

(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
9. September 2011 (09.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/107367 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08G 65/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/052556
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
22. Februar 2011 (22.02.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10155207.3 2. März 2010 (02.03.2010) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** ZARBAKSH, Sirus [DE/CN]; 26 Peel Street, Hong Kong, CENTRAL, Hong Kong (CN). SCHÜTTE, Markus [DE/DE]; Kiwittstraße 34 d, 49080 Osnabrück (DE). SEIFERT, Holger [DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Str. 15, 49163 Bohmte (DE). CHILEKAR, Vinit [IN/DE]; Q7, 12a, 68161 Mannheim (DE). ELING, Berend [NL/DE]; Vandsburger Weg 45, 49448 Lemförde (DE). RUDLOFF, Jan [DE/US]; 3142 Asher Road, Ann Arbor, MI, USA, 48104 (US).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2011/107367 A1

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING POLYETHER ALCOHOLS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) **Abstract:** The invention provides processes for preparation of polyether alcohols d) by reaction of a) at least one compound having at least three hydrogen atoms reactive with alkylene oxides and having a molecular weight M_n of not more than 600 g/mol with b) alkylene oxides using c) catalysts, characterised in that the reaction is carried out in the presence of a polyether alcohol d) with a hydroxyl number of 100-800 mg KOH/g and a functionality of 1.5 to 8.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung Verfahren zu Herstellung von Polyetheralkoholen d) durch Umsetzung von a) mindestens einer Verbindung mit mindestens drei mit Alkylenoxiden reaktiven Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht M_n von maximal 600 g/mol mit b) Alkylenoxiden unter Verwendung von c) Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Polyetheralkohols d) mit einer Hydroxylzahl von 100-800 mg KOH/g und einer Funktionalität von 1,5 bis 8 durchgeführt wird.

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Beschreibung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen mit mit Alkylenoxiden reaktiven Wasserstoffatomen.

Die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen, in Folgenden auch als Starterverbindungen bezeichnet, ist seit langem bekannt. Die Anlagerung wird zumeist unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt.

Die zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen eingesetzten Polyetheralkohole haben zumeist eine Funktionalität von 2 bis 8 und eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 250 und 800 mgKOH/g. Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Alkylenoxiden reaktiven Wasserstoffatomen werden zumeist Alkohole und/oder Amine mit 2 oder mehr reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt. Dies können multifunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Diethylenglycol, Trimethylolpropan, Sorbitol oder Saccharose, oder Amine, wie Ethylendiamin (EDA), Toluoldiamin (TDA) oder Diphenylmethandiamin (MDA) oder polymeres MDA (p-MDA) sein. Insbesondere bei den festen Startern sind am Anfang des Prozesses nur langsame Dosierraten möglich, da sich das Alkylenoxid nur schlecht in der Reaktionsmischung löst. Dadurch kommt es zu einer Akkumulation von Alkylenoxid die sich in einem hohen Reaktorinnendruck äußert. Die hohe Akkumulation von Alkylenoxid stellt einen unsicherer Zustand dar, da im Falle einer Durchgehreaktion der Auslegungsdruck des Reaktors überschritten würde. Weiterhin sorgt die hohe Viskosität für eine schlechte Wärmeabfuhr. Das führt zu langen Zykluszeiten. Zudem kann die schlechte Wärmeabfuhr zu lokalen Überhitzungen, sogenannten Hotspots führen, welche die Produktqualität verschlechtern. Die hohe Viskosität beschleunigt die Abnutzung der Pumpen und des externen Wärmetauschers.

In WO 99/47581 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen auf Basis von Zuckern und Coinitiatoren beschrieben, bei dem als Katalysatoren Imidazole eingesetzt werden. Hierbei kann die Startermischung auch einen Polyetheralkohol enthalten. Bei der Umsetzung werden die Alkylenoxide mit einer langsamen Dosierrate zudosiert, was zu einer geringen Raum-Zeit-Ausbeute führt.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung von Polyetheralkoholen mit einer verbesserten Raum/Zeit Ausbeute erlaubt, wobei die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden sollten. Das Herstellungsverfahren sollte einfach sein, und es sollte auch möglich sein, Amine als Katalysatoren einzusetzen.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass die Startermischung mindestens eine Verbindung mit mindestens drei mit Alkylenoxiden reaktiven Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht M_n von maximal 600 g/mol, vorzugsweise maximal 400 g/mol, und mindestens einen Polyetheralkohol mit einer Hydroxylzahl von 100-800 mg KOH/g und einer Funktionalität von 1,5 bis 8 enthält und dass der Rührenergieeintrag bevorzugt im Bereich von 0,15 kW/m³ bis 5 kW/m³ lag. Als Startermischung gilt hierbei das Gemisch aus den Starterverbindungen und Katalysator.

10 Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zu Herstellung von Polyetheralkoholen d1) durch Umsetzung von a) Verbindungen mit mindestens drei mit Alkylenoxiden reaktiven Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht M_n von maximal 600 g/mol, vorzugsweise maximal 400 g/mol, mit b) Alkylenoxiden unter Verwendung von c) Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines
15 Polyetheralkohols d) mit einer Hydroxylzahl von 100-800 mg KOH/g und einer Funktionalität von 1,5 bis 8 durchgeführt wird

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

Der Polyetheralkohol d) wird vorzugsweise in einer Menge von 1-70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10-40 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 15-30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Verbindungen a) und d) eingesetzt.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung des Polyetheralkohols d) das gleiche Alkylenoxid b) und die gleiche Verbindung bzw. die gleichen Verbindungen mit mindestens drei mit Alkylenoxiden reaktiven Wasserstoffatomen a) jeweils in der gleichen Menge eingesetzt wie bei der
30 Herstellung des Polyetheralkohols d1). Das heißt, dass in diesem Fall die Polyetheralkohole d) und d1) gleich sind.

Als Komponente a) können vorzugsweise Alkohole mit mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Hydroxylgruppen oder Amine mit mindestens einer Aminogruppe eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Trimethylpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckerverbindungen wie beispielsweise Glucose, Sorbit, Mannit und Saccharose, mehrwertige Phenole, Resole, wie z.B. oligomere Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd und Mannich-Kondensate aus Phenolen, Formaldehyd und Dialkanolaminen sowie Melamin sowie Mischungen aus mindestens zwei der aufgeführten Alkohole eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Komponente a) mindestens eine bei Raumtemperatur feste, Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung. Dabei kann es sich in einer Ausführungsform um Mannich-Kondensate handeln. In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich um Zuckeralkohole. Diese sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppen, enthaltend Glucose, Sorbit, Mannit und Saccharose, besonders bevorzugt Sorbit und Saccharose. In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich um Saccharose.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Komponente a) eine Mischung aus mindestens einem bei Raumtemperatur festen und einem bei Raumtemperatur flüssigen Alkohol. Bei den bei Raumtemperatur festen Alkoholen handelt es sich vorzugsweise um die oben näher charakterisierten Zuckeralkohole, insbesondere um Saccharose. Bei den bei Raumtemperatur flüssigen Alkoholen handelt es sich vorzugsweise um Ethylenglykol und dessen höhere Homologe, Propylenglykol und dessen höhere Homologe und Glycerin, insbesondere um Glycerin. Die Komponente a) kann auch Wasser enthalten. Wenn Wasser mitverwendet wird, liegt die Menge insbesondere bei maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Komponente a) Amine eingesetzt. Dabei kann es sich um aliphatische Amine handeln. Bevorzugt werden aromatische Amine eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Amine mit mindestens einer, vorzugsweise mit mindestens zwei Aminogruppen eingesetzt. Insbesondere sind die aromatischen Amine ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Toluoldiamin (TDA) oder Diphenylmethandiamin (MDA) oder polymeres MDA (p-MDA). Bei TDA werden insbesondere die 2,3- und 3,4-Isomere, auch als vicinales TDA bezeichnet, eingesetzt.

Als Alkylenoxid b) werden vorzugsweise Propylenoxid, Ethylenoxid, Butylenoxid, Isobutylenoxid, Styroloxid oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt. Vorzugsweise wird als Alkylenoxid b) Propylenoxid, Ethylenoxid oder Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als Alkylenoxid b) Propylenoxid eingesetzt.

Als Katalysatoren werden zumeist basische Verbindungen eingesetzt. Dabei handelt es sich bei den technischen Verfahren meist um die Hydroxide von Alkalimetallen, insbesondere um Kaliumhydroxid. Da diese Katalysatoren die Weiterverarbeitung der Polyetheralkohole stören, müssen sie aus dem Polyetheralkohol entfernt werden, zumeist durch Neutralisation mit einer Säure und nachträglicher Entfernung der dabei gebildeten Salze. Dieser zusätzliche Verfahrensschritt führt zu einer Verschlechterung der Raum-Zeit-Ausbeute und zu Produktverlusten.

Um diesen Nachteil zu beheben, können Katalysatoren eingesetzt werden, die im Produkt verbleiben können. So ist es bekannt, Amine als Katalysatoren einzusetzen. Da die Amine katalytisch weniger aktiv sind als die alkalischen Katalysatoren, werden sie vorzugsweise zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit kurzen Polyetherketten eingesetzt, wie sie vorzugsweise bei der Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen verwendet werden. Derartige Polyole werden beispielsweise in RO 108246 und RO85851 oder in EP0318784 beschrieben.

Es kann auch eine Kombination von Alkalimetallhydroxid- und Aminkatalysatoren eingesetzt werden. Dies bietet sich insbesondere an, um Polyole mit geringer Hydroxylzahl herzustellen. Die erhaltenen Produkte können analog zu den mit Alkalimetallhydroxid katalysierten Polyolen aufgearbeitet werden. Alternativ kann zur Aufarbeitung auch nur der Neutralisationsschritt mit Säure durchgeführt werden. In diesem Fall werden bevorzugt Carbonsäuren wie z.B. Milchsäure, Essigsäure oder 2-Ethylhexansäure eingesetzt.

Als Katalysator c) wird daher vorzugsweise ein Amin eingesetzt. Dabei kann es sich um primäre, sekundäre oder tertiäre Amine handeln. Weiterhin können aliphatische oder aromatische Amine eingesetzt werden. Bei den aliphatischen Aminen sind tertiäre Amine besonders bevorzugt. Als Amine gelten auch Aminoalkohole. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es sich bei den Aminen um aromatische heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem, vorzugsweise mindestens zwei Stickstoffatomen im Ring, handeln.

Vorzugsweise sind die Amine ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Trialkylamine, insbesondere Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Dimethylalkylamine, insbesondere Dimethylethanolamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethylamin, Dimethylbutylamin,) aromatische Amine, insbesondere Dimethylanilin, Dimethylaminopyridin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, Imidazole (insbesondere Imidazol, N-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 4-Methylimidazol, 5-Methylimidazol, 2-ethyl-4-methylimidazol, 2,4 Dimethylimidazol, 1-Hydroxypropylimidazol, 2,4,5 Trimethylimidazol, 2-ethylimidazol, 2-ethyl-4-methylimidazol, N-phenylimidazol, 2-phenylimidazol, 4-phenylimidazol), Guanidin, alkylierte Guanidine (insbesondere 1,1,3,3 tetramethylguanidin), 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, Amidine (insbesondere 1,5-Diazobicyclo[4.3.0]-non-5-en, 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en).

Die aminischen Katalysatoren können allein oder in beliebigen Mischungen zueinander eingesetzt werden

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Katalysator c) Dimethylethanolamin.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Katalysator c) ein Imidazol.

Das Amin wird dabei vorzugsweise in einer Menge von 0,1-1,0 Massen % bezogen auf dem Gesamtansatz eingesetzt. Diese Menge ist besonders bevorzugt bei der Verwendung von aliphatischen Aminen.

Die heterocyclischen Verbindungen, insbesondere die Imidazole, werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Massen % bezogen auf dem Gesamtansatz eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden, wie beschrieben, als Katalysator c) Oxide, Hydroxide oder Alkoholate eines Alkali- oder Erdalkalimetalls eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Kaliumhydroxid, Cäsiumhydroxid oder Kalium-tert-butanolat.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Bestandteile der Startermischung vermischt. Danach wird vorzugsweise zunächst die Gasphase im Reaktor durch Inertgas, insbesondere Stickstoff, ersetzt. Danach wird das Alkylenoxid dosiert.

Die Anlagerung der Alkylenoxide wird bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 90 und 150 °C und einem Druck zwischen 0,1 bis 6 bar durchgeführt. An die Dosierung der Alkylenoxide schließt sich üblicherweise eine Nachreaktionsphase zur vollständigen Umsetzung der Alkylenoxide an.

Vorzugsweise werden die ersten 40 Gew.-% besonders bevorzugt die ersten 30 Gew.-% und insbesondere 25 Gew.-% der benötigten Menge an Alkylenoxid mit einer mittleren Dosierrate von 45 kg/h/m³ bis 160 kg/h/m³, besonders bevorzugt 50 kg/h/m³ bis 140 kg/h/m³, insbesondere 75 kg/h/m³ bis 120 kg/h/m³. Die Volumenangabe bezieht sich dabei auf das Reaktorvolumen. Ist ein externer Kühlkreislauf vorhanden wird dieser für das Reaktorvolumen mit berücksichtigt.

Die mittlere Dosierrate bezogen auf das Reaktorvolumen wird berechnet indem die zugegebene Alkylenoxidgebietung durch die für diese Menge Alkylenoxid benötigte Dosierzeit und durch das Reaktorvolumen dividiert wird.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Rührenergieeintrag von 0,15 kW/m³ bis 4,5 kW/m³ vorteilhaft, bevorzugt 0,25 kW/m³ bis 2,8 kW/m³ und besonders bevorzugt 0,3 kW/m³ bis 2,0 kW/m³.

Nach Abschluss der Dosierung der Alkylenoxide schließt sich üblicherweise eine Nachreaktionsphase an, in der das Alkylenoxid abreagiert. Es folgt üblicherweise eine Auf-

arbeitung des Reaktionsprodukts, beispielsweise durch eine Destillation zur Abtrennung leicht flüchtiger Bestandteile, die vorzugsweise unter Vakuum durchgeführt wird. Weiterhin kann während, vor oder nach der Destillation auch mit Inertgas oder Dampf gestrippt werden. Die Strippping findet in einem Temperaturbereich von 60-150°C und
5 einem Druckbereich von 15-1013 mbar statt. Das Inertgas oder der Dampf wird mit 1-1900 kg/h/m³ eingeleitet. Die Volumenangabe bezieht sich auf das Reaktorvolumen.

Bei der Verwendung von Oxiden, Hydroxiden oder Alkoholaten eines Alkali- oder Erdalkalimetalls wird das Reaktionsgemisch nach der Anlagerung der Alkylenoxide durch
10 Destillation entwässert sowie durch Säureneutralisation und Abtrennung der entstandenen Salze aufgearbeitet.

Wie bereits ausgeführt, können die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole mit Polyisocyanaten zu Polyurethan-Hartschaumstoffen umgesetzt werden.

15

Zu den dafür eingesetzten Ausgangsstoffen ist im Einzelnen folgendes zu sagen:

Als organische Polyisocyanate kommen vorzugsweise aromatische mehrwertige Isocyanate in Betracht.

20

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten und bei der herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen insbesondere Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI).

25

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole werden üblicherweise im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

30

Als Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, die gemeinsam mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkoholen di) verwendet werden können, kommen insbesondere Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole mit OH-Zahlen im Bereich von 100 bis 1200 mgKOH/g zum Einsatz.

35

Die gemeinsam mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkoholen verwendeten Polyesteralkohole werden zumeist durch Kondensation von mehrfunktionellen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit mehrfunktionellen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und vorzugsweise

40

Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren, hergestellt.

Die gemeinsam mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkoholen di) verwendeten Polyetheralkohole haben zumeist eine Funktionalität zwischen 2 und 8, insbesondere 3 bis 8.

Insbesondere kommen Polyetheralkohole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt werden, zum Einsatz.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen gehören auch die gegebenenfalls mitverwendeten Kettenverlängerer und Vernetzer. Die Polyurethan-Hartschaumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften kann sich der Zusatz von difunktionellen Kettenverlängerungsmitteln, tri- und höherfunktionellen Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden vorzugsweise Alkanolamine und insbesondere Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300.

Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyolkomponente, eingesetzt.

Die Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe erfolgt üblicherweise in Anwesenheit von Treibmitteln. Als Treibmittel kann vorzugsweise Wasser verwendet werden, das mit Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid reagiert. In Kombination mit oder an Stelle von Wasser können auch sogenannte physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um gegenüber den Einsatzkomponenten inerte Verbindungen, die zumeist bei Raumtemperatur flüssig sind und bei den Bedingungen der Urethanreaktion verdampfen. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt dieser Verbindungen unter 50 °C. Zu den physikalischen Treibmitteln zählen auch Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind und unter Druck in die Einsatzkomponenten eingebracht bzw. in ihnen gelöst werden, beispielsweise Kohlendioxid, niedrigsiedende Alkane und Fluoralkane.

Die physikalischen Treibmittel werden zumeist ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkane und/oder Cycloalkane mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Ester, Ketone, Acetale, Fluoralkane mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, und Tetraalkylsilane mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Tetramethylsilan.

Die Herstellung der Polyurethane kann, falls erforderlich, in Anwesenheit von Katalysatoren, Flammenschutzmitteln sowie üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen durchgeführt werden.

5

Weitere Angaben zu eingesetzten Ausgangsverbindungen finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 „Polyurethane“, herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag München, 3. Auflage, 1993.

10 Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben werden.

Beispiel 1 - Polyetherol 1

In einen 300 ml Druckreaktor wurde 21,15 g Glycerin, 58,68 g Saccharose und 1,76 g Dimethylethanolamin gegeben. Der Rührer wurde in Betrieb genommen (0,1 kW/m³)
15 und der Reaktor wurde mehrmals inertisiert und auf 105°C erwärmt. Anschließend wurde die Propylenoxid Dosierung mit einer Dosierrate von 0,8 ml/Minute gestartet. Bevor die Menge des dosierten Propylenoxids 35 g erreichte, überschritt der Reaktor-
druck 6,4 bar und der Versuch musste aus Sicherheitsgründen abgebrochen werden. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden. Das Zielprodukt war ein Poly-
20 etheralkohol mit einer Hydroxylzahl von 500 mgKOH/g.

Beispiel 2- Polyetherol 2

In den in Bsp. 1 beschriebenen Reaktor wurde 18,02 g Glycerin, 31,2 g eines Polyols mit Hydroxylzahl 500 mgKOH/g und einer Funktionalität von 4,95, 50,2 g Saccharose
25 und 1,52 g Dimethylethanolamin gegeben. Der Rührer wurde in Betrieb genommen (0,1 kW/m³) und der Reaktor wurde mehrmals inertisiert und auf 105°C erwärmt. Anschließend wurde die Propylenoxid Dosierung gestartet mit einer Dosierrate von 0,8 ml/Minute gestartet. Bevor die Menge des dosierten Propylenoxids 35 g erreichte, ü-
berschritt der Reaktordruck 6,4 bar und der Versuch musste aus Sicherheitsgründen
30 abgebrochen werden. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden. Das Ziel-
produkt war ein Polyetheralkohol mit einer Hydroxylzahl von 500 mgKOH/g.

Beispiel 3- Polyetherol 3

In den in Bsp. 1 beschriebenen Reaktor wurde 18,13 g Glycerin, 31,1 g eines Polyols mit Hydroxylzahl 500 mgKOH/g und einer Funktionalität von 5,95, 50,2 g Saccharose
35 und 1,50 g Dimethylethanolamin gegeben. Der Rührer wurde in Betrieb genommen (0,5 kW/m³) und der Reaktor wurde mehrmals inertisiert und auf 105°C erwärmt. Anschließend wurde die Propylenoxid Dosierung mit einer Dosierrate von 0,8 ml/Minute
gestartet. Während der Zugabe der ersten 35 g Propylenoxid (Dosierrate: 53 Minuten)
40 betrug das Druckmaximum 5 bar. Insgesamt wurden 126,5 g Propylenoxid zudosiert (Gesamtdosierrate: 190 Minuten). Die mittlere Dosierrate bezogen auf das Reaktorvo-
lumen betrug 133 kg/h/m³. Die Nachreaktion von 3 Stunden lief bei 112°C ab. Das

noch vorhandene Propylenoxid wurde im Stickstoffstrom abgestrippt. Das Produkt (220g) wies folgende Parameter auf

	Hydroxylzahl	507 mg KOH/g
5	Viskosität bei 25°C	17123 mPas
	Wassergehalt	0,009%
	pH	10,3

- Die Viskosität der Polyole wurde, wenn nicht anders angegeben, bei 25 °C mit einem
- 10 Rotationsviskosimeter Rheotec RC 20 unter Verwendung der Spindel CC 25 DIN (Spindel-Durchmesser: 12,5 mm; Messzylinder-Innendurchmesser: 13,56 mm) bei einer Scherrate von 50 1/s bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zu Herstellung von Polyetheralkoholen d1) durch Umsetzung von a)
5 mindestens einer Verbindung mit mindestens drei mit Alkylenoxiden reaktiven
Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht M_n von maximal 600 g/mol mit b)
Alkylenoxiden unter Verwendung von c) Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet,
dass die Umsetzung in Gegenwart eines Polyetheralkohols d) mit einer Hydroxyl-
zahl von 100-800 mg KOH/g und einer Funktionalität von 1,5 bis 8 durchgeführt
wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyetheralkohol
d) in einer Menge von 1-70 Gew.-% bezogen auf die Summe der Verbindungen a)
und d) eingesetzt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alkylenoxid mit einer
mittleren Dosierrate bezogen auf das Reaktorvolumen von 45 kg/h/m³ bis 160
kg/h/m³ dosiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rührenergieein-
20 trag im Bereich von 0,15 kW/m³ bis 5 kW/m³ liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des
Polyetheralkohols d1) das gleiche Alkylenoxid b) und die gleiche Verbindung mit
mindestens drei mit Alkylenoxiden reaktiven Wasserstoffatomen a) jeweils in der
25 gleichen Menge eingesetzt wurden wie bei der Herstellung des Polyetheralkohols
d).
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenoxid b)
Propylenoxid, Ethylenoxid, Butylenoxid, Isobutylenoxid, Styroloxid und Mischun-
30 gen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente a)
Alkohole mit mindestens drei Hydroxylgruppen eingesetzt werden.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a)
mindestens einen Zuckeralkohol enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a)
eine Mischung aus mindestens einem bei Raumtemperatur festen und einem bei
40 Raumtemperatur flüssigen Alkohol ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente a) Amine mit mindestens zwei Aminogruppen eingesetzt werden.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator c) ein Amin eingesetzt wird.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator c) ein Amin ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Trialkylamine, insbesondere Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Dimethylalkylamine, insbesondere Dimethylethanolamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethylamin, Dimethylbutylamin, aromatische Amine, insbesondere Dimethylanilin, Dimethylaminopyridin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, Imidazole (insbesondere Imidazol, N-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 4-Methylimidazol, 5-Methylimidazol, 2-ethyl-4-methylimidazol, 2,4 Dimethylimidazol, 1-Hydroxypropylimidazol, 2,4,5 Trimethylimidazol, 2-ethylimidazol, 2-ethyl-4-methylimidazol, N-phenylimidazol, 2-phenylimidazol, 4-phenylimidazol), Guanidin, alkylierte Guanidine (insbesondere 1,1,3,3 tetramethylguanidin), 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, Amidine (insbesondere 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en).
- 15
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator c) Dimethylethanolamin ist. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Imidazol ist.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator c) das Oxid, Hydroxid oder Alkoholat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls ist.
15. Polyetheralkohol, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 14.
- 30 16. Verwendung von Polyetheralkoholen nach Anspruch 15 zur Herstellung von Polyurethanen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G
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 practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/47581 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]; PHILLIPS VIVIAN LEE HF [US]; PLEPYS RAYMOND A [U]) 23 September 1999 (1999-09-23) claims 1-10; example 4 page 6, line 1 - line 17 page 4, line 31 - line 42	1-16
X	DE 10 2007 052599 A1 (BASF AG [DE]) 15 May 2008 (2008-05-15) claims 1-16; examples 3-8	1-16
X	EP 0 458 095 A1 (BASF AG [DE]) 27 November 1991 (1991-11-27) examples 3-4	1-16
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 29 March 2011	Date of mailing of the international search report 04/04/2011
--	--

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 Kositza, Matthias
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052556

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/123806 A1 (BASF AG [DE]; BIEDERMANN ANJA [DE]; PRETZSCH REGINA [DE]; DINSCH STEFA) 29 December 2005 (2005-12-29) Beispiel Seite 9/10 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/052556

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9947581	A1	23-09-1999	AU 5264199 A	11-10-1999
			BR 9813280 A	22-08-2000
			CA 2309138 A1	23-09-1999
			CN 1278838 A	03-01-2001
			CO 5050318 A1	27-06-2001
			EP 1037936 A1	27-09-2000
			ID 24600 A	27-07-2000
			JP 2002506897 T	05-03-2002
			PL 340826 A1	26-02-2001
			TR 200001289 T2	21-11-2000
			ZA 9810410 A	15-05-2000

DE 102007052599	A1	15-05-2008	NONE	

EP 0458095	A1	27-11-1991	AT 114684 T	15-12-1994
			CA 2042353 A1	11-11-1991
			DE 4014923 A1	14-11-1991
			DE 59103623 D1	12-01-1995
			DK 0458095 T3	23-01-1995
			ES 2064802 T3	01-02-1995
			US 5192813 A	09-03-1993

WO 2005123806	A1	29-12-2005	CN 1968990 A	23-05-2007
			DE 102004028769 A1	29-12-2005
			EP 1761584 A1	14-03-2007
			KR 20070020277 A	20-02-2007
			US 2008064779 A1	13-03-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G65/00
 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/47581 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]; PHILLIPS VIVIAN LEE HF [US]; PLEPYS RAYMOND A [U]) 23. September 1999 (1999-09-23) Ansprüche 1-10; Beispiel 4 Seite 6, Zeile 1 - Zeile 17 Seite 4, Zeile 31 - Zeile 42 -----	1-16
X	DE 10 2007 052599 A1 (BASF AG [DE]) 15. Mai 2008 (2008-05-15) Ansprüche 1-16; Beispiele 3-8 -----	1-16
X	EP 0 458 095 A1 (BASF AG [DE]) 27. November 1991 (1991-11-27) Beispiele 3-4 -----	1-16
	-/-	



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" älteres Dokument, 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 anderen 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

29. März 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/04/2011

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

Kositza, Matthias

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/123806 A1 (BASF AG [DE]; BIEDERMANN ANJA [DE]; PRETZSCH REGINA [DE]; DINSCH STEFA) 29. Dezember 2005 (2005-12-29) Beispiel Seite 9/10 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052556

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9947581	A1	23-09-1999	AU 5264199 A 11-10-1999
			BR 9813280 A 22-08-2000
			CA 2309138 A1 23-09-1999
			CN 1278838 A 03-01-2001
			CO 5050318 A1 27-06-2001
			EP 1037936 A1 27-09-2000
			ID 24600 A 27-07-2000
			JP 2002506897 T 05-03-2002
			PL 340826 A1 26-02-2001
			TR 200001289 T2 21-11-2000
			ZA 9810410 A 15-05-2000

DE 102007052599	A1	15-05-2008	KEINE

EP 0458095	A1	27-11-1991	AT 114684 T 15-12-1994
			CA 2042353 A1 11-11-1991
			DE 4014923 A1 14-11-1991
			DE 59103623 D1 12-01-1995
			DK 0458095 T3 23-01-1995
			ES 2064802 T3 01-02-1995
			US 5192813 A 09-03-1993

WO 2005123806	A1	29-12-2005	CN 1968990 A 23-05-2007
			DE 102004028769 A1 29-12-2005
			EP 1761584 A1 14-03-2007
			KR 20070020277 A 20-02-2007
			US 2008064779 A1 13-03-2008
