von 127°C, stattfinden, wo aber bereits Nebenreaktionen in beträchtlichem Ausmaß ablaufen, die zu Molgewichts-, Viskositäts- und Funktionalitäts-Aufbau führen.

In EP-A-1 918 315 wird daher ein Batch-Verfahren zur Herstellung von NDI-Prepolymeren beschrieben, bei dem das Polyol bei 120 bis 135°C vorgelegt und das NDI in fester Form in einer Portion zugegeben wird. Das NDI geht dabei anteilig in Lösung bzw. schmilzt und reagiert mit dem Diol.

Neben der verfahrenstechnisch und arbeitshygienisch aufwändigen Dosierung von festem NDI hat das beschriebene Verfahren noch weitere gravierende Nachteile. Da anfangs in der flüssigen Phase ein Überschuss an OH-Gruppen vorliegt, am Ende jedoch nur noch NCO-Gruppen vorhanden sind, verläuft die Reaktion durch den sogenannten Äquivalenzpunkt, bei dem gleichviele OH- und Isocyanat-Gruppen vorliegen. Dieser ungünstige Zustand muss sehr schnell durchschritten werden, da es sonst zu einem unkontrollierten Molgewichts- und Viskositätsaufbau kommt. Dies erfordert eine anspruchsvolle Temperaturführung. Zunächst muss gut geheizt werden, um die Energie für das schnelle Schmelzen des NDI einzubringen, kurz darauf muss jedoch wieder gekühlt werden, damit die Temperatur durch die Reaktionswärme nicht deutlich über 127°C ansteigt. Da schon bei dieser Temperatur die beschriebenen Nebenreaktionen bereits in beträchtlichem Maß ablaufen, muss die Reaktionsmischung unmittelbar nach Reaktionsende, d. h. kurz nach Erreichen des Klarpunkts, schnell abgekühlt werden.

Aufgrund der zunehmenden Trägheit bezüglich Temperaturänderungen wird die Reaktionsführung mit zunehmender Ansatzgröße schwieriger, was auch in EP-A-1 918 315 eingeräumt wird. Die Reaktion ist demnach nur sehr begrenzt skalierbar. Oberhalb Ansatzgrößen von ca. 500 kg wird es sehr schwierig, die beschriebenen Nebenreaktionen zu vermeiden. Ein weiterer Nachteil dieses inversen Prepolymer-Verfahrens ist der Funktionalitätswechsel von OH nach NCO mit jedem neuen Batch. Nach dem Entleeren ist der Reaktor mit NCO-funktionellem Prepolymer benetzt. Wird der Reaktor nicht vor dem Vorlegen des Polyols für den nächsten Ansatz gereinigt, z. B. durch Spülen mit Lösungsmitteln, bildet sich eine Urethanschicht auf den Innenwänden des Reaktors. Diese Schicht wird mit zunehmender Ansatzzahl immer dicker und erschwert den Wärmetransport, so dass schon bald eine exakte Temperaturführung, die für dieses Verfahren kritisch ist, unmöglich ist. Der Reaktor muss dann einer aufwändigen Reinigung unterzogen werden.

In EP-A-1 918 315 wird daher auch ein Konti-Verfahren zur Herstellung von NCO-Prepolymeren auf Basis von hochschmelzenden Diisocyanaten, insbesondere von NDI, beansprucht. Offenbart wird ein Verfahren unter Verwendung von Reaktions-Extrudern, bei dem eine Mischung aus den bereits für das Batchverfahren beschriebenen Polyolen und festem aromatischen Diisocyanat, insbesondere NDI, in einer der ersten Zonen des Extruders auf mindestens 180 bis 240°C erhitzt wird und in nachfolgenden Zonen des Extruders unter Entgasen durch Anlegen von leichtem Vakuum schnell auf Temperaturen < 100°C abgekühlt wird. Die hierzu verwendeten Polyole werden vor Einsatz auf höhere Temperaturen erhitzt. Polyester werden hierzu bei 100 bis 140°C, Polyether bei 80 bis 120°C gelagert. Andere Konti-Reaktoren werden nicht genannt.

Auch dieses Konti-Verfahren hat Nachteile. Wie beim offenbarten Bach-Verfahren ist auch hier die Dosierung von festem NDI verfahrenstechnisch und arbeitshygienisch aufwändig. Bei Temperaturen oberhalb von 180°C ist zu befürchten, dass die oben beschriebenen qualitätskritischen Nebenreaktionen bereits in spürbarem Ausmaß ablaufen. Nachteilig sind auch die sehr hohen Anschaffungs- und Wartungskosten von Extrudern sowie ihr hoher Reinigungsaufwand, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigt wird.

Es besteht daher weiterhin ein großer Bedarf an einem einfachen und kostengünstigen Verfahren zur Herstellung von NDI-Prepolymeren, das die beschriebenen Nachteile der Verfahren des Standes der Technik vermeidet.

Überraschend wurde nun gefunden, dass man NCO-Prepolymere auf Basis von hochschmelzenden Diisocyanaten, insbesondere von NDI, einfach und kostengünstig in guter Qualität herstellen kann, in dem man flüssige Polyole mit geschmolzenen Diisocyanaten in einem Rohrreaktor zur Reaktion bringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von NCO-Prepolymeren auf Basis von Diisocyanaten mit einem Schmelzpunkt > 70°C, wobei die Prepolymere NCO-Gehalte von 2,5 bis 6,0 Gewichts-% und Viskositäten von 800 bis 5.000 mPas/100°C aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) ein flüssiges Diisocyanat mit einem Schmelzpunkt $> 70^{\circ}\text{C}$ oder Mischungen solcher Diisocyanate

mit

- 5 b) einem oder mehreren Polyolen mit mittleren Molgewichten von 1.000 bis 3.000 g/mol, Viskositäten von < 700 mPas/ 75°C und einer Funktionalität von 1,95 bis 2,15, aus der Gruppe bestehend aus Polyether, Polycarbonat und Polyester,

ggf. in Gegenwart von

- c) Additiven wie Katalysatoren, Emulgatoren und bevorzugt Stabilisatoren

10 bei Temperaturen von 80 bis 175°C , ggf. nach vorheriger Vermischung in einem Mischorgan, kontinuierlich in einem Rohrreaktor zur Reaktion gebracht wird, wobei das Diisocyanat bereits vor dem Kontakt mit dem Polyol/den Polyolen in flüssiger Form vorliegt,

15 und wobei die maximale Reaktionstemperatur nicht höher als 60 K, oberhalb der Schmelztemperatur des Diisocyanats liegt und das Reaktionsgemisch anschließend in einem Zeitrahmen von bis zu 10 min auf $< 100^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Prepolymere.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Prepolymere zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren, bevorzugt Gießelastomeren, nach bekannten Verfahren, z.B. durch Umsetzung mit Kettenverlängerern.

Die vorstehend für das Polyol bzw. die Polyole b) genannte Funktionalität von 1,95 bis 2,15 ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung als mittlere Funktionalität des zum Einsatz kommenden Polyols oder der zum Einsatz kommenden Polyole zu verstehen.

25 In dem erfindungsgemäßen Verfahren können als hochschmelzende Diisocyanate, d.h. als Diisocyanate mit einem Schmelzpunkt $> 70^{\circ}\text{C}$, zum Beispiel *p*-Phenylendiisocyanat (PPDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI), 1,5-Naphtalindiisocyanat (NDI) oder Mischungen dieser Diisocyanate eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung von 1,5-Naphtalindiisocyanat (NDI).

30 In das erfindungsgemäße Verfahren können Polyole mit 2 oder mehr OH Gruppen eingesetzt werden. Bevorzugt sind Diole.

Zur Gruppe der einzusetzenden Polyole gehören Polyether, Polycarbonate und Polyester, wobei Polyester bevorzugt zu verwenden sind.

35 Geeignete Polyether sind auf Hydroxylverbindungen gestartete Polyoxyalkylenoxide, z.B. Polypropylenoxide. Bevorzugt sind lineare Polyoxytetramethylenglykole, die durch ringöffnende Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden.

Geeignete Polycarbonate sind lineare Carbonate mit Hydroxyl-Endgruppen, die im statistischen Mittel mindestens 3 Carbonatgruppen enthalten. Sie werden z.B. hergestellt durch Kondensation von Diolen mit Phosgen, Dimethylcarbonat oder Diphenylcarbonat.

40 Geeignete Polyester sind Hydroxy-funktionelle Kondensationsprodukte aus Dicarbonsäuren, bevorzugt Adipinsäure oder Bernsteinsäure, und überschüssigen multifunktionellen Alkoholen, bevorzugt Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol und

1,6-Butandiol. Bevorzugt sind Poly- ϵ -caprolactone. Diese werden durch ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton unter Verwendung von difunktionellen Startermolekülen, bevorzugt aliphatischen Diolen, und/oder Wasser hergestellt.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Polyester, bevorzugt Poly- ϵ -caprolactone in b) eingesetzt. Hierbei werden als ein oder mehrere Polyole b) Polyester, bevorzugt Poly- ϵ -caprolactone, eingesetzt.

10 Geeignete Additive sind Katalysatoren, Emulgatoren, UV- und Hydrolyseschutzmittel sowie bevorzugt Stabilisatoren, die üblicherweise in der Polyurethanchemie verwendet werden. Eine Übersicht findet sich z.B. in "Kunststoff Handbuch Bd. 7, Hrsg. G. Örtel, 1983, Carl Hanser Verlag, München, Wien".

Beispiele für Katalysatoren sind Trialkylamine, Diazabicyclooctan, Dibutylzinndilaurat, *N*-Alkylmorpholine, Blei-, Zink-, Calcium- und Magnesium-octoat sowie die entsprechenden Naphthenate, *p*-Nitrophenolate usw.

15 Beispiele für geeignete UV- und Hydrolyseschutzmittel sind 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol und Carbodiimide.

20 Beispiele für geeignete Stabilisatoren sind Brønsted- und Lewis-Säuren, wie etwa Salzsäure, Benzoylchlorid, Dibutylphosphat, Adipinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Traubensäure, Zitronensäure usw., weiterhin Alkyl- und Arylsulfonsäuren wie *p*-Toluolsulfonsäure und bevorzugt Dodecylbenzolsulfonsäure. Die Stabilisatoren werden im Allgemeinen in einer Menge von 5 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 20 bis 1000 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt 50 bis 500 Gew.-ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Polyols zugesetzt.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zur Herstellung von NCO-Prepolymeren auf Basis von Diisocyanaten mit einem Schmelzpunkt $> 70^{\circ}\text{C}$, wobei die Prepolymere NCO-Gehalte von 2,5 bis 6,0 Gewichts-% und Viskositäten von 800 bis 5.000 mPas/100°C aufweisen,

a) ein flüssiges Diisocyanat mit einem Schmelzpunkt $> 70^{\circ}\text{C}$ oder Mischungen solcher Diisocyanate

mit

30 b) einem oder mehreren Polyolen mit mittleren Molgewichten von 1.000 bis 3.000 g/mol, Viskositäten von < 700 mPas/75°C und einer Funktionalität von 1,95 bis 2,15, aus der Gruppe bestehend aus Polyether, Polycarbonat und Polyester,

in Gegenwart von

c1) Stabilisatoren

35 sowie ggf. in Gegenwart von

c2) Additiven wie Katalysatoren oder Emulgatoren

40 bei Temperaturen von 80 bis 175°C, ggf. nach vorheriger Vermischung in einem Mischorgan, kontinuierlich in einem Rohrreaktor zur Reaktion gebracht, wobei das Diisocyanat bereits vor dem Kontakt mit dem Polyol/den Polyolen in flüssiger Form vorliegt,

und wobei die maximale Reaktionstemperatur nicht höher als 60 K, bevorzugt nicht höher als 30 K, oberhalb der Schmelztemperatur des Diisocyanats liegt und das Reaktionsgemisch anschließend in einem Zeitrahmen von bis zu 10 min auf < 100°C abgekühlt wird.

5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden getrennte Ströme der Ausgangskomponenten Isocyanat und Polyol in flüssiger Form in einen Rohrreaktor dosiert. Dabei wird das Verhältnis der Mengenströme so bemessen, dass die Isocyanat-Komponente in einem solchen Überschuss vorliegt, dass der berechnete (theoretische)
10 NCO-Gehalt im Bereich von 2,5 bis 6,0%, bevorzugt 3,0 bis 5,0% liegt. Die Temperatur des Isocyanat-Stroms liegt dabei oberhalb des Schmelzpunkts des Isocyanats während die Temperatur des Polyolstroms so hoch gewählt wird, dass die resultierende Mischungstemperatur ausreichend hoch ist, um eine Kristallisation des Isocyanats zu verhindern.

15 Die ggf. mitzuverwendenden Hilfsstoffe können, entweder gelöst in einem oder beiden der Eduktströme, oder als separater Strom, gelöst in einer der beiden Ausgangskomponenten, dosiert werden. Bevorzugt ist die Mitverwendung von Dodecylbenzolsulfonsäure, die entweder gelöst in der Isocyanat- oder bevorzugt gelöst in der Polyol-Komponente zudosiert wird.

20 In Abhängigkeit vom Mischvermögen des Rohrreaktors kann es vorteilhaft sein, die Eduktströme vor Eintritt in den Reaktor in einem geeigneten Mischorgan zu mischen. Geeignet sind dynamische Mischaggregate wie z.B. Stachelmischer, oder bevorzugt statische Mischaggregate, wie z.B. Glattstrahldüsen oder besonders bevorzugt Statikmischer.

25 Geeignete Rohrreaktoren sind temperierbare, d. h. geregelt heiz- bzw. kühlbare rohrförmige Reaktoren, die zur guten Vermischung der Eduktströme und besseren Wärmeabfuhr Einbauten enthalten können. Bevorzugt sind Rohrreaktoren vom Mischer-Wärmetauscher-Typ, die zusätzlich zu den Mischelementen im Strömungsrohr ein mit Temperiermedium durchströmtes Rohrbündel enthalten. Diese erzeugen bei gegebenem Edukteintrag auch bei laminarem Strömungsprofil eine so gute Vermischung, dass sie
30 über die gesamte Rohrstrecke als quasiturbulent angesehen werden können. Dadurch werden Quervermischung und die Oberflächenerneuerung strömungstechnisch beherrscht und die Rückvermischung wirksam auf ein Minimum reduziert, die zu einer unerwünscht breiten Molgewichtsverteilung führen würde. Besonders bevorzugt sind Reaktoren mit statischen Mischelementen des Typs SMX verknüpft mit Innenrohren,
35 durch die das Temperiermedium fließt.

Die kontinuierliche Umsetzung im Rohrreaktor erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform im Druckbereich ≤ 30 bar, bevorzugt ≤ 10 bar, besonders bevorzugt im Bereich ≤ 4 bar.

40 Der Rohrreaktor wird so temperiert, dass die Temperatur des Reaktionsgemischs im Reaktor bei 80 bis 175°C, jedoch nicht höher als 60 K, bevorzugt 30 K, oberhalb der Schmelztemperatur des Diisocyanats liegt. Dabei kann es vorteilhaft sein, einen Reaktor mit unterschiedlich temperierbaren Zonen oder bevorzugt mehrere unterschiedlich temperierte Reaktoren zu verwenden. Dies erlaubt eine Absenkung der Reaktionstemperatur mit fortschreitender Reaktion auf Temperaturen unterhalb des
45 Schmelzpunkts des Isocyanats, wobei die anfängliche Verweilzeit oberhalb der Schmelztemperatur des Diisocyanats so bemessen wird, dass eine Kristallisation von

noch nicht umgesetzten Diisocyanat verhindert wird. Hierdurch kann das Ausmaß der oben beschriebenen Nebenreaktionen auf ein Mindestmaß reduziert werden. Im Fall von NDI ist es z.B. bevorzugt, die anfängliche Reaktionstemperatur von 130 bis 150°C nach einer Verweilzeit von 3 bis 15 min, bevorzugt 5 bis 10 min auf 100 bis 120°C abzusenken.

5 Die Reaktionszeit, d. h. die Verweilzeit im Reaktor bzw. die Gesamtverweilzeit in den Reaktoren ist so zu wählen, dass die OH-Gruppen weitestgehend umgesetzt werden, d.h. ein Umsetzungsgrad von mindestens 99%, bevorzugt 99,5% erreicht wird, bzw. der NCO-Gehalt des NCO-Prepolymeren in einem Bereich von $\pm 0,3\%$ des berechneten theoretischen NCO-Gehalt des Prepolymeren liegt. Anschließend wird das
10 Reaktionsgemisch in einem Zeitrahmen von bis zu 10 min, bevorzugt von 2 bis 5 min auf Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$, bevorzugt $< 80^\circ\text{C}$, abgekühlt. Geeignete Apparate für den Abkühlschritt sind z.B. Wärmetauscher oder bevorzugt temperierbare statische Mischer. Bevorzugt erfolgt die Abkühlung kontinuierlich.

15 Der Reaktionsverlauf wird vorteilhaft durch verschiedene Messeinrichtungen verfolgt. Dazu geeignet sind insbesondere Einrichtungen zur Messung der Temperatur, der Viskosität, des Brechungsindex und/oder der Wärmeleitfähigkeit in strömenden Medien und/oder zur Messung von Infrarot- und/oder Nahinfrarotspektren.

20 Zur Herstellung von Gießelastomeren werden die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten NCO-Prepolymere bei höheren Temperaturen mit einem oder mehreren Kettenverlängerern umgesetzt. Die Herstellung von Gießelastomeren ist dem Fachmann wohlbekannt und ist zum Beispiel ausführlich beschrieben in "Kunststoff Handbuch Bd. 7, Hrsg. G. Örtel, 1983, Carl Hanser Verlag, München, Wien". Dort finden sich auch Beispiele für geeignete Kettenverlängerer. Bevorzugt sind lineare α,ω -Diole mit
25 2 bis 12 C-Atomen wie 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol, aromatische Diamine wie z.B. Methylen-bis(*o*-chloro-anilin) (MOCA) oder Diethyl-toluoldiamin (DETDA) und/oder Wasser. Zur Herstellung der Gießelastomere können auch die oben schon genannten Additive wie Katalysatoren, Emulgatoren und Stabilisatoren zum Einsatz kommen.

30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten NCO-Prepolymere weisen NCO-Gehalte von 2,5 bis 6,0 Gewichts-%, bevorzugt 3,0 bis 5,0 Gewichts-%, und Viskositäten von 800 bis 5.000 mPas/100°C, bevorzugt 1.000 bis 2.500 mPas/100°C auf und können vorteilhaft zur Herstellung von massiven wie auch zelligen Elastomeren verwendet werden.

Beispiele

Die nachfolgenden Vergleichsbeispiele und Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

5 Alle Mengenangaben beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf die Masse. Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Herstellung und Eigenschaften von NCO-Prepolymeren

Analysen-Methoden

10 Die Ermittlung des NCO-Gehaltes der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Prepolymere erfolgte durch Titration gemäß DIN EN ISO 11 909.

15 Die dynamischen Viskositäten wurden bei der jeweiligen Temperatur mit dem Viskosimeter VT 550 der Fa. Haake bestimmt. Durch Messungen bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten wurde sichergestellt, dass das Fließverhalten der beschriebenen erfindungsgemäßen NCO-Prepolymere dem idealer Newtonscher Flüssigkeiten entspricht. Die Angabe der Schergeschwindigkeit kann deshalb entfallen.

Rohstoffe

Terethane™ 2000: Polytetramethylenetherglykol der Fa. Invista mit einem Molekulargewicht von 2000 Da und einer OH-Funktionalität von 2.

20 Desmophen™ 2001 KS: Ethylenglykol-1,4-Butandiol-Adipat der Fa. Bayer MaterialScience mit einem Molekulargewicht von 2000 Da und einer OH-Funktionalität von 2.

CAPA™ 2161A: Poly-ε-caprolacton der Fa. Perstorp mit einem Molekulargewicht von 1600 Da und einer OH-Funktionalität von 2.

Desmodur™ 15: 1,5-Naphthalindiisocyanat der Fa. Bayer MaterialScience.

25 Desmodur™ 15S37: Prepolymer der Fa. Bayer MaterialScience auf Basis von CAPA™ 2161A und Desmodur™ 15, hergestellt in einem Batch-Prozess wie in EP-A-1 918 315 beschrieben.

Dodecylbenzolsulfonsäure: Fa. Aldrich.

1,2,4-Trichlorbenzol: Fa. Aldrich.

30 Anlagenbeschreibung

35 Zur Herstellung der NCO-Prepolymeren wird eine Miniplant verwendet (vgl. Abb. 1), die aus beheizten Edukt-Vorlagen für Isocyanat (Strom 1) und Polyol (Strom 2), zwei Pumpen für die Edukte, einem Mischer, einem oder zwei Rohrreaktoren vom Mischer-Wärmetauscher-Typ, einem Produktkühler und einer Produktvorlage besteht. Die Isocyanatvorlage wird auf 150°C temperiert, die Polyol-Vorlage auf 80°C, wobei die Polyol-Vorlage 250 Gew.-ppm (bezogen auf die eingesetzte Menge des Polyols) Dodecylbenzolsulfonsäure enthält. Die Isocyanat-Leitung zur Förderpumpe und von da aus zum Mischer wird auf 150°C beheizt, während die analogen Polyol-Leitungen und der

Mischer auf 130°C temperiert werden. Zur Vorvermischung wird ein Mikro-kaskadenmischer der Fa. Ehrfeld Mikrotechnik BTS (Wendelsheim, Deutschland) verwendet. Bei Ein-Reaktor-Fahrweise wird ein Reaktor (DN20) mit einem Volumen von 118 mL verwendet der auf 130°C temperiert wird. Bei Zwei-Reaktor-Fahrweise hat der
5 erste Reaktor (DN20) ein Volumen von 58 mL und wird auf 130°C temperiert, während der zweite Reaktor (DN20) ein Volumen von 118 mL hat und auf 110°C temperiert wird. Als Kühler wird ein Doppelmantelrohr verwendet, das auf 80°C temperiert wird. Sowohl die Edukt-Vorlagen, als auch die Produkt-Vorlage werden mit trockenem Stickstoff überlagert.

10 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Versuche werden alle Anlagenteile sowie die Edukte vortemperiert. Zum Anfahren der Reaktionsanlage wird die gesamte Anlage mit 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) gespült. Die Flussraten werden entsprechend der gewünschten Verweilzeit und des NCO:OH-Verhältnisses eingestellt. Zuerst wird Strom 1 auf den Reaktor gestellt und 2 min
15 später dann Strom 2 zugeschaltet. Das Vorlaufprodukt wird zunächst in den Abfall gefahren. Nach etwa 3 Verweilzeiten ist die Qualität stabil und das Produkt wird in die Produkt-Vorlage gefahren.

Im Regelbetrieb läuft die Anlage bei vorgegebenen Flussraten und definiertem Temperaturprofil.

20 Zum Abfahren der Anlage wird zunächst Strom 2 unter Beibehaltung der Flussrate auf TCB und 2 min später auch Strom 1 auf TCB umgestellt. Die Anlage wird noch eine weitere Zeit mit Lösungsmittel gespült.

Die Reaktionsparameter und Eigenschaften der so hergestellten Prepolymere sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit Desmodur™ 15 S37 ist ein kommerzielles Prepolymer
25 aus Batch-Herstellung zum Vergleich angegeben.

Tabelle 1: Versuchsbedingungen und Eigenschaften der Prepolymere.

Prepolymer	NCO: OH	VWZ [min]	Reaktor- konfig.	Polyol	Soll NCO [%]	Ist NCO [%]	Viskosität bei 100 °C [mPas]
1	1,80	20	1	Capa™ 2161A	3,40		
2	1,94	20	2	Capa™ 2161A	3,93	4,54	1.220
3	1,80	20	2	Capa™ 2161A	3,40	4,15	1.375
4	1,94	25	2	Capa™ 2161A	3,93	4,61	1.325
5	1,80	25	2	Capa™ 2161A	3,40	4,16	1.535
6	1,94	20	2	Terethane™ 2000	3,28	3,80	1.900
7	1,94	25	2	Desmophen™ 2001 KS	3,28	3,78	2.740
8	1,70	15	2	Capa™ 2161A	3,01	3,48	2.300
9	1,70	20	2	Capa™ 2161A	3,01	3,42	2.350
Desmodur™ 15 S37	1,94		Batch	Capa™ 2161A	3,93	3,90 ±0,3	2.000

Mittels der Pumpen werden die Edukte zunächst in einen Mischer geleitet, dort vorgemischt und anschließend in einem bzw. zwei aufeinanderfolgende Reaktoren zum Prepolymer umgesetzt. Anschließend wird das Prepolymer in einem nachfolgenden Kühler auf < 80°C abgekühlt und danach gesammelt.

Herstellung der Gießelastomere

600 g der aufgeführten Prepolymere werden durch 15 minütiges Rühren im Vakuum bei ca. 20 mbar und 90°C entgast und bei dieser Temperatur mit 21,6 g 1,4-Butandiol versetzt. Anschließend wird die Mischung in einem Speedmixer 30 s bei 1800 U/min. homogenisiert und in eine auf 110°C vorgeheizte Klappform mit 12 mm Schichtdicke gegossen. Auf einer Tischplatte bei 110°C werden die Gieß- und Verfestigungszeiten ermittelt. Die befüllten Formen werden zunächst 24 h bei 110°C getempert. Nach der Entformung werden die Prüfkörper noch 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert und anschließend charakterisiert.

Prüfbedingungen

Härteprüfung Shore A nach DIN ISO 7619-1

Prüfklima: 23°C, 52% r.F. Messdauer: 3 sek. Probenhöhe 6 mm, Probengröße 45 mm Durchmesser Prüfgerät: TM000653

Zugfestigkeit/Reißdehnung = Zugversuch nach DIN 53504 / ISO 37

Prüfklima: 23°C, 52% r.F. Kraftaufnehmer: TM000536, Wegaufnehmer: TM000669, Prüfgeschwindigkeit: 500 mm/min. Probenbreite: 6 mm, Probekörper: Schulterstab S1, Prüfmaschine: TM000644, Vorkraft: 1 N

Weiterreißfestigkeit nach DIN ISO 34-1

Prüfklima: 23°C, 52% r.F. Kraftaufnehmer: TM000536, Wegaufnehmer: TM000644, Prüfkörper: Graves, Prüfungsgeschwindigkeit: 500 mm/min.

Abrieb nach DIN ISO 4649-A

Prüfklima: 23°C, 52% r.F. Prüfmaschine: TM000671

5 Druckverformungsrest (DVR) nach DIN ISO 815-1 (Elastomere) Durchführungsvorschrift TM900004,

Probenkörper: Typ B 13 mm Querschnitt, Raumtemperatur: 23°C, Konditionierung > 3 h, Erholungsphase 30 min. Dickenmesstaster: obere Messfläche 4,0mm, Prüfanlage: TM900004

10 Die Eigenschaften der so aus den Prepolymeren hergestellten Elastomere sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Mit Desmodur™ 15 S37 ist ein kommerzielles Prepolymer aus Batch-Herstellung zum Vergleich angegeben.

Tabelle 2: Eigenschaften der aus den Prepolymeren gegossenen Elastomere.

Prepolymer	Gießzeit [sec]	Verfestigung [min]	Shore (4 Wo / RT) [A]	Zugfestigkeit (Bruch) [N/mm ²]	Reißdehnung [%]	Weiterreißfestigkeit [kN/m]	Abrieb [mg]	DVR (70 h / 23°C) [%]
1	190	14	93	44,32	481	42	50	16,2
2	225	19	95	42,29	465	76	45	11,8
3	240	16	95	48,18	553	77	44	16,4
4	245	15	94	45,15	470	82	45	12,4
5	245	20	94	42,29	492	43	46	11,1
6	200	13	93	17,79	419	30	38	18,8
7	90-270	19	90	41,91	643	46	50	10,1
8	300	16		39,88	664	73	53	22,8
9	320	16		44,25	623	68	53	20,3
Desmodur™ 15 S37	256 ± 20	13 ± 2	94 ± 2	43,89 ± 2,00	560 ± 50	64 ± 10	44 ± 5	19,0 ± 3,0
Pt. 1375810	275	14	94	42,98	513	54	49	20,1
Pt. 1373040	240	14	94	44,79	527	57	47	16,4
Pt. 1373070	260	14	94	45,61	579	67	39	18,4

15 Ein Vergleich der mechanischen Daten der Elastomere zeigt, dass die erfindungsgemäßen Prepolymere mindestens gleichwertige, teilweise sogar bessere Elastomere ergeben, als das kommerzielle Prepolymer Desmodur™ 15 S37, das in einem Batch-Prozess hergestellt wird. Beim Prepolymer 4 z.B. ist die Weiterreißfestigkeit mit 82 kN/m gegenüber 64 kN/m beim kommerziellen Produkt, aufgrund des verfahrensbedingt geringeren Gehaltes an höherfunktionellen Allophanaten, um 28% verbessert. Wie die Partiedaten einiger Desmodur™ 15 S37 Partien (Pt. 1375810, 1373040 und 1373070) zeigen, sind deutliche Qualitätsschwankungen beim Batch-Prozess unvermeidlich. Die Qualität

20 sind deutliche Qualitätsschwankungen beim Batch-Prozess unvermeidlich. Die Qualität der nach dem erfindungsgemäßen Konti-Verfahren hergestellten Prepolymere ist dagegen für jede definierte Einstellung wesentlich konstanter. Insbesondere weisen diese

Prepolymere immer geringere Anteile an höherfunktionellen Allophanaten auf als vergleichbare Prepolymere aus Batch-Herstellung bzw. aus Konti-Herstellung in einem Extruder, wie beispielsweise in der EP-A-1 918 315 beschrieben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von NCO-Prepolymeren auf Basis von Diisocyanaten mit einem Schmelzpunkt $> 70^{\circ}\text{C}$, wobei die Prepolymere NCO-Gehalte von 2,5 bis 6,0 Gewichts-% und Viskositäten von 800 bis 5.000 mPas/100°C aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5
- a) ein flüssiges Diisocyanat mit einem Schmelzpunkt $> 70^{\circ}\text{C}$ oder Mischungen solcher Diisocyanate
- mit
- b) einem oder mehreren Polyolen mit mittleren Molgewichten von 1.000 bis 3.000 g/mol, Viskositäten von < 700 mPas/75°C und einer Funktionalität von 1,95 bis 2,15, aus der Gruppe bestehend aus Polyether, Polycarbonat und Polyester,
- 10
- ggf. in Gegenwart von
- c) Additiven wie Katalysatoren, Emulgatoren und bevorzugt Stabilisatoren
- 15
- bei Temperaturen von 80 bis 175°C, ggf. nach vorheriger Vermischung in einem Mischorgan, kontinuierlich in einem Rohrreaktor zur Reaktion gebracht wird, wobei das Diisocyanat bereits vor dem Kontakt mit dem Polyol/den Polyolen in flüssiger Form vorliegt,
- 20
- und wobei die maximale Reaktionstemperatur nicht höher als 60 K oberhalb der Schmelztemperatur des Diisocyanats liegt und das Reaktionsgemisch anschließend in einem Zeitrahmen von bis zu 10 min auf $< 100^{\circ}\text{C}$, abgekühlt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei ein flüssiges Diisocyanat mit einem Schmelzpunkt $> 70^{\circ}\text{C}$ aus der Gruppe bestehend aus *p*-Phenylendiisocyanat (PPDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) und 1,5-Naphtalindiisocyanat (NDI) oder Mischungen dieser Diisocyanate eingesetzt wird/werden.
- 25
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei wobei 1,5-Naphtalindiisocyanat (NDI) als flüssiges Diisocyanat eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Diole in b) eingesetzt werden.
- 30
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als ein oder mehrere Polyole b) Polyester, bevorzugt Poly- ϵ -caprolactone eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die kontinuierliche Umsetzung im Rohrreaktor im Druckbereich ≤ 30 bar, bevorzugt ≤ 10 bar, besonders bevorzugt im Bereich ≤ 4 bar erfolgt.
- 35
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die maximale Reaktionstemperatur nicht höher als 30 K oberhalb der Schmelztemperatur des Diisocyanats liegt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Abkühlung des Reaktionsgemisches kontinuierlich erfolgt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Komponenten vorab vermischt werden und als Mischorgan ein Statikmischer verwendet wird.
10. Prepolymere erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 5 11. Prepolymere gemäß Anspruch 10 mit NCO-Gehalten von 3,0 bis 5,0 Gewichts-%.
12. Prepolymere gemäß Anspruch 10 oder 11 mit Viskositäten von 1.000 bis 2.500 mPas/100°C.
13. Verwendung der Prepolymere gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren, bevorzugt Gießelastomeren.

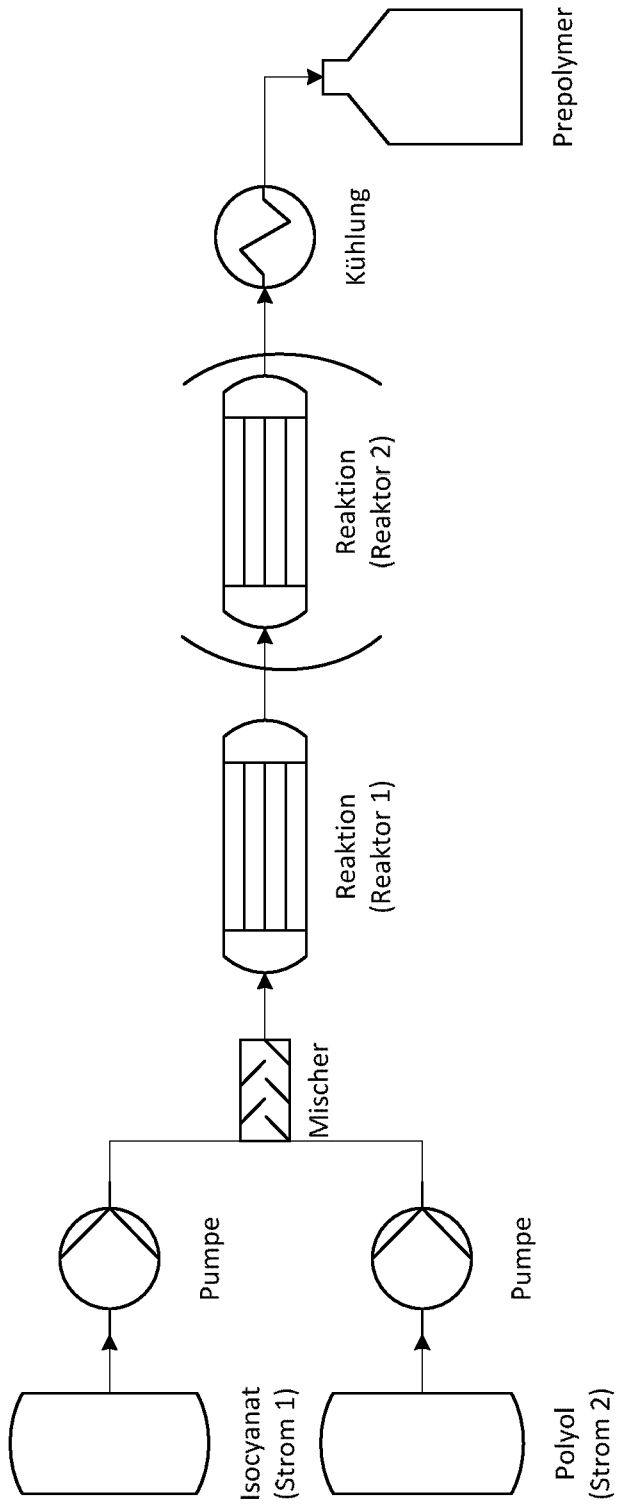


Abb. 1: Vereinfachtes Anlagenschema

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/76 C08G18/48 C08G18/10 C08G18/42 B01J19/24
 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 B01J
 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	EP 1 918 315 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 7 May 2008 (2008-05-07)	10-13
Y	paragraphs [0001], [0003], [0032] - [0034], [0037] - [0041]; claims 1, 4, 6; examples 1, 5	1-9
Y	----- EP 0 571 828 A2 (BAYER AG [DE] BAYER AG [JP]) 1 December 1993 (1993-12-01)	1-9
A	page 1, lines 1-2, 30-46, 57-58 page 2, lines 16-19, 33-36 page 3, lines 21-31; claim 2; example 1	10-13
Y	----- EP 0 900 812 A1 (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE])	1-9
A	10 March 1999 (1999-03-10) paragraphs [0001], [0012] - [0015], [0017], [0024] - [0026]; example 3	10-13
	----- -/--	

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 14 August 2015	Date of mailing of the international search report 25/08/2015
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Eigner, Markus
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062442

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2007 031546 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 4 December 2008 (2008-12-04)	10-13
A	paragraphs [0001], [0018], [0023], [0024], [0028], [0032]; example 2.4 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/062442

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1918315	A1	07-05-2008	AU 2007231693 A1 22-05-2008 BR PI0705908 A2 06-01-2009 CA 2608888 A1 02-05-2008 CN 101265315 A 17-09-2008 EP 1918315 A1 07-05-2008 ES 2399109 T3 25-03-2013 JP 2008115391 A 22-05-2008 KR 20080040583 A 08-05-2008 US 2008108776 A1 08-05-2008 ZA 200709363 A 26-08-2009
EP 0571828	A2	01-12-1993	DE 4217364 A1 02-12-1993 EP 0571828 A2 01-12-1993
EP 0900812	A1	10-03-1999	CA 2246166 A1 03-03-1999 DE 19738498 A1 04-03-1999 EP 0900812 A1 10-03-1999 JP 4162301 B2 08-10-2008 JP H11181043 A 06-07-1999 TW 499443 B 21-08-2002 US 6294637 B1 25-09-2001
DE 102007031546	A1	04-12-2008	AU 2008201958 A1 18-12-2008 BR PI0802216 A2 20-01-2009 CA 2632507 A1 01-12-2008 DE 102007031546 A1 04-12-2008 KR 20080106114 A 04-12-2008 TW 200911863 A 16-03-2009 US 2008300377 A1 04-12-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/062442

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/76 C08G18/48 C08G18/10 C08G18/42 B01J19/24
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G B01J

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	EP 1 918 315 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 7. Mai 2008 (2008-05-07)	10-13
Y	Absätze [0001], [0003], [0032] - [0034], [0037] - [0041]; Ansprüche 1, 4, 6; Beispiele 1, 5	1-9
Y	----- EP 0 571 828 A2 (BAYER AG [DE] BAYER AG [JP]) 1. Dezember 1993 (1993-12-01)	1-9
A	Seite 1, Zeilen 1-2, 30-46, 57-58 Seite 2, Zeilen 16-19, 33-36 Seite 3, Zeilen 21-31; Anspruch 2; Beispiel 1	10-13
Y	----- EP 0 900 812 A1 (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE])	1-9
A	10. März 1999 (1999-03-10) Absätze [0001], [0012] - [0015], [0017], [0024] - [0026]; Beispiel 3	10-13
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. August 2015	25/08/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Eigner, Markus
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2007 031546 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 4. Dezember 2008 (2008-12-04)	10-13
A	Absätze [0001], [0018], [0023], [0024], [0028], [0032]; Beispiel 2.4 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/062442

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1918315	A1	07-05-2008	AU 2007231693 A1 22-05-2008
			BR PI0705908 A2 06-01-2009
			CA 2608888 A1 02-05-2008
			CN 101265315 A 17-09-2008
			EP 1918315 A1 07-05-2008
			ES 2399109 T3 25-03-2013
			JP 2008115391 A 22-05-2008
			KR 20080040583 A 08-05-2008
			US 2008108776 A1 08-05-2008
			ZA 200709363 A 26-08-2009

EP 0571828	A2	01-12-1993	DE 4217364 A1 02-12-1993
			EP 0571828 A2 01-12-1993

EP 0900812	A1	10-03-1999	CA 2246166 A1 03-03-1999
			DE 19738498 A1 04-03-1999
			EP 0900812 A1 10-03-1999
			JP 4162301 B2 08-10-2008
			JP H11181043 A 06-07-1999
			TW 499443 B 21-08-2002
			US 6294637 B1 25-09-2001

DE 102007031546	A1	04-12-2008	AU 2008201958 A1 18-12-2008
			BR PI0802216 A2 20-01-2009
			CA 2632507 A1 01-12-2008
			DE 102007031546 A1 04-12-2008
			KR 20080106114 A 04-12-2008
			TW 200911863 A 16-03-2009
			US 2008300377 A1 04-12-2008
