(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 17 933 T2** 2005.06.23

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 141 084 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 17 933.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/27439**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 959 039.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/31162**
(86) PCT-Anmeldetag: **18.11.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **02.06.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **09.06.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.06.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 65/26**
C08G 18/50, C08G 18/38

(30) Unionspriorität:
199223 **24.11.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Bayer Corp., Pittsburgh, Pa., US

(72) Erfinder:
ADKINS, L., Rick, New Martinsville, US; PARSONS, R., Harold, Wheeling, US

(74) Vertreter:
Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 51467 Bergisch Gladbach

(54) Bezeichnung: **POLYETHERPOLYOLE AUF BASIS VON TRIAZOLEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen auf der Grundlage von Triazolgruppen enthaltenden Hydroxymaterialien und die neuen, durch dieses Verfahren erzeugten Polyetherpolyole. Die vorliegende Erfindung betrifft auch gegenüber Isocyanat reaktive, diese Polyetherpolyole umfassenden Zusammensetzungen und ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans, umfassend die Umsetzung eines Polyols und eines Polyisocyanats, wobei das Polyol die Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung umfasst.

[0002] Im Fachgebiet sind Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen bekannt. Die Polyetherpolyole werden durch die Umsetzung eines mehrwertigen Alkohols wie Saccharose, Diethylenglycol, Trimethylolpropan etc. mit einem Alkylenoxid wie z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart eines alkalischen Katalysators wie Natriumhydroxid hergestellt. Nach der Reaktion wird der alkalische Katalysator normalerweise durch eines von verschiedenen Verfahren entfernt. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen und zur Entfernung von Katalysatorrückständen sind z.B. in den U.S.-Patenten 3 000 963, 3 299 151, 4 110 268, 4 380 502 und 4 430 490 beschrieben.

[0003] Es ist bekannt, dass die physikalischen und mechanischen Merkmale von aufgeschäumten Polyurethanen wenigstens bis zu einem bestimmten Grad von der Struktur und der molekularen Größe der zu ihrer Herstellung verwendeten Polyether abhängen.

[0004] Amininitiierte Polyetherpolyole und Verfahren ihrer Herstellung sind bekannt und zum Beispiel in den U.S.-Patenten 4 877 879 und 5 786 405 und in den japanischen Abstracts 57168917A und 57168918 beschrieben. Diese Polyetherpolyole zeigen vielversprechende Ergebnisse in schaumstoffbildenden, ohne die Verwendung von CFC-Treibmittel aufgeschäumten Systemen. Solche Polyetherpolyole können durch die Umsetzung eines Amins wie zum Beispiel Toluoldiamin mit einem Alkylenoxid wie zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid gebildet werden. Diese Reaktion kann auch mit einem alkalischen Katalysator wie Kaliumhydroxid katalysiert werden. Die Zugabe von herkömmlichen Oxidationsschutzmitteln wie zum Beispiel butyliertem Hydroxyltoluol (BHT) zu den resultierenden amininitiierten Polyetherpolyolen ist zur Minimierung einer Farbbildung in den Polyetherpolyolen und den daraus hergestellten Schaumstoffen bevorzugt.

[0005] Im Wesentlichen lineare, thermoplastische, aromatische Polyether, die in ihrem Gerüst Azogruppen enthalten, sind ebenfalls bekannt, wie im U.S.-Patent 5 064 929 offenbart ist. Anders als die oben erwähnten Polyetherpolyole sind diese thermoplastischen Polyether in Polyurethanreaktionen jedoch keine Vorstufen. Sie sind stattdessen fertige Polymere. Darüber hinaus weisen sie kein Hydroxyl am Kettenende auf und sind daher nicht in der Lage, mit Polyisocyanaten zu reagieren. Das Vorhandensein des inneren Azorests führt auch zu hochgradig farbigen Polymeren, die für Anwendungen, bei denen eine geringe Färbung wünschenswert ist, offensichtlich ungeeignet wären.

[0006] Wie allgemein bekannt ist, kann die Reaktion von Polyolen und Isocyanaten aufgrund einer chemischen oder thermischen Oxidation zu einer Schaumstoffverfärbung führen. Dies wird durch die Zugabe von üblichen Oxidationsschutzmitteln wie z.B. butyliertem Hydroxytoluol (BHT) zu Polyetherpolyolen minimiert. In den letzten Jahren sind hinsichtlich der Verwendung von Oxidationsschutzmitteln mit niedrigen Molmassen in PU-Formulierungen und der Migration dieser Oxidationsschutzmittel zur Oberfläche des Schaumstoffs, wodurch Expositionsprobleme hervorgerufen werden, Bedenken aufgetreten. Der Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass das Oxidationsschutzmittel chemisch an das Polyetherpolyol gebunden ist, wodurch das Potenzial für eine Exposition aufgrund einer Migration dieser Oxidationsschutzmittel eliminiert wird.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

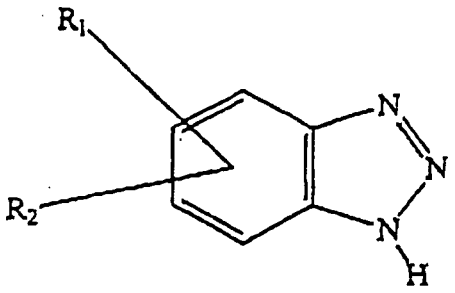
[0007] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen mit Funktionalitäten von 1 bis 10, einem Zahlenmittel der Molmasse von 160 bis 32.000 und OH-Zahlen von 7 bis 400 und die neuen, mit diesem Verfahren hergestellten Polyetherpolyole.

[0008] Dieses Verfahren umfasst (1) die Umsetzung (a) einer eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung nach Anspruch 1 mit (b) einer Verbindung mit einer Molmasse von 44 bis 7000, die 1 bis 10 funktionelle Gruppen enthält, die dazu fähig sind, mit Amingruppen unter Bildung eines Hydroxylgruppen enthaltenden Materials zu reagieren, und (2) die Umsetzung des in Schritt (1) erhaltenen Hydroxylgruppen enthaltenden Materials mit

(c) einem Alkylenoxid unter Bildung des resultierenden Polyetherpolyols.

[0009] Geeignete eine Triazolgruppe enthaltende Verbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

(i) einem aromatischen Triazol, das der allgemeinen Formel:

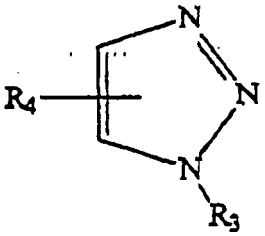


(I)

entspricht, wobei:

R_1 und R_2 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, ein Chloratom, ein Bromatom oder ein Iodatom darstellen;

(ii) einer eine 1,2,3-Triazolgruppe enthaltenden Verbindung, die der allgemeinen Formel:



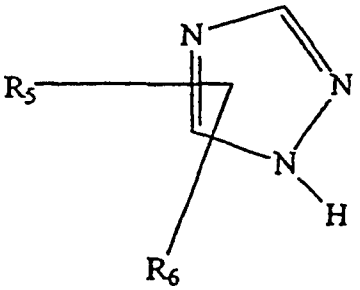
(II)

entspricht, wobei:

R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt und

R_4 ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe darstellt,

(iii) einer eine 1,2,4-Triazolgruppe enthaltenden Verbindung, die der allgemeinen Formel:

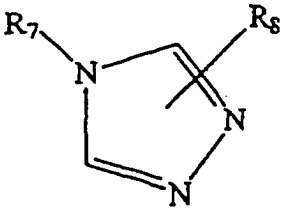


(III)

entspricht, wobei:

R_5 und R_6 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe darstellen und

(iv) einer eine 1,2,4-Triazolgruppe enthaltenden Verbindung, die der allgemeinen Formel:



(IV)

entspricht, wobei:

R_7 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt, und

R_8 ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Thiolgruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthal-

tende Alkylgruppe darstellt.

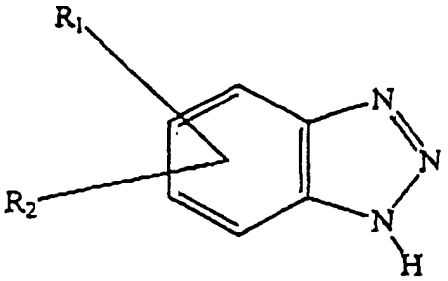
[0010] Die resultierenden Hydroxylgruppen enthaltenden Materialien, die durch die Reaktion von (a) der eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung und (b) der Verbindung mit einer Molmasse von 44 bis 7000 gebildet werden und 1 bis 10 funktionelle Gruppen enthalten, die dazu fähig sind, mit Amingruppen zu reagieren, sind durch eine Funktionalität von 1 bis 10, eine Molmasse von etwa 160 bis 8000 und eine OH-Zahl von 7 bis 400 gekennzeichnet.

[0011] Gemäß der vorliegenden Erfindung sind typischerweise etwa 0,8 bis etwa 1,5 mol der eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung, Komponente (a), auf ein Mol von Verbindung (b), vorzugsweise von etwa 1 mol bis etwa 1,2 mol der eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung auf ein Mol von Verbindung (b) vorhanden. Die Umsetzung zwischen den Komponenten (a) und (b) erfolgt typischerweise bei einer Temperatur von etwa 30 bis etwa 150°C, vorzugsweise von etwa 70 bis etwa 110°C.

[0012] Beim Verfahren zur Herstellung der Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung sind typischerweise mindestens etwa 0,5 mol Alkylenoxid, Komponente (c), auf ein Äquivalent von Hydroxylgruppen vorhanden, die in dem in Schritt 1) gebildeten Hydroxylgruppen enthaltenden Material vorhanden sind. Gewöhnlich beträgt der Druck für diese Reaktion etwa 15 bis etwa 70 psi (103–483 kPa), und die Temperatur beträgt etwa 80 bis etwa 150°C.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] Geeignete aromatische Triazole zur Bildung des Hydroxylgruppen enthaltenden Materials der vorliegenden Erfindung umfassen diejenigen, die der allgemeinen Formel:



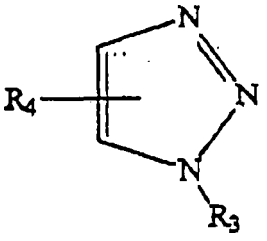
(I)

entsprechen, wobei
R_1 und R_2 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, ein Chloratom, ein Bromatom oder ein Iodatom darstellen.

[0014] Geeignete, 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein und umfassen Gruppen wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Ethylhexyl, Heptyl etc.

[0015] Einige Beispiele für geeignete aromatische Triazolverbindungen, die der obigen Formel (I) entsprechen, umfassen Verbindungen wie z.B. Tolyltriazol, Benzotriazol, Chlorbenzotriazol, Ethylbenzotriazol, Hydroxybenzotriazol, Benzotriazolcarbonsäure etc. und Mischungen davon. Am meisten bevorzugte aromatische Triazolverbindungen sind Tolyltriazol und Benzotriazol.

[0016] Geeignete eine 1,2,3-Triazolgruppe enthaltende Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel:



(II)

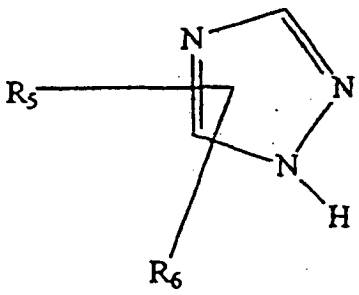
wobei:
R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt und
R_4 ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe dar-

stellt.

[0017] Geeignete 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein und umfassen Gruppen wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Ethylhexyl, Heptyl etc.

[0018] Einige Beispiele für geeignete, durch die obige Formel (II) dargestellte Verbindungen umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, 1,2,3-Triazol, 4-Methyl-1,2,3-triazol, 1-Amino-1,2,3-triazol etc. Am meisten bevorzugte, der Formel (II) entsprechende Verbindungen sind 1,2,3-Triazol.

[0019] Geeignete eine 1,2,4-Triazolgruppe enthaltende Verbindung entsprechen der allgemeinen Formel:



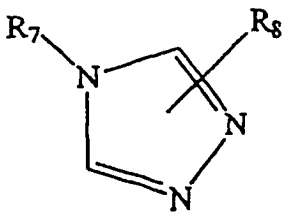
(III)

wobei:
R_5 und R_6 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Thiolgruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe darstellen.

[0020] Geeignete 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein und umfassen Gruppen wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Ethylhexyl, Heptyl etc.

[0021] Geeignete Beispiele für Verbindungen, die der hier aufgeführten Formel (III) entsprechen, umfassen Verbindungen wie zum Beispiel 1,2,4-Triazol, 3-Methyl-1,2,4-triazol, 5-Methyl-1,2,4-triazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, 5-Amino-1,2,4-triazol, 3,5-Diamino-1,2,4-triazol, 3-Mercapto-1,2,4-triazol etc. Am meisten bevorzugte Verbindungen dieser Gruppe umfassen 3-Amino-1,2,4-triazol, 5-Amino-1,2,4-triazol und 3,5-Diamino-1,2,4-triazol.

[0022] Geeignete eine 1,2,4-Triazolgruppe umfassende Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel:



(IV)

wobei:
R_7 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt, und
R_8 ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Thiolgruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe darstellt.

[0023] Geeignete 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein und umfassen Gruppen wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Ethylhexyl, Heptyl etc.

[0024] Einige Beispiele für geeignete eine 1,2,4-Triazolgruppe enthaltende, der Formel (IV) entsprechende Verbindungen umfassen Verbindungen wie 4-H-1,2,4-Triazol, 4-Amino-1,2,4-triazol, 3-Methyl-4-amino-1,2,4-triazol etc. Eine am meisten bevorzugte Verbindung dieser Gruppe ist 4-Amino-1,2,4-triazol.

[0025] Andere geeignete Beispiele für Verbindungen (a) umfassen 1,2,3-Triazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, 5-Amino-1,2,4-triazol, 3,5-Diamino-1,2,4-triazol, 4-Amino-1,2,4-triazol und Mischungen davon.

[0026] Geeignete, als Komponente (b) der vorliegenden Erfindung zu verwendende Verbindungen umfasen diejenigen Verbindungen mit einer Molmasse von 44 bis 7000, die 1 bis 10 funktionelle Gruppen enthalten, die zur Reaktion mit Amingruppen unter Bildung eines Hydroxylgruppen enthaltenden Materials fähig sind. Das resultierende, durch diese Reaktion erzeugte, Hydroxylgruppen enthaltende Material ist durch eine Funktionalität von 1 bis 10, eine Molmasse von etwa 160 bis 8000 und eine OH-Zahl von 7 bis 400 gekennzeichnet.

[0027] Geeignete, mit den oben beschriebenen, eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindungen umzusetzende Verbindungen umfassen zum Beispiel diejenigen Verbindungen mit Molmassen von etwa 44 bis etwa 7000, die 1 bis 10 funktionelle Gruppe enthalten, die zur Reaktion mit Amingruppen der Triazole befähigt sind. Geeignete funktionelle Gruppen für diese Verbindungen umfassen zum Beispiel Epoxidgruppen, Halogenidgruppen wie zum Beispiel Chlorid, Bromid, Fluorid, Iodid etc.

[0028] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist, wenn (a) die Triazolverbindung nur sekundäre Amingruppen enthält und Komponente (b) nur eine zur Reaktion mit den Amingruppen der Triazole befähigte funktionelle Gruppe enthält, diese funktionelle Gruppe keine Halogenidgruppe, sofern nicht eine oder mehr Hydroxylgruppen ebenfalls in dieser Komponente vorhanden sind.

[0029] Einige Beispiele für geeignete Verbindungen für Komponente (b) umfassen diejenigen Verbindungen, die eine Gruppe enthalten, die zur Reaktion mit einer Amingruppe der eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindungen befähigt ist. Verbindungen von Komponente (b), die eine gegenüber einem Amin reaktive Gruppe enthalten, umfassen Verbindungen wie zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran etc., 2-Halogenethanole wie zum Beispiel 2-Chlorethanol, 2-Fuorethanol, 2-Bromethanol etc., Glycidol, 3-Halogen-1,2-propandiole wie zum Beispiel 3-Chlor-1,2-propandiol, 3-Fluor-1,2-propandiol etc.

[0030] Geeignete Verbindungen zur Verwendung als Komponente (b) der vorliegenden Erfindung umfassen auch difunktionelle Materialien, die zwei funktionelle Gruppen enthalten, die zur Reaktion mit Amingruppen der eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung befähigt sind. Einige Beispiele für solche difunktionellen Materialien umfassen Verbindungen wie zum Beispiel Epichlorhydrin, 1,3-Butadiendiepoxid, Bisphenol-A-diglycidylether, 2,2-Bis(brommethyl)1,3-propandiol, 2,2-Bis(chlormethyl)-1,3-propandiol etc., 3-[Bis(glycidyloxymethyl)methoxy]-1,2-propandiol, 1,2,7,8-Diepoxyoctan, Ethylenglycoldiglycidylether etc.

[0031] Geeignete, drei oder mehr gegenüber einem Amin reaktive Gruppen enthaltende Verbindungen umfassen zum Beispiel epoxidiertes Polyisopren, epoxidiertes Leinsamenöl, Trimethylolpropan, Triglycidyläther, Pentaerythrittetraglycidyläther etc.

[0032] Geeignete Alkylenoxide zur Umsetzung mit den in Schritt (1) der vorliegenden Erfindung erzeugten Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen umfassen diejenigen Alkylenoxide, die normalerweise bei der Bildung herkömmlicher Polyetherpolyole verwendet werden. Einige Beispiele für solche Alkylenoxide umfassen Verbindungen wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran etc. Bevorzugte Alkylenoxide für die vorliegende Erfindung umfassen Verbindungen wie Ethylenoxid und Propylenoxid.

[0033] Wenigstens in der Theorie ist es möglich, dass die als Komponente (b) verwendete Verbindung dieselbe wie die in der vorliegenden Erfindung als Komponente (c) verwendete Verbindung ist. Es ist jedoch bevorzugt, verschiedene Verbindungen als Komponente (b) und Komponente (c) zu verwenden.

[0034] Im Allgemeinen erfolgt die Reaktion zwischen der eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung und der 1 bis 10 funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindung mit einer Molmasse von etwa 44 bis etwa 7000, die dazu befähigt ist, mit Amingruppen der eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung zu reagieren, typischerweise durch die Zugabe der Verbindung, die die gegenüber Amin reaktiven Gruppen enthält, zu der eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung bei einer Temperatur von 150°C oder darunter. Die Reaktion beispielsweise mit einem Epoxid ist exotherm, während die Reaktion beispielsweise mit einem Chlorid weniger exotherm ist und etwas Wärme benötigt. Ein Lösungsmittel kann in der Reaktion verwendet werden, ist jedoch nicht wesentlich. Sobald die eine Triazolgruppe enthaltende Verbindung verbraucht ist, ist die Reaktion abgeschlossen. Das resultierende, in Schritt (1) verwendete, Hydroxylgruppen enthaltende Material wird so, wie es ist (d.h. ungereinigt), durch die Umsetzung mit einem Alkylenoxid zur Bildung eines Polyetherpolyols verwendet.

[0035] Polyetherpolyole gemäß der vorliegenden Erfindung können durch jedes der bekannten Verfahren hergestellt werden, die zum Beispiel in den U.S.-Patenten 4 209 609 und 4 421 871, auf deren Offenbarungen hier ausdrücklich Bezug genommen wird, und im britischen Patent 1 398 185 beschrieben sind. Im Allgemei-

nen werden die Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung hergestellt, indem ein Alkylenoxid mit einer Hydroxylgruppen enthaltenden (in Schritt (1) oben gebildeten) Verbindung mit einer Funktionalität von wenigstens 1 gegebenenfalls in Gegenwart eines alkalischen Katalysators hergestellt wird.

[0036] Einige Beispiele für Alkylenoxide, die zur Herstellung der Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, umfassen: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen dieser Alkylenoxide. Kombinationen von Ethylenoxid und Propylenoxid sind besonders bevorzugt. Im Prinzip kann jedes alkalische Material verwendet werden, das dazu fähig ist, die Epoxidierungsreaktion der vorliegenden Erfindung zu katalysieren. Spezielle alkalische Katalysatoren, die sich als besonders geeignete erwiesen haben, umfassen Verbindungen wie beispielsweise Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid, ohne darauf beschränkt zu sein.

[0037] Im Allgemeinen erfolgt die Epoxidierungsreaktion durch das In-Kontakt-Bringen der in Schritt (1) des Verfahrens gebildeten, durch eine Funktionalität von wenigstens 1 gekennzeichneten, Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung mit dem Alkylenoxid (den Alkylenoxiden) bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von 90 bis 180°C unter mäßig erhöhtem Druck gegebenenfalls in Gegenwart des alkalischen Katalysators. Das Epoxidierungsprodukt hat gewöhnlich eine mittlere Hydroxylzahl (bestimmt gemäß ASTM D-2849-69, Hydroxylzahl-Verfahren C) von wenigstens 7, vorzugsweise im Bereich von etwa 100 bis etwa 400. Die Molmassen der Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung (Zahlenmittel, bestimmt durch eine Endgruppenanalyse und die Nennfunktionalität des Polyols) reicht gewöhnlich von etwa 160 bis etwa 32.000, vorzugsweise von etwa 300 bis etwa 1200, am meisten bevorzugt von etwa 400 bis etwa 1000.

[0038] Wenn bei der Herstellung des Polyetherpolyols ein alkalischer Katalysator verwendet wird, wird die resultierende Reaktionsmischung, die den alkalischen Katalysator in Mengen von etwa 0,1% bis etwa 1,0% als KOH enthält, mit einer Säure wie zum Beispiel Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure oder Oxalsäure neutralisiert. Die Neutralisierung kann durch das Vermischen der Säure und der Reaktionsmischung bei Umgebungsbedingungen unter Rühren und das anschließende Destillieren zur Entfernung von überschüssigem Wasser bewerkstelligt werden. Das neutralisierte Polyetherpolyol braucht keinen pH-Wert von exakt 7,0 zu haben. Die Reaktionsmischung kann auf einer leichten Acidität oder Alkalinität, d.h. bei einem pH-Wert von 5 bis 11, vorzugsweise von 6 bis 10, gehalten werden. Wenn das gebildete Salz im Polyol löslich ist, kann es darin verbleiben. Andernfalls kann das Salz zum Beispiel durch Filtration entfernt werden.

[0039] Die neutralisierte Polyetherpolyol-Reaktionsmischung der vorliegenden Erfindung ist klar, d.h. frei von Trübung, und kann in Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen direkt verwendet werden. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen erfolgt durch die Umsetzung der neuen Polyetherpolyole auf der Grundlage von Triazol der vorliegenden Erfindung mit Polyisocyanaten mittels des Polyisocyanat-Additionsverfahrens. Geeignete Polyisocyanate für ein solches Verfahren umfassen zum Beispiel aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Polyisocyanate.

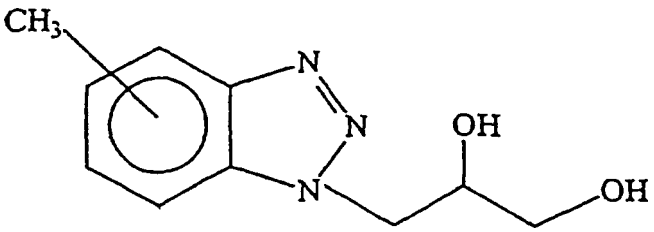
[0040] Diese Erfindung betrifft auch gegenüber Isocyanat reaktive Zusammensetzungen, die die Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung umfassen.

[0041] Die folgenden Beispiele veranschaulichen Einzelheiten des Verfahrens zur Herstellung und Verwendung der Zusammensetzungen dieser Erfindung. Der Rahmen der in der obigen Offenbarung aufgeführten Erfindung wird durch diese Beispiele jedoch nicht eingeschränkt. Für die Fachleute ist ohne weiteres offensichtlich, dass bekannte Variationen der Bedingungen und Verfahren der folgenden präparativen Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen verwendet werden können. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind alle Temperaturen Grad Celsius, und alle Teile bzw. Prozentwerte sind Gew.-Teile bzw. Gew.-%.

BEISPIELE

Beispiel 1:

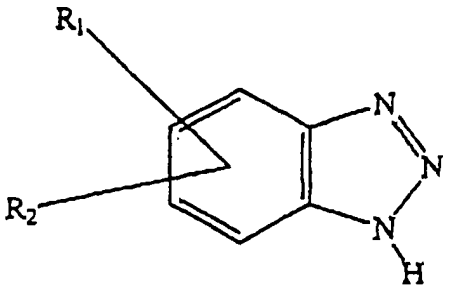
[0042] Tolyltriazol (826 g) wurde in einem Kolben auf 100°C erwärmt, bis es vollständig geschmolzen war. Glycidol (506 g) wurde langsam zugegeben, wobei die Temperatur mittels eines Eiswasserbades auf etwa 100°C gehalten wurde. Die Reaktion wurde für etwa 2 h auf dieser Temperatur gehalten und dann abgekühlt, wodurch das gewünschte Hydroxylgruppen enthaltende Produkt erhalten wurde, bei dem es sich um eine gelbbraune Flüssigkeit handelte. Das Hydroxylgruppen enthaltende Zwischenprodukt wurde mittels Massenspektrometrie analysiert, wodurch die folgende Struktur bestätigt wurde:



[0043] Das oben hergestellte gelbbraune, flüssige, Hydroxylgruppen enthaltende Material (1320 g) wurde in Gegenwart eines KOH-Katalysators bei 110°C mit Propylenoxid (5919 g) umgesetzt. Das flüssige Produkt wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, und die Feststoffe wurden abfiltriert. Das resultierende flüssige Produkt war durch eine OH-Zahl von 128 und eine Viskosität von 344 cps gekennzeichnet.

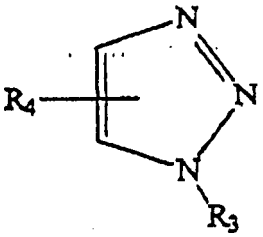
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyethermonools oder -polyols mit einer Funktionalität von 1 bis 10, einem Zahlenmittel der Molmasse von 160 bis 32.000 und einer OH-Zahl von 7 bis 400, umfassend:
(1) die Umsetzung
(a) einer eine Triazolgruppe enthaltenden Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
(i) einem aromatischen Triazol, das der allgemeinen Formel:



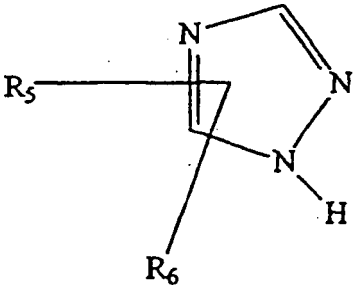
(I)

entspricht, wobei:
R_1 und R_2 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, ein Chloratom, ein Bromatom oder ein Iodatom darstellen;
(ii) einer eine 1,2,3-Triazolgruppe enthaltenden Verbindung, die der allgemeinen Formel:



(II)

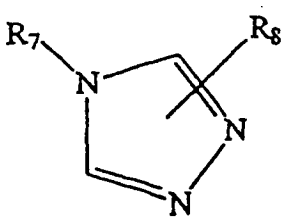
entspricht, wobei:
R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt und
R_4 ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe darstellt,
(iii) einer eine 1,2,4-Triazolgruppe enthaltenden Verbindung, die der allgemeinen Formel:



(III)

entspricht, wobei:

R_5 und R_6 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe darstellen und
(iv) einer eine 1,2,4-Triazolgruppe enthaltenden Verbindung, die der allgemeinen Formel:



(IV)

entspricht, wobei:
R_7 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt, und
R_8 ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Thiolgruppe oder eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe darstellt,
mit
(b) einer Verbindung mit einer Molmasse von 44 bis 7000, die 1 bis 10 funktionelle Gruppen enthält, die dazu fähig sind, mit Amingruppen zu reagieren, wobei, wenn die Triazolverbindung (a) nur sekundäre Amingruppen enthält und Komponente (b) nur eine funktionelle Gruppe enthält, die dazu fähig ist, mit den Amingruppen der Triazolverbindung zu reagieren, diese funktionelle Gruppe keine Halogenidgruppe ist, sofern in dieser Verbindung nicht auch eine oder mehrere Hydroxylgruppen vorhanden sind,
wodurch ein Hydroxylgruppen enthaltendes Material gebildet wird, wobei das Hydroxylgruppen enthaltende Material eine Funktionalität von 1 bis 10, eine Molmasse von 160 bis 8000 und eine OH-Zahl von 7 bis 400 aufweist,
und
2) die Umsetzung des in Schritt 1) erzeugten, Hydroxylgruppen enthaltenden Materials mit einem Alkylenoxid, wodurch das resultierende Polyetherpolyol gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Komponente (a), die Triazolgruppen enthaltende Verbindung, und Komponente (b), die Verbindung mit einer Molmasse von 44 bis 7000, die 1 bis 10 funktionelle Gruppen enthält, die dazu fähig sind, mit Amingruppen von Komponente (a) zu reagieren, in solchen Mengen vorhanden sind, dass 0,8 mol bis zu 1,5 mol von Komponente (a) auf 1 mol von Verbindung (b) vorliegen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei Komponente (a) und Komponente (b) in solchen Mengen vorhanden sind, dass 1 mol bis zu 1,2 mol von Komponente (a) auf 1 mol von Komponente (b) vorhanden sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktion zwischen den Komponenten (a) und (b) bei einer Temperatur zwischen 30 und 150°C erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Komponente (c), das Alkylenoxid, in einer solchen Menge vorhanden ist, dass wenigstens 0,5 mol Alkylenoxid pro Äquivalent der Hydroxylgruppen vorhanden sind, die in der in Schritt (1) gebildeten, Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung vorhanden sind.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei (a) (i) aus der aus Tolyltriazol, Benzotriazol, Chlorbenzotriazol, Ethylbenzotriazol, Hydroxybenzotriazol, Benzotriazolcarbonsäure und Mischungen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei (a) (i) aus der aus Tolyltriazol und Benzotriazol bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei (a) 1,2,3-Triazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, 5-Amino-1,2,4-triazol, 3,5-Diamino-1,2,4-trizaol, 4-Amino-1,2,4-triazol und Mischungen davon umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Verbindung (b) 1–10 funktionelle Gruppen enthält, die zur Reaktion mit Amingruppen fähig sind, wobei die funktionellen Gruppen aus der aus Epoxidgruppen, Halogenidgruppen und Mischungen davon bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktion der in Schritt 1) gebildeten Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung mit der Alkylenoxid-Komponente in Gegenwart eines alkalischen Katalysators erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die resultierenden Polyetherpolyole neutralisiert werden.

12. Polyetherpolyole, hergestellt durch das Verfahren von Anspruch 1.

13. In einem Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans, umfassend die Umsetzung eines Polyisocyanats mit einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe, die Verbesserung dahingehend, dass die gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe das Polyetherpolyol von Anspruch 12 umfasst.

14. Gegenüber Isocyanat reaktive Zusammensetzung, umfassend wenigstens ein Polyol, wobei das Polyol das Polyetherpolyol von Anspruch 12 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen