

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-95721

(P2010-95721A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 65/28 (2006.01)</b>	CO8G 65/28	4J005
<b>CO8G 65/332 (2006.01)</b>	CO8G 65/332	4J034
<b>CO8G 18/48 (2006.01)</b>	CO8G 18/48	F

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L 外国語出願 (全 67 頁)

(21) 出願番号	特願2009-238002 (P2009-238002)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成21年10月15日 (2009.10.15)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	10 2008 051 882.4		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成20年10月16日 (2008.10.16)		ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルターゼン
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルエステルポリオール製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 脂肪酸エステルおよびZerewitinoff活性水素原子を有する開始化合物から出発するポリエーテルエステルポリオールの製造方法を提供する。

【解決手段】 Zerewitinoff活性水素原子を有する開始化合物(a)を、少なくとも1つのアルキレンオキシド(b)と、第三アミンおよび所望により置換されたイミダゾールからなる群から選択される少なくとも1つのアミン(c)の存在下および少なくとも1つの脂肪酸エステル(d)の存在下に反応させることを含んでなる、第1のポリエーテルエステルポリオールの製造方法であって、(d)を、(b)の計量添加前、添加中または添加後に添加し、成分(b)の計量添加前に、第2のポリエーテルエステルポリオール(e)を、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の合計重量を基準に3.0~20.0重量%の量で、成分(a)

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

Zerewitinoff 活性水素原子を有する開始化合物 (a) を、少なくとも 1 つのアルキレンオキシド (b) と、第三アミンおよび所望により置換されたイミダゾールからなる群から選択される少なくとも 1 つのアミン (c) の存在下および少なくとも 1 つの脂肪酸エステル (d) の存在下に反応させることを含んでなる、第 1 のポリエーテルエステルポリオールの製造方法であって、

(d) を、(b) の計量添加前、添加中または添加後に添加し、成分 (b) の計量添加前に、第 2 のポリエーテルエステルポリオール (e) を、成分 (a)、(b)、(c)、(d) および (e) の合計重量を基準に 3.0 ~ 20.0 重量% の量で、成分 (a)、(c) および所望により (d) と混合する方法。

10

**【請求項 2】**

(e) を、成分 (a)、(b)、(c)、(d) および (e) の合計重量を基準に、3.0 ~ 20.0 重量% の量で使用する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

(e) を、成分 (a)、(b)、(c)、(d) および (e) の合計重量を基準に、5.0 ~ 15.0 重量% の量で使用する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

(a) が、60 ~ 400 の範囲内の融点を有するか、または 60 ~ 400 の温度範囲において分解する請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

(a) が、80 ~ 300 の範囲内の融点を有するか、または 80 ~ 300 の温度範囲において分解する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

(a) が、95 ~ 280 の範囲内の融点を有するか、または 95 ~ 280 の温度範囲において分解する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

(a) が、サッカロース、ペンタエリトリール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ビスフェノール F、ビスフェノール A、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ジアミノトルエンの異性体、ジアミノジフェニルメタンの異性体、ホルムアルデヒドとフェノール、メラミンまたは尿素のメチロール基含有縮合生成物、およびマンニヒ塩基からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

30

**【請求項 8】**

(b) が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、およびスチレンオキシドからなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

(c) が、N,N-ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノール、N-メチルジエタノールアミン、トリメチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン、1,4-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、未置換イミダゾール、およびアルキル置換されたイミダゾール誘導体からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

40

**【請求項 10】**

(d) を、綿実油、落花生油、ヤシ油、アマニ油、パーム核油、オリーブ油、コーン油、パーム油、ヒマシ油、レスケレツラ油、ナタネ油、ダイズ油、ジャトロファ油、ヒマワリ油、ニシン油、イワシ油、または獣脂の形態で使用する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

(d) を、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸またはアカリド

50

ン酸に基づく脂肪酸エステル形態で使用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

(b) の計量添加および (d) の添加を同時に行うか、または初めに (b) の計量添加を、計量導入する (b) の合計量を基準に 10 ~ 70 重量 % の量で行い、次いで (d) の添加を行い、次いで (b) の計量添加を、計量導入する (b) の合計量を基準に 30 ~ 90 重量 % の量で行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

(e) が、150 ~ 1150 mg KOH の範囲内の OH 価を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

(e) が、200 ~ 1000 mg KOH の範囲内の OH 価を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

第 2 のポリエーテルエステルポリオール (e) が、第 1 のポリエーテルエステルポリオールと同一である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 に記載の方法によって製造したポリエーテルエステルポリオール。

【請求項 1 7】

ポリエーテルエステルポリオールが、最初に添加した成分 (a) の量を基準に、1.0 重量 % までの成分 (a) を含有する請求項 1 6 に記載のポリエーテルエステルポリオール。

【請求項 1 8】

(1) 請求項 1 に記載の方法によって得られた少なくとも 1 つのポリエーテルエステルポリオールおよび所望によりさらなるイソシアネート反応性成分、(2) 少なくとも 1 つの有機ポリイソシアネートから、(3) 所望により少なくとも 1 つの発泡剤の存在下に、(4) 所望により少なくとも 1 つの触媒の存在下に、および (5) 所望によりさらなる添加剤の存在下に製造した固体または発泡ポリウレタン材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脂肪酸エステルおよび Zerewitinoff 活性水素原子を有する開始化合物から出発するポリエーテルエステルポリオールの製造方法、ならびに、硬質または発泡ポリウレタン材料の製造における該ポリエーテルエステルポリオールの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

再生可能な原料に基づくポリオール、例えば、脂肪酸トリグリセリド、糖、ソルビトール、グリセロールおよび脂肪酸アルコールの二量体などが、ポリウレタンに基づく材料の製造のための出発原料として、既に様々な方法で使用されている。このような化合物の使用は、将来においてさらに増大すると予測されている。その理由は、再生可能な供給源からの生成物は、環境バランスに良い影響を有しており、それと同時に、石油化学に基づく原料の利用可能性が、中～長期的に減少するであろうためである。

【0003】

糖、グリセロールおよびソルビトール、さらにはオリゴ糖または多糖の、他のポリエーテルまたはポリエステルポリオール(これらはポリウレタン化学において普通に使用される)中での劣った溶解性は、ポリウレタン配合物中のポリオール成分としてのこれらの増大した使用にとって妨げとなる。さらに、これらの物質は、多数のヒドロキシル基を含んでいるため、少量で使用したときであっても、非常に高い OH 価をポリオール成分に与える。

【0004】

脂肪酸トリグリセリドは、再生可能な供給源から大量に得られ、従って、特許文献 1 の教示に従うポリウレタン原料のための有利な基礎を形成する。硬質フォームの製造のため

10

20

30

40

50

の配合物において、この種類の化合物は、炭化水素ベースの発泡剤の溶解性を大きく増大させることによって区別される。

【0005】

ペンタエリトリール、糖、および他のオリゴ糖および多糖、および糖アルコール(例えば、マンニトールまたはソルビトール)は、通常、ポリエーテルエステルポリオールの製造のための反応温度を超える融点を有するか、または融点に到達する前に分解する。このような化合物を、特許文献1の方法に従ってアルキレンオキシドによるアルコキシ化のために脂肪酸エステルと一緒に使用したときに、開始化合物がアルキレンオキシド付加段階の初期において反応混合物中に溶解するのが困難であるため、反応が始まりにくい。従って、反応器中の圧力が高くなり、反応器の安全に関する圧力限界をたやすく超えることがある。従って、反応が安全に進行することを確実にするために、アルキレンオキシドを、反応混合物に非常にゆっくりかまたは中断しながら計量導入しなければならない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】欧州特許出願公開第1923417号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、計量導入するアルキレンオキシドを滑らかに吸収し、従ってそれを連続的に添加しうることを確実にするポリエーテルエステルポリオールの製造方法を提供することであった。特に、この方法は、通常反応温度を超える融点を有する開始化合物(即ち100を超える融点を有する開始化合物)に基づくポリエーテルエステルポリオールの製造に、あるいは、通常反応温度において分解する傾向を有する開始化合物に基づくポリエーテルエステルポリオールの製造に適しているべきである。

20

【0008】

アルキレンオキシドの連続計量添加は、安全に関する圧力限界を超えないように行うべきである。もちろん、これは、個々の場合に使用する装置に関する条件によって支配されるが、好ましくは、方法を1mバール~10バールの圧力範囲内で行うのが普通であり、1mバール~4バールの圧力範囲が特に好ましい。

30

【0009】

本発明のさらなる目的は、上記した目的を達成し、それと同時に、脂肪酸エステルおよびアルキレンオキシドと開始化合物との共通する反応のために先行技術から知られる方法の有利な特性を維持することであった。特に、脂肪酸エステルが、生成するポリエーテルエステルポリオール中に完全に導入されることを確実にすべきである。さらに、本発明の方法によって製造したポリエーテルエステルポリオールは、硬質ポリウレタンフォーム配合物(これを用いて、迅速脱型可能な硬質フォームを得ることができる)の製造に適しているべきである。さらに、本発明の方法によって得られるポリエーテルエステルポリオールは、炭化水素ベースの発泡剤に対するフォーム配合物の吸収能力を改善すべきである。

40

【0010】

本発明のさらなる目的は、Zerewitinoff活性水素原子を有する開始化合物を、できるだけ完全にポリエーテルエステルポリオール中に導入するポリエーテルエステルポリオールの製造方法を提供することであった。特に、99重量%以上の開始化合物が、ポリエーテルエステルポリオール中に導入されるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の1つの態様は、Zerewitinoff活性水素原子を有する開始化合物(a)を、少なくとも1つのアルキレンオキシド(b)と、第三アミンおよび所望により置換されたイミダゾールからなる群から選択される少なくとも1つのアミン(c)の存在下および少なくとも1つの脂肪酸エステル(d)の存在下に反応させることを含んでなる、第1のポリエーテルエ

50

ステルポリオール( e )の製造方法であって、

( d )を、( b )の計量添加前、添加中または添加後に添加し、成分( b )の計量添加前に、第 2 のポリエーテルエステルポリオール( e )を、成分( a )、( b )、( c )、( d )および( e )の合計重量を基準に 3.0 ~ 20.0 重量%の量で、成分( a )、( c )および所望により( d )と混合する方法である。

【 0 0 1 2 】

本発明の別の態様は、( e )を、成分( a )、( b )、( c )、( d )および( e )の合計重量を基準に、3.0 ~ 20.0 重量%の量で使用する上記方法である。

本発明の別の態様は、( e )を、成分( a )、( b )、( c )、( d )および( e )の合計重量を基準に、5.0 ~ 15.0 重量%の量で使用する上記方法である。

10

【 0 0 1 3 】

本発明の別の態様は、( a )が、60 ~ 400 の範囲内の融点を有するか、または 60 ~ 400 の温度範囲において分解する上記方法である。

本発明の別の態様は、( a )が、80 ~ 300 の範囲内の融点を有するか、または 80 ~ 300 の温度範囲において分解する上記方法である。

本発明の別の態様は、( a )が、95 ~ 280 の範囲内の融点を有するか、または 95 ~ 280 の温度範囲において分解する上記方法である。

【 0 0 1 4 】

本発明の別の態様は、( a )が、サッカロース、ペンタエリトリトール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ビスフェノール F、ビスフェノール A、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ジアミノトルエンの異性体、ジアミノジフェニルメタンの異性体、ホルムアルデヒドとフェノール、メラミンまたは尿素のメチロール基含有縮合生成物、およびマンニヒ塩基からなる群から選択される上記方法である。

20

【 0 0 1 5 】

本発明の別の態様は、( b )が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、およびスチレンオキシドからなる群から選択される上記方法である。

【 0 0 1 6 】

本発明の別の態様は、( c )が、N,N-ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノール、N-メチルジエタノールアミン、トリメチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン、1,4-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、未置換イミダゾール、およびアルキル置換されたイミダゾール誘導体からなる群から選択される上記方法である。

30

【 0 0 1 7 】

本発明の別の態様は、( d )を、綿実油、落花生油、ヤシ油、アマニ油、パーム核油、オリーブ油、コーン油、パーム油、ヒマシ油、レスケレツラ油、ナタネ油、ダイズ油、ジャトロファ油、ヒマワリ油、ニンジン油、イワシ油、または獣脂の形態で使用する上記方法である。

【 0 0 1 8 】

本発明の別の態様は、( d )を、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸またはアカリドン酸(acharidonic acid)に基づく脂肪酸エステル( e )の形態で使用する上記方法である。

40

【 0 0 1 9 】

本発明の別の態様は、( b )の計量添加および( d )の添加を同時に行うか、または初めに( b )の計量添加を、計量導入する( b )の合計量を基準に 10 ~ 70 重量%の量で行い、次いで( d )の添加を行い、次いで( b )の計量添加を、計量導入する( b )の合計量を基準に 30 ~ 90 重量%の量で行う上記方法である。

【 0 0 2 0 】

50

本発明の別の態様は、(e)が、150～1150mg KOHの範囲内のOH価を有する上記方法である。

本発明の別の態様は、(e)が、200～1000mg KOHの範囲内のOH価を有する上記方法である。

【0021】

本発明の別の態様は、第2のポリエーテルエステルポリオール(e)が、第1のポリエーテルエステルポリオールと同一である上記方法である。

本発明のさらに別の態様は、上記方法によって製造したポリエーテルエステルポリオールである。

【0022】

本発明のさらに別の態様は、(1)請求項1に記載の方法によって得られた少なくとも1つのポリエーテルエステルポリオールおよび所望によりさらなるイソシアネート反応性成分、(2)少なくとも1つの有機ポリイソシアネートから、(3)所望により少なくとも1つの発泡剤の存在下に、(4)所望により少なくとも1つの触媒の存在下に、および(5)所望によりさらなる添加剤の存在下に製造した固体または発泡ポリウレタン材料である。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例Fの反応初期段階の導入、圧力および温度プロフィールを示すグラフである。

【図2】実施例Gの反応初期段階の導入、圧力および温度プロフィールを示すグラフである。

【図3 - a】実施例Hの反応初期段階の導入、圧力および温度プロフィールを示すグラフである。

【図3 - b】実施例Hの反応初期段階の導入、圧力および温度プロフィールを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

上記した目的は、Zerewitinoff活性水素原子を有する開始化合物(a)を、少なくとも1つのアルキレンオキシド(b)と、第三アミン、未置換イミダゾールおよび置換イミダゾールからなる群から選択される少なくとも1つのアミン(c)の存在下および少なくとも1つの脂肪酸エステル(d)の存在下に反応させるポリエーテルエステルポリオールの製造方法であって、

(d)の添加を、(b)の計量添加前、添加中または添加後に行い、成分(b)の計量添加前に、ポリエーテルエステルポリオール(e)を、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の全部を基準に3.0～20.0重量%の量で、成分(a)、(c)および所望により(d)と混合する方法によって達成される。

【0025】

(d)の添加を(b)の計量添加後に行うときには、特定量(重量による)(d)を、常に(b)の計量添加前または添加中に添加する。

成分(d)は、一度にまたは少しずつ、即ち、2、3、4回またはそれ以上に分けて添加することができる。

【0026】

成分(e)は、好ましくは、本発明の方法によって得られるポリエーテルエステルポリオールそれ自体であるか、または欧州特許出願公開第1923417号明細書(特許文献1)に従う方法によって得られるポリエーテルエステルポリオールである。

【0027】

本発明の方法は、アルキレンオキシド(b)の迅速かつ連続的な添加を可能にし、反応器の安全に関する圧力限界を超えるために中断しなければならない計量アルキレンオキシド添加を排除する。

【0028】

10

20

30

40

50

ポリエーテルエステルポリオール(e)は、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の全部を基準に、好ましくは3.0~20.0重量%の量、特に好ましくは5.0~15.0重量%の量で使用する。

【0029】

開始化合物(a)のポリエーテルエステルポリオール(e)に対する比は、好ましくは1.0~5.0の範囲内、特に好ましくは2.0~5.0の範囲内である。

【0030】

開始化合物(a)は、好ましくは60~400の範囲内、特に好ましくは80~300の範囲内、最も特に好ましくは95~280の範囲内の融点を有するか、または該化合物はこれらの温度範囲内で分解する。

10

【0031】

成分(a)は、好ましくは、サッカロース、ペンタエリトリール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールF、ビスフェノールA、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ジアミノトルエンの異性体、ジアミノジフェニルメタンの異性体、ホルムアルデヒドとフェノールまたはメラミンまたは尿素のメチロール基含有縮合生成物、ならびにマンニヒ塩基からなる群から選択される。また、水素化デンプン加水分解生成物に基づく高官能性の開始化合物を使用することもできる。このような化合物は、例えば、欧州特許出願公開第1525244号に記載されている。また、成分(a)を、上記した化合物の混合物の形態で使用することもできる。特に好ましいのは、ソルビトールおよびサッカロースまたは成分(a)の化合物の混合物である。

20

【0032】

開始化合物(a)は、好ましくは2~35の範囲内、特に好ましくは2~8の範囲内の官能価を有する。

開始化合物(a)は、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の全部を基準に、好ましくは5~60重量%、特に好ましくは10~50重量%の量で使用する。

【0033】

もちろん、同時開始剤として、即ち、成分(a)に加えて存在する化合物として、Zerewitinoff活性水素原子を含む、より容易に溶融するかまたは液体の化合物を使用することもできる。その例は、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリエタノールアミン、ヒドロキノン、ピロカテコールおよびレゾルシノールである。さらなるアミノ基含有開始剤または同時開始化合物の例は、アンモニア、エタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、トルイジンの異性体、ならびに、高級核生成物(ジアミノジフェニルメタンを与えるアニリンとホルムアルデヒドとの縮合において生成する)である。さらに、環式カルボン酸無水物とポリオールの開環生成物を、開始剤または同時開始化合物として使用することもできる。その例は、一方の無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸と、他方のエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまたはソルビトールの開環生成物である。開始剤または同時開始化合物を、本発明の方法において任意の混合物として使用することができる。

30

40

【0034】

N、OまたはSに結合した水素は、それが、Zerewitinoffにより発見された方法に従ってヨウ化メチルマグネシウムとの反応によってメタンを生成するときに、Zerewitinoff活性水素と称される(単に「活性水素」と称されることもある)。Zerewitinoff活性水素を有する化合物の代表例は、官能基としてカルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、イミノまたはチオール基を含む化合物である。

50

## 【0035】

成分(b)は、好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシドおよびスチレンオキシドからなる群から選択される。成分(b)は、特に好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドとエチレンオキシドの混合物である。成分(b)は、最も特に好ましくはプロピレンオキシドである。アルキレンオキシド(b)は、反応混合物に、個々に、混合物として、または連続して供給することができる。アルキレンオキシドを連続して計量導入するときには、製造したポリエーテルエステルポリオールは、ブロック構造を有するポリエーテル鎖を含んでいる。エチレンオキシドブロックを有する生成物は、例えば、より高い濃度の第一級末端基(これは、イソシアネートに対するより高い反応性を系に与える)によって特徴付けられる。使用するアルキレンオキシド(b)は、意図する最終生成物(即ち、製造するポリウレタン材料)の所望の特性に鑑みて選択する。

10

## 【0036】

アルキレンオキシド(b)は、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の全部を基準に、好ましくは5~85重量%の量、特に好ましくは15~75重量%の量で使用する。

## 【0037】

成分(c)のために使用しうるアミンの包括的な概説が、M. Ionescuら[「Advances in Urethanes Science and Technology」、1998、14、第151-218頁]により供されている。成分(c)は、好ましくは、N,N-ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノール、N-メチルジエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン、1,4-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、未置換イミダゾールおよびアルキル置換イミダゾール誘導体からなる群から選択される。成分(c)は、特に好ましくは未置換イミダゾールである。成分(c)は、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の全部を基準に、200~10,000ppmの濃度、特に好ましくは200~5000ppmの濃度で使用する。

20

## 【0038】

好ましくは、本発明の方法における触媒として、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属カルボン酸塩またはアルカリ土類水酸化物を使用しない。本発明の方法において、第三アミン、未置換イミダゾールおよび置換イミダゾールからなる群から選択されるアミンに基づく触媒のみを使用するのが好ましい。

30

## 【0039】

本発明の範囲内において、表現「脂肪酸エステル」は、脂肪酸グリセリド、特に、1官能および多官能アルコールに基づく脂肪酸トリグリセリドおよび/または脂肪酸エステルを指す。また、上記した脂肪酸エステルの脂肪酸基は、例えばヒマシ油の場合のように、ヒドロキシル基を保持することができる。同様に、ヒドロキシル基の導入によって脂肪酸基が修飾された脂肪酸エステルを使用することもできる。このような脂肪酸基は、例えば、二重結合のエポキシ化およびその後のオキシラン環の開環(求核試薬を用いて、またはヒドロホルム化および水素化の反応順序による)によって得ることができる。同様に、不飽和脂肪酸エステルにヒドロキシル基を導入するために、比較的高温で酸素が使用されることも多い。

40

## 【0040】

先行技術において知られるあらゆるトリグリセリドを、本発明の方法において使用することができる。挙げることができる例には、綿実油、落花生油、ヤシ油、アマニ油、パーム核油、オリーブ油、コーン油、パーム油、ジャトロファ油、ヒマシ油、レスケレツラ油、ナタネ油、ダイズ油、ヒマワリ油、ニシン油、イワシ油および獣脂が含まれる。もちろん、他の1官能または多官能アルコールの脂肪酸エステル、ならびに、グリセロール1分子あたりに3つより少ない脂肪酸を有する脂肪酸グリセリドを、本発明の方法において使用することもできる。脂肪酸(トリ)グリセリドならびに他の1官能および多官能アルコールの脂肪酸エステルを、混合物の形態で使用することもできる。

50

## 【0041】

本発明の方法において、脂肪酸エステル中にヒドロキシル基を含まない脂肪酸エステルまたは脂肪酸トリグリセリド、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸またはアカリドン酸あるいはこれらの混合物のエステルまたはトリグリセリドを、成分(d)として、所望のポリエーテルエステルポリオールに好ましく変換することができる。

## 【0042】

特に好ましくは、ナタネ油、ダイズ油またはジャトロファ油を成分(d)として使用する。

10

本発明の方法において、成分(d)を、成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の全部を基準に、好ましくは5~80重量%の量、特に好ましくは20~60重量%の量で使用する。

## 【0043】

ポリエーテルエステルポリオール(e)は、好ましくは150~1150mg KOHの範囲内、特に好ましくは200~1000mg KOHの範囲内のOH価を有する。

好ましくは、ポリエーテルエステルポリオール成分(e)は、本発明の方法によって製造するポリエーテルエステルポリオールと同じ物理的特性(即ち、同じ粘度および同じOH価)を有する。

また好ましくは、ポリエーテルエステルポリオール成分(e)は、本発明の方法によって得られるポリエーテルエステルポリオールそれ自体である。

20

## 【0044】

最初に添加した成分(a)の合計量を基準に1.0重量%までの成分(a)が、本発明の方法によって製造したポリエーテルエステルポリオール中に未反応のまま残存してよい。

## 【0045】

好ましい態様において、成分(b)の計量添加および成分(d)の添加を同時に行う。

さらに好ましい態様において、初めに成分(b)の計量添加を、計量導入する成分(b)の合計量を基準に10~70重量%の量で行い、次いで成分(d)の添加を行い、次いで成分(b)の残りの計量添加を、計量導入する成分(b)の合計量を基準に30~90重量%の量で行う。

30

## 【0046】

好ましい態様において、本発明の方法を次のように行う。成分(a)、(c)および(e)を反応器に導入し、アルキレンオキシド(b)と、不活性ガス雰囲気下、80~170の範囲内、好ましくは100~130の範囲内の温度で反応させる。アルキレンオキシド(b)は、反応器に連続的に計量導入する。次いで、成分(d)の添加およびアルキレンオキシド(b)のさらなる計量添加を、不活性ガス雰囲気下、80~170の温度、特に好ましくは100~130の温度で行う。もちろん、アルキレンオキシド導入段階中に、反応温度を、上記の境界内で変化させることができる。高いエポキシド変換速度および低い副産物生成に関する最適を達成するために、比較的低い分子量のエポキシドの供給に高い温度を適用することができ、比較的高い分子量に比較的低い温度を適用することができ、一方、反応後の工程は、再び比較的高い温度で行うことができる。同様に、最初に感受性の開始化合物(例えばスクロースなど)を低い反応温度でアルコキシル化し、開始剤の十分な変換度が達成されたときに、比較的高い温度に変えることもできる。発熱アルキレンオキシド付加反応の温度を、冷却によって狙ったレベルに維持する。発熱反応する重合のための反応器の設計における最新技術(例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第B4巻、第167頁以降、第5版、1992を参照)によれば、通常、そのような冷却は、反応器壁(例えば、二重壁ジャケット、半パイプコイルなど)によって、さらには、反応器の内側にまたは外側の再循環ループに位置する熱移動表面、例えば、冷却コイル、冷却束、プレート-、管束-または混合-熱交換器によって供される。これらは、効率的な冷却

40

50

を計量添加の開始の最初から供することができるように設計すべきである。

【0047】

一般に、反応器内容物の良好な混合を、市販の攪拌デバイスの適用および設計により、全ての反応段階において供すべきである。特に、1段階または多段階攪拌機あるいは全充填高さにわたる広範囲作用を有する攪拌機が適している(例えば、Handbuch Apparate ; Vulkan-Verlag Essen、第1版、(1990)、第188-208頁を参照)。ここで、全反応器内容物を基準に通常は0.2 ~ 5 W / Lの範囲内の平均体積比混合電力入力、比較的低い液体レベルにおいて規定通りに、および攪拌デバイスの近辺において、相応して比較的高レベルの比混合電力入力と特に関係する。最新技術に従って最適攪拌効果を達成することができるために、反応器は、パッフル(例えば、平らなまたは管状のパッフル)および冷却パイプ(または冷却束)の組合せを装備することができ、これを、反応器底部を横切って伸ばすこともできる。また、混合デバイスの混合電力を、反応器内側の液体レベルに依存して変化させて、反応の臨界相中の特に高い電力入力を供することもできる。例えば、これは、開始剤としてスクロースを用いたときに、反応の開始時に存在しうる固体成分を含有する分散液を、特に激しく混合するのに有益であろう。さらに、適する攪拌デバイスの適切な選択は、液体反応混合物中の固体開始剤の十分な分散作用を確保することを必要とする。ここで、反応器底部から近い距離において作用する混合要素ならびに液体-固体懸濁液に非常に適する混合デバイスを適用するのが好ましい。さらに、攪拌機の幾何は、例えば、計量導入後および反応相後の残留アルキレンオキシドの除去中などの反応生成物の発泡傾向を最少にするのを助けるべきである。このような場合、液体表面の連続混合を供する攪拌デバイスが適することが示された。状況に依存して、攪拌機シャフトを、規定通りに底部軸受およびさらなる側部支持軸受で支持してもよい。シャフトは、頂部または底部から駆動させてよい(シャフトの中心または偏心位置を用いて)。

10

20

【0048】

もちろん別法として、専ら熱交換器を装備した再循環ループを用いて、または攪拌機に加えてさらなる混合成分として再循環ループを操作することによって、所望の混合を達成することもできる(反応器内容物を、必要に応じて、通常は1時間あたり1 ~ 50回再循環させる)。

【0049】

アルキレンオキシド(b)の連続計量添加は、両工程において、安全に関する圧力限界を超えないようにして行う。もちろん、これは、個々の場合に存在する装置関連の条件によって支配されるが、通常は、この過程を、1 m パール ~ 10 パールの圧力範囲で行うのが好ましく、1 m パール ~ 4 パールの圧力範囲が特に好ましい。

30

【0050】

特に、エチレンオキシドを含むアルキレンオキシド混合物または純粋なエチレンオキシドを導入するときには、十分な不活性ガス分圧が、反応相の開始時および連続導入段階において、反応器内側で維持されることに注意しなければならない。適する不活性ガスは、例えば、希ガスまたは窒素である。アルキレンオキシドを、反応器に異なる手段で導入することができる。反応器内側の気相への供給、または例えば反応器底部の近くに取り付けた浸漬管または散布リングによって、液相の十分に混合された領域への直接供給が可能である。アルキレンオキシドのブレンドを導入する場合、それぞれのアルキレンオキシドを、別々にまたは予備ブレンドとして導入することができる。アルキレンオキシドの予備ブレンドは、例えば、接続導入ライン中に位置する混合ユニットによって行うことができる(「インライン-ブレンド」)。また、アルキレンオキシドを、予備ブレンドとしてまたは個々に、再循環ループの圧力側に導入するのも有益であることがわかった。このような場合、反応媒体との良好な混合を達成するために、高剪断混合ユニットをアルキレンオキシド / 反応媒体流中に導入するのが有益であることがわかった。

40

【0051】

成分(b)の計量添加が完了したときに、後反応が続き、さらなる圧力低下が反応容器において観察されなくなり次第、その終点到達する。必要なら、痕跡量の残存アルキレン

50

オキシドを、真空工程、不活性ガス除去工程または蒸気除去工程によって後に除去することができる。

【0052】

一般に、多種多様の反応器タイプが本発明の方法に適している。通常は、高さ/直径の比が1:1~10:1である円筒状容器が使用されている。反応器底部の幾何は、例えば、球、円錐、平面または楕円形のものであることができる。

【0053】

フェノール誘導体および/またはアミンに基づく酸化防止剤を、本発明の方法によって得られるポリエーテルエステルポリオールに添加することができる。

【0054】

本発明の方法によって得られるポリエーテルエステルポリオールは、固体または発泡ポリウレタン材料ならびにポリウレタンエラストマーの製造のための出発成分として使用することができる。これらのポリウレタン材料およびエラストマーは、イソシアヌレート、アロファネートおよびビウレット構造単位を含むこともできる。

【0055】

これらの材料を製造するために、

1. 本発明に係るポリエーテルエステルポリオールを、所望によりさらなるイソシアネート反応性成分と混合し、
2. 有機ポリイソシアネートと、
3. 所望により発泡剤の存在下、
4. 触媒の存在下、
5. 所望により他の添加剤(例えば気泡安定剤など)の存在下に反応させる。

【0056】

ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルカーボネートポリオール、ポリエステルカーボネートポリオール、ポリエーテルエステルカーボネートポリオールおよび/または低分子量の鎖延長剤および/または架橋剤(6~1870mg KOH/gのOH価またはNH価を有する)を、所望により、さらなるイソシアネート反応性成分として本発明に係るポリエーテルエステルポリオールと混合することができる。

【0057】

この目的に適するポリエーテルポリオールは、例えば、触媒としてアルカリ水酸化物またはアルカリアルコラートの存在下に、および少なくとも1つの開始剤分子(これに結合した2~8個のZerewitinoff活性水素原子を含む)を添加して、アルキレンオキシドのアニオン重合によって、あるいは、ルイス酸(例えば、五塩化アンチモンまたはフッ化ホウ素エーテラート)の存在下に、アルキレンオキシドのカチオン重合によって得ることができる。また適する触媒は、もちろん、二重金属シアニド錯体型のものであり、これらは、例えば、米国特許第3404109号、米国特許第3829505号、米国特許第3941849号、米国特許第5158922号、米国特許第5470813号、欧州特許出願公開第700949号、欧州特許出願公開第743093号、欧州特許出願公開第761708号、国際公開第97/40086号、国際公開第98/16310号および国際公開第00/47649号に記載されている。適するアルキレンオキシドならびに適する開始化合物は、既に上記パラグラフに記載した。さらに、ルイス酸重合可能な環式エーテルとしてテトラヒドロフランおよび開始剤分子として水が挙げられる。ポリエーテルポリオール、好ましくはポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオールは、好ましくは数平均分子量200~8000Daを有する。また、適するポリエーテルポリオールは、ポリマー修飾したポリエーテルポリオール、好ましくはグラフトポリエーテルポリオール、特にスチレンおよび/またはアクリロニトリルに基づくものであり、これらは、有利には上記したポリエーテルポリオール、ならびにポリエーテルポリオール分散液(分散相として、通常は1~50重量%、好ましくは2~25重量%の量で、無機充填剤を含むポリウレタン、ポリ尿素、ポリヒドラジド、それに結合したtert-アミノ基、および/または

10

20

30

40

50

メラミンを含む)中での、アクリロニトリル、スチレン、または好ましくはスチレンとアクリロニトリルの混合物(例えば、90:10~10:90、好ましくは70:30~30:70の重量比)の現場重合によって製造される。

#### 【0058】

適するポリエステルポリオールは、例えば、2~12個の炭素原子を含む有機ジカルボン酸、および2~12個の炭素原子、好ましくは2~6個の炭素原子を含む多価アルコール、好ましくはジオールから製造することができる。ジカルボン酸として、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸が考慮される。ジカルボン酸を、個々にまたは互いの混合物として使用することができる。遊離のジカルボン酸に代えて、対応するジカルボン酸誘導体、例えば、1~4個の炭素原子を含むアルコールのジカルボン酸モノおよび/またはジエステルあるいはジカルボン酸無水物などを使用することもできる。好ましいのは、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸(例えば、20~35/40~60/20~36重量部の比にある)のジカルボン酸混合物、特にアジピン酸の使用である。2価および多価アルコールの例は、エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールである。好ましいのは、1,2-エタンジオール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、または少なくとも2つの上記した多価アルコールの混合物、特にエタンジオール、1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサジオールの混合物、グリセロールおよび/またはトリメチロールプロパンの使用である。また、ラクトン(例えば-カプロラクトン)またはヒドロキシカルボン酸(例えばヒドロキシカプロン酸およびヒドロキシ酢酸)のポリエステルポリオールを使用することもできる。

10

20

30

40

50

#### 【0059】

ポリエステルポリオールの製造のために、有機の芳香族または脂肪族ポリカルボン酸および/またはポリカルボン酸誘導体と多価アルコールを、触媒なしでまたはエステル化触媒の存在下に、有利には不活性ガス(例えば、窒素、ヘリウムまたはアルゴン)の雰囲気中、さらには150~300、好ましくは180~230の温度での溶融物において、所望により減圧下に、所望の酸価およびOH価に到達するまで、重縮合にかけることができる。酸価は、有利には10未満、好ましくは2.5未満である。

#### 【0060】

好ましい製造方法によれば、エステル化混合物を、上記した温度で、80~30、好ましくは40~30の酸価になるまで、常圧下に、次いで500mバール未満、好ましくは1~150mバールの圧力下で重縮合にかける。エステル化触媒として、例えば、金属、金属酸化物または金属塩の形態にある鉄、カドミウム、コバルト、鉛、亜鉛、アンチモン、マグネシウム、チタンおよびスズ触媒が考慮される。しかし、芳香族または脂肪族カルボン酸と多価アルコールとの重縮合を、縮合水の共沸蒸留のための希釈剤および/または同調剤(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンまたはクロロベンゼンなど)の存在下に、液相中で行うこともできる。

#### 【0061】

所望のOH価、官能価および粘度を得るために選択するジカルボン酸(誘導体)と多価アルコールの比、ならびに選択するアルコール官能価は、当業者なら簡単に決定することができる。

#### 【0062】

適するポリカーボネートポリオールは、自体既知の種類のものであり、例えば、ジオール、例えば、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、オリゴ

-テトラメチレングリコールおよび/またはオリゴ-ヘキサメチレングリコールと、ジアリールカーボネートおよび/またはジアルキルカーボネート、例えば、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ならびに - -ビスクロロフォーメートまたはホスゲンとの反応によって製造することができる。

【0063】

低分子量の2官能の鎖延長剤および/または低分子量の好ましくは3官能または4官能の架橋剤を、PUR材料の機械的特性(特に硬さ)を修飾するために、本発明に従って使用するポリエーテルエステルポリオールに添加することができる。適する鎖延長剤、例えば、アルカンジオール、ジアルキレングリコールおよびポリアルキレンポリオール、ならびに架橋剤、例えば、3価または4価アルコールおよび官能価3~4を有するオリゴマーのポリアルキレンポリオールは、通常は分子量<800、好ましくは18~400、特に60~300Daを有する。鎖延長剤として、2~12個の炭素原子を含むアルカンジオール、例えば、エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、特に1,4-ブタンジオール、ならびに、4~8個の炭素原子を含むジアルキレングリコール、例えば、ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコール、ならびにポリオキシアルキレングリコールを使用するのが好ましい。また適するのは、通常は12個以下の炭素原子を含む分岐鎖および/または不飽和のアルカンジオール、例えば、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-ブテン-1,4-ジオールおよび2-ブチン-1,4-ジオール、テレフタル酸と2~4個の炭素原子を含むグリコールとのジエステル、例えば、テレフタル酸ビス-エチレングリコールエステルまたはテレフタル酸ビス-1,4-ブチレングリコールエステル、ならびに、ヒドロキノンまたはレゾルシノールのヒドロキシアルキレンエーテル、例えば、1,4-ジ-( -ヒドロキシエチル)-ヒドロキノンまたは1,3-( -ヒドロキシエチル)-レゾルシノールである。

【0064】

また、2~12個の炭素原子を含むアルカノールアミン、例えば、エタノールアミン、2-アミノプロパノールおよび3-アミノ-2,2-ジメチルプロパノール、N-アルキルジアルカノールアミン、例えば、N-メチル-およびN-エチル-ジエタノールアミン、2~15個の炭素原子を含む(シクロ)脂肪族ジアミン、例えば、1,2-エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブチレンジアミンおよび1,6-ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、1,4-シクロヘキサメチレンジアミンおよび4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、N-アルキル-、N,N'-ジアルキル置換および芳香族ジアミン(これは、芳香族基が1~20個の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を含むアルキル基によって、N-アルキル基において置換されていてよい)、例えば、N,N'-ジエチル-、N,N'-ジ-sec-ペンチル-、N,N'-ジ-sec-ヘキシル-、N,N'-ジ-sec-デシル-およびN,N'-ジシクロヘキシル-、p-またはm-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-、N,N'-ジエチル-、N,N'-ジイソプロピル-、N,N'-ジ-sec-ブチル-、N,N'-ジシクロヘキシル-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、N,N'-ジ-sec-ブチルベンジジン、メチレン-ビス(4-アミノ-3-安息香酸メチルエステル)、2,4-クロロ-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、2,4-および2,6-トルイレンジアミンを使用することもできる。

【0065】

適する架橋剤は、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパンまたはペンタエリトリールである。

また、異なる鎖延長剤および架橋剤の互いの混合物、ならびに鎖延長剤と架橋剤の混合物を使用することもできる。

【0066】

適する有機ポリイソシアネートは、例えば、W.Siefken[Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第75-136頁]により記載されているような、脂環式、アリーール脂肪族、芳香

10

20

30

40

50

族および複素環式ポリイソシアネートであり、例えば、式： $Q(NCO)_n$  [式中、 $n = 2 \sim 4$ 、好ましくは2であり、Qは、 $2 \sim 18$ 個の炭素原子、好ましくは $6 \sim 10$ 個の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基、 $4 \sim 15$ 個の炭素原子、好ましくは $5 \sim 10$ 個の炭素原子を含む脂環式炭化水素基、 $6 \sim 15$ 個の炭素原子、好ましくは $6 \sim 13$ 個の炭素原子を含む芳香族炭化水素基、または $8 \sim 15$ 個の炭素原子、好ましくは $8 \sim 13$ 個の炭素原子を含むアリール脂肪族炭化水素基である]で示されるものである。

【0067】

適するのは、例えば、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジイソシアネートならびにこれらの異性体の任意の混合物、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン(独国特許第1202785号、米国特許第3401190号)、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネートならびにこれらの異性体の任意の混合物、ヘキサヒドロ-1,3-および-1,4-フェニレンジイソシアネート、パーヒドロ-2,4'-および-4,4'-ジフェニル-メタンジイソシアネート、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート(独国特許出願公開第19627907号)、1,4-ジュレンジイソシアネート(DDI)、4,4'-スチルベンジイソシアネート(独国特許出願公開第19628145号)、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート(DIBDI)(独国特許出願公開第19509819号)、2,4-および2,6-トルイレンジイソシアネート(TDI)ならびにこれらの異性体の任意の所望の混合物、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネートおよび/またはジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)またはナフチレン-1,5-ジイソシアネート(NDI)である。

10

20

30

40

【0068】

また、本発明に従って適するのは、例えば、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、ポリフェニル-ポリメチレンポリイソシアネート(アニリン-ホルムアルデヒド縮合およびその後のホスゲン化によって得られ、例えば、英国特許出願公開第874430号および英国特許出願公開第848671号に記載される)、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート(米国特許第3454606号に記載される)、パークロロ化アリールポリイソシアネート(米国特許第3277138号に記載される)、カルボジイミド基を含むポリイソシアネート(米国特許第3152162号および独国特許出願公開第2504400号、第2537685号および第2552350号に記載される)、ノルボルナンジイソシアネート(米国特許第3492301号に記載される)、アロファネート基を含むポリイソシアネート(英国特許出願公開第994890号、ベルギー国特許第761626号およびオランダ国特許出願公開第7102524号に記載される)、イソシアヌレート基を含むポリイソシアネート(米国特許第30019731号、独国特許第1022789号、第1222067号および第1027394号、および独国特許出願公開第1929034号および第2004048号に記載される)、ウレタン基を含むポリイソシアネート(例えば、ベルギー国特許第752261号、または米国特許第3394164号および第3644457号に記載される)、アシル化尿素基を含むポリイソシアネート(独国特許第1230778号に記載される)、ビウレット基を含むポリイソシアネート(米国特許第3124605号、第3201372号および第3124605号、さらに英国特許第889050号に記載される)、短鎖重合反応によって製造されるポリイソシアネート(米国特許第3654106号に記載される)、エステル基を含むポリイソシアネート(英国特許第965474号および第1072956号、米国特許第3567763号、および独国特許第1231688号に記載される)、上記イソシアネートとアセタルとの反応生成物(独国特許第1072385号に記載される)、およびポリマー脂肪酸を含むポリイソシアネート(米国特許第3455883号に記載される)である。

【0069】

50

また、工業的イソシアネート製造において生成したイソシアネート基を含む蒸留残留物を使用することもできる(所望により、1つまたはそれ以上の上記ポリイソシアネートに溶解する)。さらに、上記したポリイソシアネートの任意の混合物を使用することもできる。

#### 【0070】

好ましいのは、商業的に容易に入手することができるポリイソシアネート、例えば、2,4-および2,6-トルイレンジイソシアネートならびにこれら異性体(「TDI」)の任意の混合物、ポリフェニル-ポリメチレンポリイソシアネート(アニリン-ホルムアルデヒド縮合およびその後のホスゲン化によって得られる)(「粗MDI」)、ならびに、カルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基またはビウレット基を含むポリイソシアネート(「修飾ポリイソシアネート」)、特に、2,4-および/または2,6-トルイレンジイソシアネートあるいは4,4'-および/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから誘導される修飾ポリイソシアネートを使用することである。また、ナフチレン-1,5-ジイソシアネートおよび上記ポリイソシアネートの混合物も非常に適している。

10

#### 【0071】

また、イソシアネート基を含むプレポリマーを使用することもできる。これは、本発明に従って使用するポリエーテルエステルポリオールの部分量または全量および/または本発明に従って使用するポリエーテルエステルポリオールと混合される上記イソシアネート反応性成分の部分量または全量と、TDI、MDI、DIBDI、NDI、DDIの群からの少なくとも1つの芳香族のジまたはポリイソシアネートとを、好ましくは、4,4'-MDIおよび/または2,4-TDIおよび/または1,5-NDIとを反応させて、ウレタン基、好ましくはウレタン基とイソシアネート基を含む重付加生成物を生成させることによって得られる。このような重付加生成物は、0.05~40.0重量%のNCO含量を有する。好ましく使用する態様によれば、イソシアネート基を含むプレポリマーは、比較的高い分子量のポリヒドロキシル化合物、即ち、本発明に従って使用するポリエーテルエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールまたはポリカーボネートポリオールと、ポリイソシアネート、好ましくは、4,4'-MDI、2,4-TDIおよび/または1,5-NDIとを反応させることによって製造する。

20

#### 【0072】

イソシアネート基を含むプレポリマーは、触媒の存在下に製造することができる。しかし、イソシアネート基を含むプレポリマーを触媒の不存在下に製造し、PUR材料の製造のための反応混合物に触媒を添加することもできる。

30

#### 【0073】

所望により使用される発泡剤として、水を使用することができる。この水は、有機ポリイソシアネートまたはイソシアネート基を含むプレポリマーと現場で反応して、二酸化炭素とアミノ基を生成し、次いでこれがさらなるイソシアネート基とさらに反応して、尿素基を与え、これにより鎖延長剤として働く。所望の密度を達成するためにポリウレタン配合物に水を添加するときには、通常はそれを、成分1、4および5の重量を基準に、0.001~6.0重量%の量で使用する。

40

#### 【0074】

水の代わりに、または好ましくは水と組合せて、発泡剤気体または易揮発性の無機または有機物質(発熱重付加反応の影響下に蒸発し、有利には常圧下で-40~120、好ましくは10~90の範囲内の沸点を有する)を、物理的発泡剤として使用することもできる。有機発泡剤として、例えば、アセトン、酢酸エチル、酢酸メチル、ハロゲン置換アルカン、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチリデン、塩化ビニリデン、モノフルオロトリクロロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、HFC、例えば、R134a、R245faおよびR365mfc、さらには未置換アルカン、例えば、ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、ヘプタン、またはジエチルエーテルを使用することができる。これらの発泡剤を、混合物として

50

使用することもできる。適する無機発泡剤は、例えば、空気、 $\text{CO}_2$ または $\text{N}_2\text{O}$ である。また、発泡作用を、室温を超える温度において気体(例えば、窒素および/または二酸化炭素)の遊離を伴って分解する化合物、例えばアゾ化合物、例えばアゾジカルボナミドまたはアゾイソ酪酸ニトリル、あるいは塩、例えば、重炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウムまたは有機カルボン酸のアンモニウム塩、例えば、マロン酸、ホウ酸、ギ酸または酢酸のモノアンモニウム塩の添加によって達成することもできる。発泡剤のさらなる例、発泡剤の使用に関する詳細ならびに発泡剤を選択するための基準は、R.Vieweg、A.Hoechtlen(編):「Kunststoff-Handbuch」、第VII巻、Carl-Hanser-Verlag、ミュンヘン、1966、第108頁以降、第453頁以降および第507-510頁に、ならびに、D.Randall、S.Lee(編):「The Polyurethanes Book」、John Wiley & Sons, Ltd.、London、2002、第127-136頁、第232-233頁および第261頁に記載されている。

10

## 【0075】

使用する固体発泡剤、低沸点液体または気体(これらはそれぞれ、個々にまたは混合物の形態で、例えば、液体または気体混合物の形態あるいは気体-液体混合物の形態で使用することができる)の量は、所望のPUR材料密度および水の使用量に依存する。必要な量は、実験によって容易に決定することができる。通常、満足しうる結果は、それぞれ構成成分1および2の重量を基準に、0.5~3.5重量部、好ましくは2~1.5重量部の固体量、1~3.0重量部、好ましくは3~1.8重量部の液体量、および/または、0.01~8.0重量部、好ましくは1.0~3.5重量部の気体量を用いて得られる。例えば、空気、二酸化炭素、窒素および/またはヘリウムを用いる気体導入は、配合成分1、4および5によって、またはポリイソシアネート2によって、または一方が1、4、5および他方が2によって行うことができる。

20

## 【0076】

成分4として、当業者に既知のアミン触媒、例えば第三アミン、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチル-モルホリン、N-エチル-モルホリン、N,N,N',N'-テトラメチル-エチレンジアミン、ペンタメチル-ジエチレン-トリアミンおよび高級同族体(独国特許出願公開第2624527号および第2624528号)、1,4-ジアザ-ピシクロ-(2,2,2)-オクタン、N-メチル-N'-ジメチルアミノエチル-ピペラジン、ビス-(ジメチルアミノアルキル)-ピペラジン(独国特許出願公開第2636787号)、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、ビス-(N,N-ジエチルアミノエチル)アジペート、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジメチル-フェニル-エチル-アミン、ビス-(ジメチルアミノプロピル)-尿素、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、単環式および二環式アミジン(独国特許出願公開第1720633号)、ビス-(ジアルキルアミノ)-アルキルエーテル(米国特許第3330782号、独国特許第1030558号、独国特許出願公開第1804361号および第2618280号)ならびにアミド基(好ましくはホルムアミド基)を有する第三アミン(独国特許出願公開第2523633号および第2732292号に記載)を使用することができる。

30

## 【0077】

また触媒として適するのは、第二アミン(例えばジメチルアミン)、およびアルデヒド(好ましくはホルムアルデヒド)、またはケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトンまたはシクロヘキサノン)およびフェノール(例えば、フェノールまたはアルキル置換フェノール)の自体既知のマンニッヒ塩基である。触媒としてイソシアネート基に対して活性な水素原子を含む第三アミンは、例えば、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、N-エチル-ジエタノールアミン、N,N-ジメチル-エタノールアミン、これらとアルキレンオキシド(例えば、プロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシド)との反応生成物、さらには第二-第三アミン(独国特許出願公開第2732292号に記載)である。また触媒として、炭素-ケイ素結合を有するシラアミン(米国特許第3620984号に記載)、例えば、2,2,4-トリメチル-2-シラモルホリンおよび1,3-ジエチル-アミノメチル-テトラメチル-ジシロキサンを使用することも

40

50

できる。また、窒素含有塩基、例えば水酸化テトラアルキルアンモニウム、およびヘキサヒドロトリアジンも考慮される。さらに、N C O基とzerewitinoff活性水素原子の間の反応は、ラクタムおよびアザラクタムによって相当に促進される(酸性水素を有する化合物とラクタムの間の会合が最初に形成される)。

【0078】

ポリウレタン反応の触媒としてアミンを使用する場合、アミン触媒作用を用いて本発明に従って製造したポリエーテルエステルポリオールは、触媒活性アミンを既に含んでいるであろうことに注目するのが普通である。しかし、当業者なら、なお添加すべきあらゆるアミン触媒の量を、適当な試験系列によって容易に決定することができる。

【0079】

さらに、触媒として、この目的に普通である有機金属化合物、好ましくは有機スズ化合物、例えば有機カルボン酸のスズ(II)塩、例えば、スズ(II)アセテート、スズ(II)オクトエート、スズ(II)エチルヘキソエートおよびスズ(II)タウレート、ならびに、無機酸または有機カルボン酸のジアルキルスズ(IV)塩、例えば、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジオクチルスズジアセテートおよびジブチルスズジクロリドを使用することもできる。さらに、イオウ含有化合物、例えばジ-n-オクチルスズメルカプチド(米国特許第3645927号)を使用することもできる。

【0080】

特定の方法でN C O基の三量化を触媒する触媒を、高含量のいわゆるポリ(イソシアヌレート)構造を有するポリウレタン材料(「PIRフォーム」)の製造のために使用する。このような材料の製造のために、OH基に対して相当に過剰のN C O基を含む配合物を使用するのが普通である。通常、PIRフォームは、180~450のインデックスを用いて製造する(このインデックスは、係数100を掛けたイソシアネート基のヒドロキシ基に対する比と定義される)。イソシアヌレート構造を特徴付けるのに寄与する触媒は、金属塩、例えば酢酸カリウムまたは酢酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、およびアミノ化合物、例えば1,3,5-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロトリアジンである。

【0081】

通常、触媒または触媒の組合せは、イソシアネートに対して反応性である少なくとも2個の水素原子を含む化合物の合計量を基準に、およそ0.001~10重量%、特に0.01~4重量%の量で使用する。

【0082】

水分および物理的または化学的に作用する発泡剤が存在しなければ、緊密なPUR材料、例えば、PURエラストマーまたはPUR注型エラストマーを製造することもできる。

【0083】

所望により、添加剤5を、緊密または発泡PUR材料の製造に使用することもできる。例えば、界面活性添加剤、例えば乳化剤、発泡安定剤、気泡調節剤、難燃剤、核形成剤、酸化抑制剤、安定剤、潤滑剤および脱型剤、着色剤、分散助剤および顔料を挙げることができる。適する乳化剤は、例えばひまし油スルホン酸ナトリウム塩または脂肪酸とアミンの塩、例えばジエチルアミンオレエートまたはジエタノールアミンステアレートである。また界面活性添加剤として、スルホン酸(例えばドデシルベンゼンスルホン酸またはジナフチルメタンジスルホン酸)、あるいは、脂肪酸(例えばリシノール酸)またはポリマー脂肪酸のアルカリまたはアンモニウム塩を使用することもできる。

【0084】

適する発泡安定剤は、特にポリエーテルシロキサンである。通常、これら化合物の構造は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーが、ポリジメチルシロキサン基に結合しているような構造である。このような発泡安定剤は、イソシアネートに対して反応性であるか、または末端OH基のエーテル化によってイソシアネートに対して非反応性にすることができる。これらは、例えば、米国特許第2834748号、第2917480号および第3629308号に記載されている。このような発泡安定剤の一般構造は、

10

20

30

40

50

G.Oertel(編)：「Kunststoff-Handbuch」、第VII巻、Carl-Hanser-Verlag、ミュンヘン、Vienna、1992、第113-115頁に示されている。特に重要なものは、アロファネート基により多数分岐しているポリシロキサン-ポリオキシアルキレンコポリマー(独国外特許出願公開第2558523号に記載)である。また適するのは、他の有機ポリシロキサン、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪アルコールおよびパラフィン油、ならびに、気泡調節剤、例えばパラフィン、脂肪アルコールおよびジメチルポリシロキサンである。

【0085】

また、乳化作用、充填剤の分散、気泡構造を改善するため、および/またはその安定化のために、ポリオキシアルキレンおよびフルオロアルカン基(側鎖基として)を有するオリゴマーポリアクリレートも適している。通常、界面活性物質は、100重量部の成分1を基準に、0.01~5重量部の量で使用する。また、反応抑制剤、例えば酸反応性物質、例えば塩酸、または有機酸および酸ハロゲン化物、ならびに、自体既知の顔料または着色剤および難燃剤、例えばリン酸トリス-(クロロエチル)、リン酸トリクレジルまたはリン酸およびポリリン酸アンモニウム、さらには老化および風化作用に対する安定剤、可塑剤、および殺菌および殺細菌作用を有する物質を添加することもできる。

10

【0086】

本発明に従って所望により使用する界面活性な添加剤および発泡安定剤、ならびに気泡調節剤、反応抑制剤、安定剤、難燃物質、可塑剤、着色剤および充填剤、ならびに静菌および静細菌作用を有する物質のさらなる例、ならびに、これら添加剤の使用および作用様式に関する詳細は、R.Vieweg、A.Hoechtlen(編)：「Kunststoff-Handbuch」、第VII巻、Carl-Hanser-Verlag、ミュンヘン、1966、第103-113頁に記載されている。

20

【0087】

PUR材料の製造のために、ポリイソシアネート2中のイソシアネート基の、成分1、3、4および5中のイソシアネート反応性水素に対する比は、大きく変化することができる。0.7：1~5：1の比が普通である。

【0088】

PUR材料は、原理的に当業者に既知である混合デバイスを用いて、文献に記載の方法、例えばワンショット法またはプレポリマー法によって製造することができる。本発明の方法によって特に有利に製造することができる高官能価のポリエーテルエステルポリオールは、ポリイソシアネートおよび物理的発泡剤(これは所望により使用される)とともに、通常の高圧または低圧加工機を用いて、特に硬質ポリウレタン断熱フォーム(これは、例えば冷凍デバイスまたは建造物の断熱に使用される)に加工することができる。本発明に係るポリエーテルエステルポリオールを、個々の成分として、または予め製造する配合物の構成成分として、混合重合体に供給することができる。

30

【0089】

上記した文献の全ては、その全体が全ての有用な目的のために参考として本明細書の一部を構成する。

本発明を具体化するある種の特定の構成を示しかつ説明したが、基礎をなす発明コンセプトの思想および範囲から逸脱することなく、各部分の様々な修飾および変更を為しうることは、当業者には明らかであろう。

40

【実施例】

【0090】

使用した原料：

ダイズ油：

ダイズ油(精製品、即ち、レシチンを除去し、中和し、脱色し、蒸気除去したもの)(Sigma-Aldrich Chemie GmbH、ミュンヘンから入手)

Irganox<sup>R</sup> 1076：

オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

50

## 【0091】

ポリマーアルコキシレートの製造：

グリセロール(1190.2 g)およびKOH水溶液(45重量%のKOHを含む)(58.8 g)を、10 L(リットル)オートクレーブにおいて60 で混合した。攪拌しながら(450 rpm)、圧力10 mバール以下に到達するまで、真空中108 で脱水を行った。次いで、プロピレンオキシド(4141.1 g)を、全圧3バールを超えないように110 で計量導入した。110 で80分間の後反応時間の後、反応混合物を、同様に110 で30分間、真空中で十分に加熱した。反応器の内容物を、80 に冷却し、KOH水溶液(45重量%のKOHを含む)(550.8 g)を加えた。圧力10 mバール以下に到達するまで、真空中110 で脱水を行った。このアルカリ性ポリマーは、アルカリ価49.6 mg KOH / gおよびアルコキシレート含量12.6当量%を有していた。このアルコキシレート含量は、ポリマーアルコキシレート中の全てのzerewitinoff活性水素原子から、脱プロトン化によりKOHによって除去されたzerewitinoff活性水素原子の割合であると理解すべきである。

10

## 【0092】

実施例 A (比較)

ソルビトールの水中70重量%溶液(795 g)およびサッカロース(1046 g)を、10 Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10 mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110 で留去した。50 に冷却した後、ダイズ油(2127.3 g)およびイミダゾール(9 g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(2271 g)を、450 rpmで攪拌しながら5.65時間にわたって計量導入した。2.58時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3 g)を加えた。生成物のOH価は386 mg KOH / gであり、25 での粘度は23,800 mPa sであった。サッカロース使用量の5.1%が未反応のまま残った。

20

## 【0093】

実施例 B (比較)

ソルビトールの水中70重量%溶液(796 g)およびサッカロース(1048.7 g)を、10 Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10 mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110 で留去した。50 に冷却した後、ダイズ油(2129.2 g)およびイミダゾール(8.95 g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(1135.3 g)およびエチレンオキシド(1135.5 g)の混合物を、450 rpmで攪拌しながら5.4時間にわたって計量導入した。3.13時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3 g)を加えた。生成物のOH価は400 mg KOH / gであり、25 での粘度は14,560 mPa sであった。サッカロース使用量の5.2%が未反応のまま残った。

30

## 【0094】

実施例 C (比較)

ソルビトールの水中70重量%溶液(795.8 g)およびサッカロース(1046.2 g)を、10 Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10 mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110 で留去した。50 に冷却した後、ダイズ油(2133.9 g)およびイミダゾール(9.1 g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(2271 g)を、450 rpmで攪拌しながら13.42時間にわたって計量導入した。3.18時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(2.977 g)を加えた。生成物のOH価は407 mg KOH / gであり、25 での粘度は28,6

40

50

20 m P a sであった。サッカロース使用量の1.8%が未反応のまま残った。

【0095】

実施例 D (比較)

ソルビトールの水中70重量%溶液(496.5 g)およびサッカロース(1049.2 g)を、10 Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10 m パールが2時間にわたり維持されるまで、水を110 で留去した。50 に冷却した後、ダイズ油(2135.6 g)およびイミダゾール(9.1 g)を加えた。窒素圧5パールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(1137.8 g)を、9.95時間にわたって計量導入し、さらなるプロピレンオキシド(1135.5 g)を、3.35時間にわたって計量導入した。攪拌機速度は450 r p mであった。1.88時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3.005 g)を加えた。生成物のOH価は383.5 m g K O H / gであり、25 での粘度は19,260 m P a sであった。サッカロース使用量の5.1%が未反応のまま残った。

10

20

30

40

50

【0096】

実施例 E (比較)

ソルビトールの水中70重量%溶液(798.1 g)およびサッカロース(523.8 g)を、10 Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10 m パールが2時間にわたり維持されるまで、水を110 で留去した。50 に冷却した後、ダイズ油(2135.9 g)およびイミダゾール(9 g)を加えた。窒素圧5パールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(880 g)を、450 r p mで攪拌しながら5.32時間にわたって計量導入した。2.05時間の後反応時間の後、混合物を50 に冷却し、サッカロース(523.5 g)を加えた。再び空気を窒素に3回交換した後、混合物を再び110 に加熱し、プロピレンオキシド(1391 g)を、攪拌機速度450 r p mで8.38時間にわたって計量導入した。2.67時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3.024 g)を加えた。生成物のOH価は374 m g K O H / gであり、25 での粘度は18,090 m P a sであった。サッカロース使用量の7.02%が未反応のまま残った。

【0097】

実施例 F (比較)

ソルビトールの水中70重量%溶液(719.8 g)およびサッカロース(946.7 g)を、10 Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10 m パールが2時間にわたり維持されるまで、水を110 で留去した。50 に冷却した後、イミダゾール(9.0 g)を加えた。窒素圧5パールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(1135.5 g)を、450 r p mで攪拌しながら合計8.13時間にわたって計量導入した。計量導入段階の最初における劣ったプロピレンオキシド吸収のゆえに、計量プロピレンオキシド添加を2回中断しなければならなかった。1.38時間の後反応時間の後、生成物を50 に冷却し、ダイズ油(2176.2 g)を加えた。反応器を閉じた後、窒素圧5パールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。再び110 に加熱した後、プロピレンオキシド(1135.5 g)を、450 r p mで攪拌しながら6.67時間にわたって計量導入した。3.82時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3.006 g)を加えた。生成物のOH価は383.3 m g K O H / gであり、25 での粘度は19,360 m P a sであった。サッカロース使用量の0.02%が未反応のまま残った。

反応初期段階の導入、圧力および温度プロフィールを図1に示す。

【0098】

実施例 G

ソルビトールの水中70重量%溶液(717.5g)およびサッカロース(941.7g)を、10Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110で留去した。50に冷却した後、実施例Cからの生成物(604.6g)、ダイズ油(1917.2g)およびイミダゾール(8.12g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110に上げ、プロピレンオキシド(2043.9g)を、450rpmで攪拌しながら13.37時間にわたって計量導入した。2.88時間の後反応時間の後、生成物を、110で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3.014g)を加えた。生成物のOH価は375mg KOH/gであり、25での粘度は21,100mPasであった。サッカロース使用量の0.8%が未反応のまま残った。

10

反応初期段階の導入、圧力および温度プロフィールを図2に示す。

【0099】

#### 実施例H

ソルビトールの水中70重量%溶液(717.5g)およびサッカロース(941.7g)を、10Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110で留去した。50に冷却した後、実施例Cからの生成物(605.6g)およびイミダゾール(8.18g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110に上げ、プロピレンオキシド(1022.0g)を、450rpmで攪拌しながら6.77時間にわたって計量導入した。1.1時間の後反応時間の後、混合物を50に冷却し、ダイズ油(1920.1g)を加えた。反応器を閉じた後、窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。再び110に加熱した後、プロピレンオキシド(1021.9g)を、450rpmで攪拌しながら6.72時間にわたって計量導入した。2.7時間の後反応時間の後、生成物を、110で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3.03g)を加えた。生成物のOH価は384mg KOH/gであり、25での粘度は20,600mPasであった。サッカロース使用量の0.02%が未反応のまま残った。

20

反応初期段階の導入、圧力および温度プロフィールを図3-aおよび図3-bに示す。

【0100】

#### 実施例I

ソルビトールの水中70重量%溶液(718.8g)およびサッカロース(941.9g)を、10Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110で留去した。50に冷却した後、実施例Hからの生成物(604.7g)およびイミダゾール(8.13g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110に上げ、プロピレンオキシド(1010.0g)を、450rpmで攪拌しながら6.6時間にわたって計量導入した。1.25時間の後反応時間の後、混合物を50に冷却し、ダイズ油(1913.9g)を加えた。反応器を閉じた後、窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。再び110に加熱した後、プロピレンオキシド(1010.0g)を、450rpmで攪拌しながら7.05時間にわたって計量導入した。3時間の後反応時間の後、生成物を、110で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3.01g)を加えた。生成物のOH価は399mg KOH/gであり、25での粘度は20,300mPasであった。サッカロース使用量の0.05%が未反応のまま残った。

40

【0101】

#### 実施例K

ソルビトールの水中70重量%溶液(759.2g)およびサッカロース(941.8g)を、10Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110で留去した。50に冷却した後、実

50

施例 I からの生成物(300.4 g)およびイミダゾール(9.02 g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(1069.2 g)を、450 rpmで攪拌しながら6.8時間にわたって計量導入した。2.47時間の後反応時間の後、混合物を50 に冷却し、ダイズ油(2028.4 g)を加えた。反応器を閉じた後、窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。再び110 に加熱した後、プロピレンオキシド(1069.2 g)を、450 rpmで攪拌しながら6.82時間にわたって計量導入した。2.4時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(2.995 g)を加えた。生成物のOH価は388.6 mg KOH / gであり、25 での粘度は19,550 mPa sであった。サッカロース使用量の0.18%が未反応のまま残った。

10

## 【0102】

実施例 L

ソルビトールの水中70重量%溶液(758.7 g)およびサッカロース(996.7 g)を、10Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110 で留去した。50 に冷却した後、実施例 K からの生成物(301.2 g)およびイミダゾール(9.01 g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(1073.5 g)を、450 rpmで攪拌しながら6.53時間にわたって計量導入した。1.33時間の後反応時間の後、混合物を50 に冷却し、ダイズ油(2031.4 g)を加えた。反応器を閉じた後、窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。再び110 に加熱した後、プロピレンオキシド(1073.5 g)を、450 rpmで攪拌しながら6.55時間にわたって計量導入した。3.32時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、Irganox<sup>R</sup> 1076(3.022 g)を加えた。生成物のOH価は388.0 mg KOH / gであり、25 での粘度は20,800 mPa sであった。サッカロース使用量の0.08%が未反応のまま残った。

20

## 【0103】

実施例 M (比較)

ソルビトールの水中70重量%溶液(692.5 g)およびサッカロース(909.6 g)を、10Lオートクレーブに入れた。攪拌しながら圧力を徐々に低下させ、圧力10mバールが2時間にわたり維持されるまで、水を110 で留去した。50 に冷却した後、実施例 H からの生成物(600.3 g)およびポリマーアルコキシレート(181.3 g)を加えた。窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。温度を110 に上げ、プロピレンオキシド(987.3 g)を、450 rpmで攪拌しながら4.08時間にわたって計量導入した。2.1時間の後反応時間の後、混合物を50 に冷却しダイズ油(1865.2 g)を加えた。反応器を閉じた後、窒素圧5バールの適用およびその後の常圧への解放を3回行うことにより、空気を窒素に交換した。再び110 に加熱した後、プロピレンオキシド(987.3 g)を、450 rpmで攪拌しながら4.08時間にわたって計量導入した。6.3時間の後反応時間の後、生成物を、110 で0.5時間、真空中で十分に加熱した。80 に冷却した後、粗生成物(296 g)を、未反応サッカロースの割合を測定するために取り出した。水中乳酸の85重量%溶液(19.94 g)を、オートクレーブ中に残存する量に加え、80 で30分間、攪拌を行った。次いで、Irganox<sup>R</sup> 1076(2.996 g)を加え、同様に80 で攪拌を行った。生成物のOH価は380.5 mg KOH / gであり、25 での粘度は14,500 mPa sであった。糖使用量の4.55%が未反応のまま残った。

30

40

## 【0104】

試験結果を、以下の表1にまとめる：

50

【表 1】

実施例	触媒*	計量プロピレンオキシド添加のプロフィール	未反応サッカロース [使用したサッカロースの%]
A(比較)	I M	滑らか	5.1
B(比較)	I M	滑らか	5.2
C(比較)	I M	滑らか	1.8
D(比較)	I M	滑らか	5.1
E(比較)	I M	滑らか	7.0
F(比較)	I M	添加を中断しなければならなかった	0.02
G(本発明)	I M	滑らか	0.8
H(本発明)	I M	滑らか	0.02
I(本発明)	I M	滑らか	0.05
K(本発明)	I M	滑らか	0.18
L(本発明)	I M	滑らか	0.08
M(比較)	K O H	滑らか	4.6

\* I M = イミダゾール

## 【0105】

OH 値の測定は、D I N 5 3 2 4 0 の記載に従って行った。粘度は、回転粘度計 (Physica MCR 51、製造元: Anton Paar) を用いて測定した。未反応開始剤 (サッカロース) の含量の測定は、代表試料 (450 rpm で攪拌しながら取り出す) をトルエンに溶解し、吸引フィルターで濾過し、濾過ケーキをアセトンで洗浄し、濾過ケーキを 80 で乾燥し、重量測定することによって行った。

## 【0106】

発泡例使用した原料:通常のパリオール A:

プロピレンオキシドに基づくポリエーテルパリオール; 開始剤: サッカロース、エチレングリコール、プロピレングリコール; OH 値: 450 mg KOH / g; 数平均官能値: 4.7

通常のパリオール B:

プロピレンオキシドに基づくポリエーテルパリオール; 開始剤: o-トルエンジアミン、OH 値: 400 mg KOH / g

通常のパリオール C:

プロピレンオキシドに基づくポリエーテルパリオール; 開始剤: エチレンジアミン、OH 値: 470 mg KOH / g

通常のパリオール D:

プロピレンオキシドに基づくポリエーテルパリオール; 開始剤: プロピレングリコール、OH 値: 112 mg KOH / g

触媒 1:

ペンタメチルジプロピレンジアミン

触媒 2:

N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン

10

20

30

40

50

Tegostab B 8465<sup>R</sup> :

ポリエーテルポリシロキサンに基づく発泡安定剤 ; Degussa Goldschmidt AG、45127 Essen

## 【 0 1 0 7 】

ポリオール成分の製造 :

ポリオールおよび添加剤を、表 2 に示した量(重量部)に従って混合した。

## 【表 2】

実施例(右) 成分(下)	1 (比較)	2	3 (比較)
通常のポリオールA	5 0	—	—
実施例Hからのポリエーテルエステル	—	5 0	—
欧州特許出願公開第 1 9 2 3 4 1 7 号の実施例 F からのポリエーテルエステル	—	—	5 0
通常のポリオールB	3 0	3 0	3 0
通常のポリオールC	1 0	1 0	1 0
通常のポリオールD	1 0	1 0	1 0
水	2.2	2.2	2.2
Tegostab B 8465 <sup>R</sup>	1.5	1.5	1.5
触媒 1	0.5	0.5	0.5
触媒 2	0.8 5	0.8 5	0.8 5

10

20

## 【 0 1 0 8 】

それぞれ 1 0 0 重量部の表 2 に示す均一ポリオール混合物を、シクロペンタンとイソペントンの発泡剤混合物(シクロペンタン/イソペンタン比が 7 : 3)とともに 2 0 で攪拌した。表 3 は、混濁が観察されなかった発泡剤のポリオール混合物に対する最大重量比を示す。発泡剤の溶解性が、ポリオール配合物 1 0 0 重量部中、発泡剤 2 2 重量部を超える場合、さらに詳しい研究は行わなかった。

30

## 【表 3】

ポリオールと発泡剤の混合物の相挙動 :

実施例(右)に従うポリオール 混合物との発泡剤混合物	1 (比較)	2	3 (比較)
発泡剤/ポリオール比(右) で 発泡剤がなお可溶性	16/100	> 22/100	> 22/100

40

## 【 0 1 0 9 】

表 3 の結果は、本発明または欧州特許出願公開第 1 9 2 3 4 1 7 号に従って製造していないポリオールを配合物成分として使用したときに、顕著に低下した発泡剤の溶解性が観察されることを示す。発泡剤溶解性の有意の改善を、ごく少量の本発明または欧州特許出願公開第 1 9 2 3 4 1 7 号に従うポリエーテルエステルを添加することによって達成することができる。

## 【 0 1 1 0 】

発泡例

50

ポリオール 100 重量部を発泡剤(シクロペンタン/イソペンタン；その比が 7 : 3) 14 重量部と混合し、これと表 4 に示した量の Desmodur<sup>R</sup> 44 V 20 L (Bayer Material Science AG；イソシアネート含量が 31.5 重量%のポリマー MDI) とを 4200 rpm で 6 ~ 8 秒間攪拌した。(イソシアネート基のモル数/イソシアネート反応性基のモル数) × 100 と定義されるインデックスは、全ての場合において 113 であった。寸法 22 cm × 22 cm × 10 cm または 22 cm × 22 cm × 6 cm の型に、反応混合物を表 4 に示した嵩密度で充填した。嵩密度は、別に測定した最少供給嵩密度よりも 10% 高くなるように選択した。厚さ 10 cm の型で製造した発泡体を、型中で 4 分間の滞留時間の後に型から取り出し、発泡体の後膨れを脱型後の 30 分間測定した。厚さ 6 cm の型で製造した発泡体から、寸法 20 cm × 20 cm × 3 cm の試験片を、熱伝導率の測定のために得た。熱伝導率は、発泡剤温度 23 でフォームを製造して 2 時間後に測定した。

10

【0111】

【表 4】

配合物および発泡の結果：

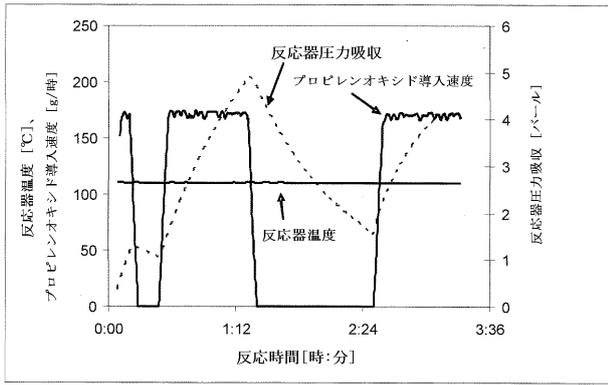
実施例(右)からのポリオール混合物との発泡剤混合物	1 (比較)	2	3 (比較)
Desmodur <sup>R</sup> 44 V 20 L [重量部]	139	131	133
供給嵩密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	35.5	35.5	35.4
後膨れ [mm]	1.6	1.6	3.3
熱伝導率 [mW/mK]	22.3	22.2	22.2

20

表 4 の例は、大量の本発明に係るポリエーテルエステルポリオールを含むポリオール配合物を使用したときに、型中での短い滞留時間であっても、成形体の低い後膨れが確保され、かつ低い熱伝導率が達成されることを示す。

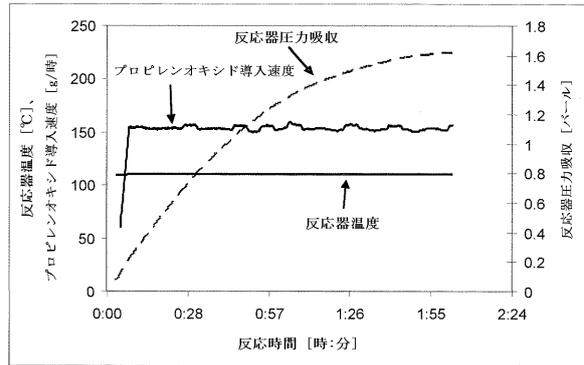
【 図 1 】

図 1



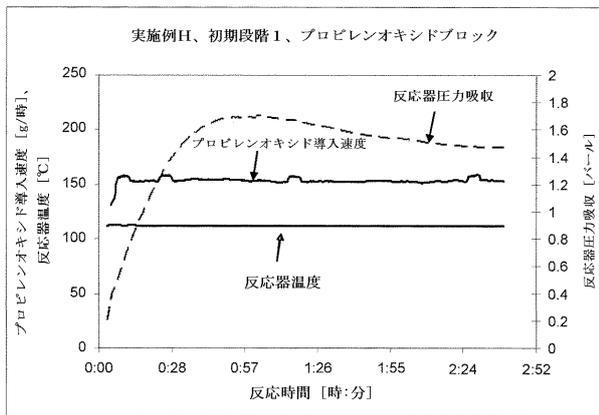
【 図 2 】

図 2



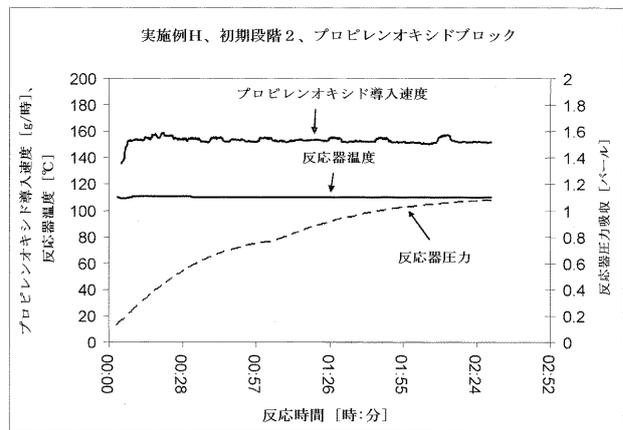
【 図 3 - a 】

図 3 - a



【 図 3 - b 】

図 3 - b



## フロントページの続き

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 クラウス・ロレンツ

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、ハンス - ベックラー - シュトラーセ 9 アー番

(72)発明者 ラインハルト・アルベルス

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、ハイドンシュトラーセ 8 番

(72)発明者 フランク・オッター

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 2 4 ヒルデン、ケーテ - コルヴィッツ - ヴェーク 5 1 番

F ターム(参考) 4J005 AA13 AA14 BD02

4J034 BA03 BA07 DB07 DC02 DC25 DH02 DH07 DH10 HA01 HA02

HA06 HA07 HA08 HA09 HB17 HC03 HC12 HC13 HC54 HC71

HC73 JA01 KA01 KD12 NA01 QA01 QC01 QD03

【外国語明細書】

- 1 -

## TITLE OF THE INVENTION

Process for the Preparation of Polyether Ester Polyols

## RELATED APPLICATIONS

This application claims benefit to German Patent Application No. 10 2008 051 882.4, filed October 16, 2008, which is incorporated herein by reference in its entirety for all useful purposes.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a process for the preparation of polyether ester polyols starting from fatty acid esters and starter compounds having Zerewitinoff-active hydrogen atoms, and to their use in the production of rigid or foamed polyurethane materials.

Polyols based on renewable raw materials, such as, for example, fatty acid triglycerides, sugars, sorbitol, glycerol and dimers of fatty acid alcohols, are already being used in different ways as starting materials for the production of materials based on polyurethane. It is expected that the use of such compounds will increase further in the future because products from renewable sources have a positive influence on the ecological balance and, at the same time, the availability of petrochemical-based raw materials will decrease in the medium- to long-term.

The poor solubility of sugars, glycerol and sorbitol and also of oligo- or poly-saccharides in other polyether or polyester polyols which are conventionally used in polyurethane chemistry stands in the way of their increased use as polyol components in polyurethane formulations. Moreover, these substances impart very high OH numbers to the polyol component, even when they are used in small amounts, because they contain a plurality of hydroxyl groups.

Fatty acid triglycerides are obtained in large amounts from renewable sources and therefore form an advantageous basis for polyurethane raw materials according to the teaching of EP 1923417 A1. In formulations for the production of rigid foams, this class of compound is distinguished by strongly increasing the solubility of hydrocarbon-based foaming agents.

- 2 -

Pentaerythritol, sugars and other oligo- and poly-saccharides and sugar alcohols such as mannitol or sorbitol generally have melting points which are above the reaction temperature for the preparation of polyether ester polyols or decompose before the melting point is reached. Where such compounds are used according to the process of EP 1923417 A1 together with fatty acid esters for alkoxylation with alkylene oxides, the reaction is difficult to start because the starter compounds are only soluble with difficulty in the reaction mixture at the beginning of the alkylene oxide addition phase. The pressure in the reactor thus increases and the safety-related pressure limits of the reactor can easily be exceeded. In order to ensure that the reaction proceeds safely, the alkylene oxides must therefore be metered into the reaction mixture very slowly or with interruptions.

An object of the present invention was, therefore, to provide a process for the preparation of polyether ester polyols which ensures that the alkylene oxides metered in are absorbed smoothly and can therefore be added continuously. In particular, this process is to be suitable for the preparation of polyether ester polyols based on starter compounds having a melting point above the conventional reaction temperature, that is to say having a melting point above 100°C, or for the preparation of polyether ester polyols based on starter compounds that tend to decompose at the conventional reaction temperature.

The continuous metered addition of the alkylene oxides should be carried out such that the safety-related pressure limits are not exceeded. These are, of course, governed by the apparatus-related conditions prevailing in an individual case; preferably, the process is generally carried out in a pressure range from 1 mbar to 10 bar, the pressure range from 1 mbar to 4 bar being particularly preferred.

A further object of the present invention was to achieve the objects mentioned hereinbefore and at the same time to retain the advantageous properties of the processes known from the prior art for the common reaction of fatty acid esters and alkylene oxides with starter compounds. In particular, it is to be ensured that the fatty acid esters are incorporated fully into the polyether ester polyols that are formed. In addition, the polyether ester polyols prepared by the process according to the invention are to be suitable for the production of rigid polyurethane foam formulations with which rapidly demouldable rigid foams can be obtained. Moreover, the polyether ester polyols obtainable

- 3 -

by the process according to the invention are to improve the absorption capacity of the foam formulations for hydrocarbon-based foaming agents.

A further object of the present invention was to provide a process for the preparation of polyether ester polyols in which the starter compounds having Zerewitinoff-active hydrogen atoms are incorporated as fully as possible into the polyether ester polyol; in particular, more than 99 wt.% of the starter compounds are to be incorporated into the polyether ester polyol.

### EMBODIMENTS OF THE INVENTION

An embodiment of the present invention is a process for preparing a first polyether ester polyol comprising reacting starting compounds having Zerewitinoff-active hydrogen atoms (a) with at least one alkylene oxide (b) in the presence of at least one amine (c) selected from the group consisting of tertiary amines and optionally substituted imidazole and in the presence of at least one fatty acid ester (d), wherein (d) is added before, during, or after the metered addition of (b) and, before the metered addition of component (b), a second polyether ester polyol (e) is mixed in an amount of from 3.0 to 20.0 weight %, based on the total weight of components (a), (b), (c), (d), and (e), with components (a), (c), and optionally (d).

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (e) is used in an amount of from 3.0 to 20.0 weight %, based on the total weight of components (a), (b), (c), (d), and (e).

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (e) is used in an amount of from 5.0 to 15.0 weight %, based on the total weight of components (a), (b), (c), (d), and (e).

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (a) has a melting point in the range of from 60 °C to 400 °C or decomposes at a temperature range of from 60 °C to 400 °C.

- 4 -

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (a) has a melting point in the range of from 80 °C to 300 °C or decomposes at a temperature range of from 80 °C to 300 °C.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (a) has a melting point in the range of from 95 °C to 280 °C or decomposes at a temperature range of from 95 °C to 280 °C.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (a) is selected from the group consisting of saccharose, pentaerythritol, sorbitol, trimethylolpropane, bisphenol F, bisphenol A, 1,3,5-trihydroxybenzene, isomers of diaminotoluene, isomers of diaminodiphenylmethane, methylol-group-containing condensation products of formaldehyde and phenol, melamine, or urea, and Mannich bases.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (b) is selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide, 1,2-butylene oxide, 2,3-butylene oxide, and styrene oxide.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (c) is selected from the group consisting of N,N-dimethylbenzylamine, dimethylaminoethanol, dimethylaminopropanol, N-methyldiethanolamine, trimethylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N-methylpyrrolidine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, diazabicyclo[2,2,2]octane, 1,4-dimethylpiperazine, N-methylmorpholine, unsubstituted imidazole, and alkyl-substituted imidazole derivatives.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (d) is used in the form of cottonseed oil, groundnut oil, coconut oil, linseed oil, palm-kernel oil, olive oil, corn oil, palm oil, castor oil, lesquerella oil, rape oil, soybean oil, jatropha oil, sunflower oil, herring oil, sardine oil, or tallow.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (d) is used in the form of fatty acid esters based on lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, palmitoleic acid, oleic acid, erucic acid, linoleic acid, linolenic acid, elaeostearic acid or acharidonic acid.

- 5 -

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein the metered addition of (b) and the addition of (d) take place simultaneously, or the metered addition of (b) in an amount of from 10 to 70 weight %, based on the total amount of (b) to be metered in, takes place first, followed by the addition of (d), which is followed by the metered addition of (b) in an amount of from 30 to 90 weight %, based on the total amount of (b) to be metered in.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (e) has an OH number in the range of from 150 to 1150 mg KOH.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein (e) has an OH number in the range of 200 to 1000 mg KOH.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said second polyether ester polyol (e) is identical to said first polyether ester polyol.

Yet another embodiment of the present invention is a polyether ester polyol prepared by the above process.

Yet another embodiment of the present invention is a solid or foamed polyurethane material produced from (1) at least one polyether ester polyol obtained by the process of claim 1 and optionally further isocyanate-reactive components, (2) at least one organic polyisocyanate, (3) optionally in the presence of at least one foaming agent, (4) optionally in the presence of at least one catalyst, and (5) optionally in the presence of further additives.

## DESCRIPTION OF THE INVENTION

The objects mentioned above are achieved by a process for the preparation of polyether ester polyols, wherein starter compounds having Zerewitinoff-active hydrogen atoms (a) are reacted with at least one alkylene oxide (b) in the presence of at least one amine (c) selected from the group consisting of tertiary amines, unsubstituted imidazole and substituted imidazole, in the presence of at least one fatty acid ester (d), wherein the addition of (d) takes place before, during or after the metered addition of (b) and, before the metered addition of component (b), a polyether ester polyol (e) is mixed in amounts of

- 6 -

from 3.0 to 20.0 wt.%, based on all the components (a), (b), (c), (d) and (e), with components (a), (c) and optionally (d).

Where the addition of (d) takes place after the metered addition of (b), a specific amount by weight of (d) is always also added before or during the metered addition of (b).

Component (d) can be added in one portion or in portions, that is to say in 2, 3, 4 or more portions.

Component (e) is preferably the polyether ester polyol obtainable by the process according to the invention itself or a polyether ester polyol obtainable by a process according to EP-A 1 923 417.

The process according to the invention permits the rapid and continuous addition of alkylene oxides (b) without the metered alkylene oxide addition having to be interrupted because the safety-related pressure limits of the reactor have been exceeded.

The polyether ester polyol (e) is preferably used in amounts of from 3.0 to 20.0 wt.%, particularly preferably in amounts of from 5.0 to 15.0 wt.%, based on all the components (a), (b), (c), (d) and (e).

The ratio of the starter compounds (a) to the polyether ester polyol (e) is preferably in the range from 1.0 to 5.0, particularly preferably in the range from 2.0 to 5.0.

The starter compounds (a) preferably have a melting point in the range from 60°C to 400°C, particularly preferably in the range from 80°C to 300°C, most particularly preferably in the range from 95°C to 280°C, or these compounds decompose within those temperature ranges.

Component (a) is preferably selected from the group consisting of saccharose, pentaerythritol, sorbitol, trimethylolpropane, bisphenol F, bisphenol A, 1,3,5-trihydroxybenzene, isomers of diaminotoluene, isomers of diaminodiphenylmethane, methylol-group-containing condensation products of formaldehyde and phenol or melamine or urea, as well as Mannich bases. It is also possible to use high-functionality starter compounds based on hydrogenated starch hydrolysis products. Such compounds are described, for example, in EP-A 1 525 244. Component (a) can also be used in the form of

- 7 -

a mixture of the above-mentioned compounds. Particular preference is given to sorbitol and saccharose or a mixture of those compounds as component (a).

The starter compounds (a) preferably have functionalities in the range from 2 to 35, particularly preferably in the range from 2 to 8.

The starter compounds (a) are preferably used in amounts of from 5 to 60 wt.%, particularly preferably from 10 to 50 wt.%, based on all the components (a), (b), (c), (d) and (e).

It is, of course, also possible to use more readily meltable or liquid compounds containing Zerewitinoff-active hydrogen atoms as co-starters, that is to say these compounds are present in addition to component (a). Examples are propylene glycol, ethylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, hexanediol, pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,12-dodecanediol, glycerol, triethanolamine, hydroquinone, pyrocatechol and resorcinol. Examples of further amino-group-containing starter or co-starter compounds are ammonia, ethanolamine, diethanolamine, isopropanolamine, diisopropanolamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine, aniline, the isomers of toluidine, as well as higher-nuclear products formed in the condensation of aniline with formaldehyde to give diaminodiphenylmethane. In addition, ring-opening products of cyclic carboxylic acid anhydrides and polyols can also be used as starter or co-starter compounds. Examples are ring-opening products of phthalic anhydride, succinic anhydride, maleic anhydride on the one hand and ethylene glycol, diethylene glycol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, hexanediol, pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,12-dodecanediol, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol or sorbitol on the other hand. The starter or co-starter compounds can be used in arbitrary mixtures in the process according to the invention.

Hydrogen bonded to N, O or S is referred to as Zerewitinoff-active hydrogen (sometimes also only as "active hydrogen") when it yields methane by reaction with methylmagnesium iodide according to a process discovered by Zerewitinoff. Typical examples of compounds having Zerewitinoff-active hydrogen are compounds containing carboxyl, hydroxyl, amino, imino or thiol groups as functional groups.

- 8 -

Component (b) is preferably selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide, 1,2-butylene oxide, 2,3-butylene oxide and styrene oxide. Component (b) is particularly preferably ethylene oxide, propylene oxide or a mixture of propylene oxide and ethylene oxide. Component (b) is most particularly preferably propylene oxide. The alkylene oxides (b) can be fed to the reaction mixture individually, in a mixture or in succession. If the alkylene oxides are metered in in succession, the polyether ester polyols that are prepared contain polyether chains having block structures. Products having ethylene oxide blocks are characterised, for example, by a greater concentration of primary end groups, which impart to the system greater reactivity towards isocyanates. The alkylene oxides (b) used are chosen in view of the desired properties of the intended end product, that is to say of the polyurethane material that is to be produced.

The alkylene oxides (b) are preferably used in amounts of from 5 to 85 wt.%, particularly preferably in amounts of from 15 to 75 wt.%, based on all the components (a), (b), (c), (d) and (e).

An comprehensive overview of amines which can be used for component (c) has been given by M. Ionescu *et al.* in "Advances in Urethanes Science and Technology", 1998, 14, p. 151-218. Component (c) is preferably selected from the group consisting of N,N-dimethylbenzylamine, dimethylaminoethanol, dimethylaminopropanol, N-methyldiethanolamine, trimethylamine, triethylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N-methylpyrrolidine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, diazabicyclo[2,2,2]octane, 1,4-dimethylpiperazine, N-methylmorpholine, unsubstituted imidazole and alkyl-substituted imidazole derivatives. Component (c) is particularly preferably unsubstituted imidazole. Component (c) is used in a concentration of from 200 ppm to 10,000 ppm, particularly preferably in a concentration of from 200 ppm to 5000 ppm, based on all the components (a), (b), (c), (d) and (e).

Preferably no alkali metal hydroxides, alkali metal hydrides, alkali metal carboxylates or alkaline earth hydroxides are used as catalysts in the process according to the invention. In the process according to the invention, preferably only amine-based catalysts selected from the group consisting of tertiary amines, unsubstituted imidazole and substituted imidazole are used.

Within the scope of the present invention, the expression "fatty acid esters" denotes fatty acid glycerides, in particular fatty acid triglycerides and/or fatty acid esters based on mono- and poly-functional alcohols. The fatty acid radicals of the above-mentioned fatty acid esters can in turn carry hydroxyl groups, as in the case of castor oil, for example. It is likewise possible to use fatty acid esters whose fatty acid radicals have been modified by the introduction of hydroxyl groups. These fatty acid radicals can be obtained, for example, by epoxidation of the double bond and subsequent ring opening of the oxirane ring with the aid of nucleophils or by a reaction sequence of hydroformulation and hydrogenation. Oxygen is often likewise used at higher temperatures for the introduction of hydroxyl groups into unsaturated fatty acid esters.

Any triglycerides known in the prior art can be used in the process according to the invention. Examples which may be mentioned include cottonseed oil, groundnut oil, coconut oil, linseed oil, palm-kernel oil, olive oil, corn oil, palm oil, jatropha oil, castor oil, lesquerella oil, rape oil, soybean oil, sunflower oil, herring oil, sardine oil and tallow. Of course, fatty acid esters of other mono- or poly-functional alcohols, as well as fatty acid glycerides having fewer than three fatty acids per glycerol molecule, can also be used in the process according to the invention. The fatty acid (tri)glycerides and the fatty acid esters of other mono- and poly-functional alcohols can also be used in a mixture.

In the process according to the invention, fatty acid triglycerides or fatty acid esters without hydroxyl groups in the fatty acid esters, such as, for example, the esters or triglycerides of lauric, myristic, palmitic, stearic, palmitoleic, oleic, erucic, linoleic, linolenic, elaeostearic or acharidonic acid or mixtures thereof, as component (d), can preferably be converted into the desired polyether ester polyols.

Rape oil, soybean oil or jatropha oil is particularly preferably used as component (d).

Component (d) is used in the process according to the invention preferably in amounts of from 5 to 80 wt.%, particularly preferably in amounts of from 20 to 60 wt.%, based on all the components (a), (b), (c), (d) and (e).

The polyether ester polyol (e) preferably has an OH number in the range from 150 to 1150 mg KOH, particularly preferably in the range from 200 to 1000 mg KOH.

- 10 -

The polyether ester polyol component (e) preferably has the same physical properties, that is to say the same viscosity and the same OH number, as the polyether ester polyol that is to be prepared by the process according to the invention.

Also preferably, the polyether ester polyol component (e) is the polyether ester polyol obtainable by the process according to the invention itself.

Up to 1.0 wt. % of component (a), based on the total amount of component (a) added initially, may remain unreacted in the polyether ester polyol prepared by the process according to the invention.

In a preferred embodiment, the metered addition of component (b) and the addition of component (d) take place simultaneously.

In a further preferred embodiment, the metered addition of component (b) in amounts of from 10 to 70 wt.%, based on the total amount of component (b) to be metered in, takes place first, followed by the addition of component (d) and then the metered addition of the remainder of component (b) in amounts of from 30 to 90 wt.%, based on the total amount of component (b) to be metered in.

In a preferred embodiment, the process according to the invention is carried out as follows: Components (a), (c) and (e) are introduced into a reactor and reacted with alkylene oxides (b) under an inert gas atmosphere at a temperature in the range from 80 to 170°C, preferably in the range from 100 to 130°C, the alkylene oxides (b) being metered into the reactor continuously. The addition of component (d) and the further metered addition of alkylene oxides (b) then take place under an inert gas atmosphere at a temperature of from 80 to 170°C, particularly preferably at a temperature of from 100 to 130°C. Of course, during the alkylene oxide dosing phase the reaction temperature can be varied within the boundaries mentioned. In order to achieve an optimum regarding high epoxide conversion rate and low side product formation, high temperatures can be applied for feeding the epoxide(s) at relatively low molecular weights and lower temperatures at higher molecular weights, while post reaction steps can again be run at higher temperature. Likewise it is possible to initially alkoxylate sensitive starter compounds like for example sucrose at low reaction temperature and to change to higher temperatures when a sufficient

- 11 -

conversion degree of the starter has been achieved. The temperature of the exothermic alkylene oxide addition reaction is maintained on the targeted level by means of cooling. According to the state of the art in design of reactors for polymerizations running exothermic reactions (see for example Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. B4, pp 167 ff, 5<sup>th</sup> ed. 1992) such cooling in general is provided via the reactor wall (e. g. double wall jacket, half-pipe coil etc.) as well as further heat transfer surfaces located inside the reactor or externally in the recirculation loop, e. g. cooling coils, cooling bundles, plate-, tube bundle- or mixing-heat exchangers. These should be designed such that an effective cooling can be provided right from the beginning of the metered addition(s).

In general, a good mixing of the reactor content should be provided in all reaction stages by design and application of commercially available agitation devices. Particularly, single- or multi-stage agitators or agitators with extensive action over the full filling height are suitable (see for example Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1st ed. (1990), pp.188 – 208). Here, an average volume-specific mixing power input generally ranging from 0.2 to 5 W/l based on the entire reactor content is of particular relevance with correspondingly higher levels of specific mixing power input in the vicinity of the agitation devices and as applicable at lower liquid levels. In order to be able to achieve an optimal agitation effect according to the state of the art, the reactor can be equipped with a combination of baffles (e.g.flat or tubular baffles) and cooling pipes (or cooling bundles) which can also extend across the reactor bottom. The mixing power of the mixing device can also be varied dependent on the liquid level inside the reactor in order to provide a particularly high power input during critical phases of the reaction. For instance, it may be beneficial to especially intensely mix dispersions containing solid components which can be present at the start of the reaction when using sucrose as starter. Furthermore, a proper selection of suitable agitation devices needs to ensure a sufficient dispersing action of solid starters in the liquid reaction mixture. Here, mixing elements acting in close distance to the reactor bottom as well as mixing devices highly suited for liquid-solid suspensions are preferably applied. In addition, the agitator geometry should help to minimize the foaming proneness of reaction products like for example during the removal of residual alkylene oxides after the metering and post reaction phase. In such cases agitation devices providing a continuous mixing of the liquid surface were shown to be suitable. Depending on the circumstances, the agitator shaft may be supported with a bottom bearing and additional

- 12 -

side support bearings as applicable. The shaft may be driven from top or bottom (with central or eccentric position of the shaft).

As an alternative, it is of course also possible, to achieve the required mixing solely by means of a recirculation loop which is equipped with a heat exchanger or by operating the recirculation loop as additional mixing component in addition to the agitator, whereby the reactor content is being recirculated as necessary (typically 1 – 50 times per hour).

The continuous metered addition of the alkylene oxide/oxides (b) is carried out in both steps in such a manner that the safety-related pressure limits are not exceeded. These are, of course, governed by the apparatus-related conditions that prevail in an individual case, the process generally being carried out preferably in a pressure range of from 1 mbar to 10 bar, the pressure range from 1 mbar to 4 bar being particularly preferred.

Especially when dosing ethylene oxide containing alkylene oxide mixtures or pure ethylene oxide, it must be noted that a sufficient inert gas partial pressure is maintained inside the reactor during the start up of the reaction phase and the continuous dosing phase. Suitable inert gases are for example noble gases or nitrogen. The alkylene oxide(s) can be dosed into the reactor by different means: Feeding into the gas phase inside the reactor or directly into the liquid phase e. g. via a dip tube or via a sparge ring mounted close to the reactor bottom in a well-mixed area is possible. In case an alkylene oxide blend is to be metered the respective alkylene oxides can be dosed separately or as a pre-blend. Pre-blending the alkylene oxides can be accomplished e. g. by means of a mixing unit located in the joint dosing line (“inline-blending”). It has proven beneficial, too, to meter alkylene oxide(s) as pre-blend or individually into the pressure side of a recirculation loop. In order to attain a good mixing with the reaction medium the incorporation of a high shear mixing unit into the alkylene oxide / reaction medium stream has been proven beneficial in such cases..

When the metered addition of component (b) is complete, there follows a post-reaction, the end of which is reached as soon as no further pressure drop is observed in the reaction vessel. If necessary, traces of remaining alkylene oxide(s) can be removed afterwards by means of a vacuum step, an inert gas stripping step or a steam stripping step.

- 13 -

In general, a wide variety of reactor types is suitable for the inventive process. Normally, cylindrical vessels are being employed that have a height / diameter ratio of from 1:1 to 10:1. The reactor bottom geometry can e. g. be of spherical, cone, flat or elliptical shape.

Antioxidants based on phenol derivatives and / or amines can be added to the polyether ester polyols obtained via the process according to the invention.

The polyether ester polyols obtainable by the process according to the invention can be used as starting components for the production of solid or foamed polyurethane materials as well as polyurethane elastomers. The polyurethane materials and elastomers can also contain isocyanurate, allophanate and biuret structural units.

For the production of these materials,

1. the polyether ester polyols according to the invention are optionally mixed with further isocyanate-reactive components and reacted with
2. organic polyisocyanates,
3. optionally in the presence of foaming agents,
4. in the presence of catalysts,
5. optionally in the presence of other additives such as, for example, cell stabilisers.

Polyether polyols, polyester polyols, polycarbonate polyols, polyether carbonate polyols, polyester carbonate polyols, polyether ester carbonate polyols and/or low molecular weight chain extenders and/or crosslinkers having OH numbers or NH numbers of from 6 to 1870 mg KOH/g can optionally be mixed with the polyether ester polyols according to the invention as further isocyanate-reactive components.

Polyether polyols suitable for that purpose can be obtained, for example, by anionic polymerisation of alkylene oxides in the presence of alkali hydroxides or alkali alcoholates as catalysts and with the addition of at least one starter molecule which contains from 2 to 8 Zerewitinoff-active hydrogen atoms bonded therein, or by cationic polymerisation of alkylene oxides in the presence of Lewis acids such as antimony pentachloride or boron fluoride etherate. Suitable catalysts are, of course, also those of the double metal cyanide

- 14 -

complex type, as are described, for example, in US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, US-A 5 158 922, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 and WO 00/47649. Suitable alkylene oxides as well as suitable starter compounds have already been described in preceding paragraphs. Mention is additionally to be made of tetrahydrofuran as a Lewis-acid polymerisable cyclic ether and of water as a starter molecule. The polyether polyols, preferably polyoxypropylene-polyoxyethylene polyols, preferably have number-average molar masses of from 200 to 8000 Da. Suitable polyether polyols are also polymer-modified polyether polyols, preferably graft polyether polyols, in particular those based on styrene and/or acrylonitrile, which are prepared by *in situ* polymerisation of acrylonitrile, styrene or preferably mixtures of styrene and acrylonitrile, for example in the weight ratio from 90:10 to 10:90, preferably from 70:30 to 30:70, advantageously in the above-mentioned polyether polyols, as well as polyether polyol dispersions which contain as the disperse phase, usually in an amount of from 1 to 50 wt.%, preferably from 2 to 25 wt.%, polyurethanes containing inorganic fillers, polyureas, polyhydrazides, tert-amino groups bonded therein, and/or melamine.

Suitable polyester polyols can be prepared, for example, from organic dicarboxylic acids having from 2 to 12 carbon atoms and polyhydric alcohols, preferably diols, having from 2 to 12 carbon atoms, preferably from 2 to 6 carbon atoms. There come into consideration as dicarboxylic acids, for example: succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, dodecanedicarboxylic acid, maleic acid, fumaric acid, phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid. The dicarboxylic acids can be used either individually or in a mixture with one another. Instead of the free dicarboxylic acids it is also possible to use the corresponding dicarboxylic acid derivatives, such as, for example, dicarboxylic acid mono- and/or di-esters of alcohols having from 1 to 4 carbon atoms or dicarboxylic acid anhydrides. Preference is given to the use of dicarboxylic acid mixtures of succinic acid, glutaric acid and adipic acid in ratios of, for example, from 20 to 35 / from 40 to 60 / from 20 to 36 parts by weight, and in particular adipic acid. Examples of di- and poly-hydric alcohols are ethanediol, diethylene glycol, 1,2- and 1,3-propanediol, dipropylene glycol, methyl-1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 1,10-decanediol, 1,12-dodecanediol, glycerol, trimethylolpropane and pentaerythritol. Preference is given to

- 15 -

the use of 1,2-ethanediol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, glycerol, trimethylolpropane or mixtures of at least two of the mentioned polyhydric alcohols, in particular mixtures of ethanediol, 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol, glycerol and/or trimethylolpropane. It is also possible to use polyester polyols of lactones, for example  $\epsilon$ -caprolactone, or hydroxycarboxylic acids, for example hydroxycaproic acid and hydroxyacetic acid.

For the preparation of the polyester polyols, the organic, aromatic or aliphatic polycarboxylic acids and/or polycarboxylic acid derivatives and polyhydric alcohols can be subjected to polycondensation without a catalyst or in the presence of esterification catalysts, advantageously in an atmosphere of inert gases, such as, for example, nitrogen, helium or argon, and also in the melt at temperatures of from 150 to 300°C, preferably from 180 to 230°C, optionally under reduced pressure, until the desired acid and OH numbers are reached. The acid number is advantageously less than 10, preferably less than 2.5.

According to a preferred preparation process, the esterification mixture is subjected to polycondensation at the above-mentioned temperatures to an acid number of from 80 to 30, preferably from 40 to 30, under normal pressure and then under a pressure of less than 500 mbar, preferably from 1 to 150 mbar. There come into consideration as esterification catalysts, for example, iron, cadmium, cobalt, lead, zinc, antimony, magnesium, titanium and tin catalysts in the form of metals, metal oxides or metal salts. The polycondensation of aromatic or aliphatic carboxylic acids with polyhydric alcohols can, however, also be carried out in the liquid phase in the presence of diluents and/or entrainers, such as, for example, benzene, toluene, xylene or chlorobenzene, for the azeotropic distillation of the condensation water.

The ratio of dicarboxylic acid (derivative) and polyhydric alcohol to be chosen in order to obtain the desired OH number, functionality and viscosity, and the alcohol functionality to be chosen, can be determined in a simple manner by the person skilled in the art.

Suitable polycarbonate polyols are those of the type known *per se*, which can be prepared, for example, by reaction of diols, such as 1,2-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, oligo-tetramethylene glycol

- 16 -

and/or oligo-hexamethylene glycol, with diaryl carbonates and/or dialkyl carbonates, for example diphenyl carbonate, dimethyl carbonate as well as  $\alpha$ - $\omega$ -bischloroformates or phosgene.

Low molecular weight difunctional chain extenders and/or low molecular weight, preferably tri- or tetra-functional crosslinkers can be added to the polyether ester polyols to be used according to the invention in order to modify the mechanical properties, in particular the hardness, of the PUR materials. Suitable chain extenders, such as alkanediols, dialkylene glycols and polyalkylene polyols, and crosslinkers, for example tri- or tetra-hydric alcohols and oligomeric polyalkylene polyols having a functionality of from 3 to 4, usually have molecular weights < 800, preferably from 18 to 400 and in particular from 60 to 300 Da. There are preferably used as chain extenders alkanediols having from 2 to 12 carbon atoms, for example ethanediol, 1,3-propanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,7-heptanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-decanediol and in particular 1,4-butanediol, and dialkylene glycols having from 4 to 8 carbon atoms, for example diethylene glycol and dipropylene glycol, as well as polyoxyalkylene glycols. Also suitable are branched-chained and/or unsaturated alkanediols having usually not more than 12 carbon atoms, such as, for example, 1,2-propanediol, 2-methyl-1,3-propanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2-butene-1,4-diol and 2-butyne-1,4-diol, diesters of terephthalic acid with glycols having from 2 to 4 carbon atoms, such as, for example, terephthalic acid bis-ethylene glycol ester or terephthalic acid bis-1,4-butylene glycol ester, and hydroxyalkylene ethers of hydroquinone or resorcinol, for example 1,4-di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydroquinone or 1,3-( $\beta$ -hydroxyethyl)-resorcinol. It is also possible to use alkanolamines having from 2 to 12 carbon atoms, such as ethanolamine, 2-aminopropanol and 3-amino-2,2-dimethylpropanol, N-alkyldialkanolamines, for example N-methyl- and N-ethyl-diethanolamine, (cyclo)aliphatic diamines having from 2 to 15 carbon atoms, such as 1,2-ethylenediamine, 1,3-propylenediamine, 1,4-butylenediamine and 1,6-hexamethylenediamine, isophoronediamine, 1,4-cyclohexamethylenediamine and 4,4'-diaminodicyclohexylmethane, N-alkyl-, N,N'-dialkyl-substituted and aromatic diamines, which can also be substituted on the aromatic radical by alkyl groups, having from 1 to 20 carbon atoms, preferably from 1 to 4 carbon atoms, in the N-alkyl radical, such as N,N'-diethyl-, N,N'-di-sec-pentyl-, N,N'-di-sec-hexyl-, N,N'-di-sec-decyl and N,N'-

- 17 -

dicyclohexyl-, p- or m-phenylenediamine, N,N'-dimethyl-, N,N'-diethyl-, N,N'-diisopropyl-, N,N'-di-sec-butyl, N,N'-dicyclohexyl-4,4'-diamino-diphenylmethane, N,N'-di-sec-butylbenzidine, methylene-bis(4-amino-3-benzoic acid methyl ester), 2,4-chloro-4,4'-diamino-diphenylmethane, 2,4- and 2,6-toluylenediamine. Suitable crosslinkers are, for example, glycerol, trimethylolpropane or pentaerythritol.

It is also possible to use mixtures of different chain extenders and crosslinkers with one another, as well as mixtures of chain extenders and crosslinkers.

Suitable organic polyisocyanates are cycloaliphatic, araliphatic, aromatic and heterocyclic polyisocyanates, as are described, for example, by W. Siefken in *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 562, pages 75 to 136, for example those of the formula  $Q(\text{NCO})_n$  in which  $n =$  from 2 to 4, preferably 2, and Q represents an aliphatic hydrocarbon radical having from 2 to 18 carbon atoms, preferably from 6 to 10 carbon atoms, a cycloaliphatic hydrocarbon radical having from 4 to 15 carbon atoms, preferably from 5 to 10 carbon atoms, an aromatic hydrocarbon radical having from 6 to 15 carbon atoms, preferably from 6 to 13 carbon atoms, or an araliphatic hydrocarbon radical having from 8 to 15 carbon atoms, preferably from 8 to 13 carbon atoms. There are suitable, for example, ethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), 1,12-dodecane diisocyanate, cyclobutane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3- and -1,4-diisocyanate as well as arbitrary mixtures of these isomers, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexane (DE-B 1 202 785, US-A 3 401 190), 2,4- and 2,6-hexahydrotoluylene diisocyanate as well as arbitrary mixtures of these isomers, hexahydro-1,3- and -1,4-phenylene diisocyanate, perhydro-2,4'- and -4,4'-diphenyl-methane diisocyanate, 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate (DE-A 196 27 907), 1,4-durene diisocyanate (DDI), 4,4'-stilbene diisocyanate (DE-A 196 28 145), 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate (DIBDI) (DE-A 195 09 819), 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate (TDI) as well as any desired mixtures of these isomers, diphenylmethane-2,4'-diisocyanate and/or diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) or naphthylene-1,5-diisocyanate (NDI).

Also suitable according to the invention are, for example: triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate, polyphenyl-polymethylene polyisocyanates, as are obtained by aniline-formaldehyde condensation and subsequent phosgenation and are described, for example, in GB-A 874 430 and GB-A 848 671, m- and p-isocyanatophenylsulfonyl isocyanates

- 18 -

according to US-A 3 454 606, perchlorinated aryl polyisocyanates, as are described in US-A 3 277 138, polyisocyanates containing carbodiimide groups, as are described in US-A 3 152 162 and in DE-A 25 04 400, 25 37 685 and 25 52 350, norbornane diisocyanates according to US-A 3 492 301, polyisocyanates containing allophanate groups, as are described in GB-A 994 890, BE-B 761 626 and NL-A 7 102 524, polyisocyanates containing isocyanurate groups, as are described in US-A 3 001 9731, in DE-C 10 22 789, 12 22 067 and 1 027 394 and in DE-A 1 929 034 and 2 004 048, polyisocyanates containing urethane groups, as are described, for example, in BE-B 752 261 or in US-A 3 394 164 and 3 644 457, polyisocyanates containing acylated urea groups according to DE-C 1 230 778, polyisocyanates containing biuret groups, as are described in US-A 3 124 605, 3 201 372 and 3 124 605 and also in GB-B 889 050, polyisocyanates prepared by telomerisation reactions, as are described in US-A 3 654 106, polyisocyanates containing ester groups, as are mentioned in GB-B 965 474 and 1 072 956, in US-A 3 567 763 and in DE-C 12 31 688, reaction products of the above-mentioned isocyanates with acetals according to DE-C 1 072 385, and polyisocyanates containing polymeric fatty acids according to US-A 3 455 883.

It is also possible to use the distillation residues containing isocyanate groups that are formed in commercial isocyanate preparation, optionally dissolved in one or more of the above-mentioned polyisocyanates. It is also possible to use arbitrary mixtures of the above-mentioned polyisocyanates.

Preference is given to the use of the polyisocyanates that are readily obtainable commercially, for example 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate as well as arbitrary mixtures of these isomers ("TDI"), polyphenyl-polymethylene polyisocyanates, as are obtained by aniline-formaldehyde condensation and subsequent phosgenation ("crude MDI"), and polyisocyanates containing carbodiimide groups, urethane groups, allophanate groups, isocyanurate groups, urea groups or biuret groups ("modified polyisocyanates"), in particular those modified polyisocyanates that are derived from 2,4- and/or 2,6-toluylene diisocyanate or from 4,4'- and/or 2,4'-diphenylmethane diisocyanate. Naphthylene-1,5-diisocyanate and mixtures of the mentioned polyisocyanates are also highly suitable.

It is also possible to use prepolymers containing isocyanate groups, which are obtainable by reacting a partial amount or the whole amount of the polyether ester polyols to be used

- 19 -

according to the invention and/or a partial amount or the whole amount of the above-described isocyanate-reactive components that are to be mixed with the polyether ester polyols to be used according to the invention, with at least one aromatic di- or polyisocyanate from the group TDI, MDI, DIBDI, NDI, DDI, preferably with 4,4'-MDI and/or 2,4-TDI and/or 1,5-NDI, to give a polyaddition product containing urethane groups, preferably urethane groups and isocyanate groups. Such polyaddition products have NCO contents of from 0.05 to 40.0 wt.%. According to an embodiment that is preferably used, the prepolymers containing isocyanate groups are prepared by reacting only higher molecular weight polyhydroxyl compounds, that is to say the polyether ester polyols to be used according to the invention and/or polyether polyols, polyester polyols or polycarbonate polyols, with the polyisocyanates, preferably 4,4'-MDI, 2,4-TDI and/or 1,5-NDI.

The prepolymers containing isocyanate groups can be prepared in the presence of catalysts. It is, however, also possible to prepare the prepolymers containing isocyanate groups in the absence of catalysts and to add the catalysts to the reaction mixture for the preparation of the PUR materials.

As a foaming agent which is optionally to be used there can be employed water, which reacts with the organic polyisocyanates or with the prepolymers containing isocyanate groups *in situ* to form carbon dioxide and amino groups, which in turn react further with further isocyanate groups to give urea groups and thereby act as chain extenders. If water is added to the polyurethane formulation in order to achieve the desired density, it is usually used in amounts of from 0.001 to 6.0 wt.%, based on the weight of components 1, 4 and 5.

Instead of water, or preferably in combination with water, it is also possible to use as foaming agent gases or readily volatile inorganic or organic substances which evaporate under the influence of the exothermic polyaddition reaction and advantageously have a boiling point under normal pressure in the range from -40 to 120°C, preferably from 10 to 90°C, as physical foaming agents. As organic foaming agents there can be used, for example, acetone, ethyl acetate, methyl acetate, halo-substituted alkanes, such as methylene chloride, chloroform, ethylidene chloride, vinylidene chloride, monofluorotrichloromethane, chlorodifluoromethane, dichlorodifluoromethane, HFCs

- 20 -

such as R 134a, R 245fa and R 365mfc, also unsubstituted alkanes, such as butane, n-pentane, isopentane, cyclopentane, hexane, heptane, or diethyl ethers. These foaming agents can also be used as mixtures. Suitable inorganic foaming agents are, for example, air, CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O. A blowing action can also be achieved by addition of compounds which decompose at temperatures above room temperature with the liberation of gases, for example nitrogen and/or carbon dioxide, such as azo compounds, for example azodicarbonamide or azoisobutyric acid nitrile, or salts such as ammonium bicarbonate, ammonium carbamate or ammonium salts of organic carboxylic acids, for example the monoammonium salts of malonic acid, boric acid, formic acid or acetic acid. Further examples of foaming agents, details about the use of foaming agents and criteria for choosing foaming agents are described in R. Vieweg, A. Höchtlen (eds.): "Kunststoff-Handbuch", Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 108f, 453ff and 507-510 and in D. Randall, S. Lee (eds.): "The Polyurethanes Book", John Wiley & Sons, Ltd., London 2002, p. 127 – 136, p. 232 – 233 and p. 261.

The amount of solid foaming agents, low-boiling liquids or gases, each of which can be used individually or in the form of mixtures, for example in the form of liquid or gas mixtures or in the form of gas-liquid mixtures, that is to be used is dependent on the desired PUR material density and the amount of water used. The required amounts can easily be determined by experiment. Satisfactory results are usually obtained with solid amounts of from 0.5 to 35 parts by weight, preferably from 2 to 15 parts by weight, liquid amounts of from 1 to 30 parts by weight, preferably from 3 to 18 parts by weight, and/or gas amounts of from 0.01 to 80 parts by weight, preferably from 10 to 35 parts by weight, in each case based on the weight of structural components 1 and 2. The charging of gas with, for example, air, carbon dioxide, nitrogen and/or helium can be effected either *via* formulation components 1, 4 and 5 or *via* the polyisocyanates 2 or *via* 1, 4, 5 on the one hand and 2 on the other hand.

As component 4 there can be used amine catalysts known to the person skilled in the art, for example tertiary amines, such as triethylamine, tributylamine, N-methyl-morpholine, N-ethyl-morpholine, N,N,N',N'-tetramethyl-ethylenediamine, pentamethyl-diethylenetriamine and higher homologues (DE-OS 26 24 527 and 26 24 528), 1,4-diaza-bicyclo-(2,2,2)-octane, N-methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazine, bis-(dimethylaminoalkyl)-

- 21 -

piperazine (DE-A 26 36 787), N,N-dimethylbenzylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N-diethylbenzylamine, bis-(N,N-diethylaminoethyl) adipate, N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-butanedi-amine, N,N-dimethyl- $\beta$ -phenyl-ethyl-amine, bis-(dimethylaminopropyl)-urea, 1,2-dimethylimidazole, 2-methylimidazole, monocyclic and bicyclic amidines (DE-A 17 20 633), bis-(dialkylamino)-alkyl ethers (US-A 3 330 782, DE-B 10 30 558, DE-A 18 04 361 and 26 18 280) as well as tertiary amines having amide groups (preferably formamide groups) according to DE-A 25 23 633 and 27 32 292. Also suitable as catalysts are Mannich bases known *per se* of secondary amines, such as dimethylamine, and aldehydes, preferably formaldehyde, or ketones such as acetone, methyl ethyl ketone or cyclohexanone and phenols, such as phenol or alkyl-substituted phenols. Tertiary amines containing hydrogen atoms active towards isocyanate groups, as catalyst, are, for example, triethanolamine, triisopropanolamine, N-methyl-diethanolamine, N-ethyl-diethanolamine, N,N-dimethyl-ethanolamine, reaction products thereof with alkylene oxides, such as propylene oxide and/or ethylene oxide, and also secondary-tertiary amines according to DE-A 27 32 292. There can also be used as catalysts silaamines having carbon-silicon bonds, as are described in US-A 3 620 984, for example 2,2,4-trimethyl-2-silamorpholine and 1,3-diethyl-aminomethyl-tetramethyl-disiloxane. There come into consideration also nitrogen-containing bases, such as tetraalkylammonium hydroxides, and also hexahydrotriazines. The reaction between NCO groups and zerewitinoff-active hydrogen atoms is also accelerated considerably by lactams and azalactams, an associate between the lactam and the compound having acidic hydrogen first being formed.

If amines are used as catalysts for catalysis of the polyurethane reaction, it is naturally to be noted that polyether ester polyols prepared according to the invention with amine catalysis may already contain catalytically active amines. However, the person skilled in the art can easily determine the amounts of any amine catalysts still to be added by suitable test series.

It is further possible to use as catalysts organic metal compounds conventional for this purpose, preferably organic tin compounds, such as tin(II) salts of organic carboxylic acids, for example tin(II) acetate, tin(II) octoate, tin(II) ethylhexoate and tin(II) taurate, and the dialkyltin(IV) salts of mineral acids or organic carboxylic acids, for example dibutyltin diacetate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin maleate, dioctyltin diacetate and dibutyltin

dichloride. In addition, sulfur-containing compounds such as di-n-octyltin mercaptide (US-A 3 645 927) can also be used.

Catalysts which catalyse the trimerisation of NCO groups in a particular manner are used for the production of polyurethane materials having high contents of so-called poly(isocyanurate) structures ("PIR foams"). Formulations containing significant excesses of NCO groups relative to OH groups are conventionally used for the production of such materials. PIR foams are usually produced with indices of from 180 to 450, the index being defined as the ratio of isocyanate groups to hydroxy groups, multiplied by a factor of 100. Catalysts which contribute towards characterising isocyanurate structures are metal salts such as, for example, potassium acetate or sodium acetate, sodium octoate and amino compounds such as 1,3,5-tris(3-dimethylaminopropyl)hexahydrotriazine.

The catalysts or catalyst combinations are generally used in an amount of approximately from 0.001 to 10 wt.%, in particular from 0.01 to 4 wt.%, based on the total amount of compounds having at least two hydrogen atoms reactive towards isocyanates.

In the absence of moisture and physically or chemically acting foaming agents, it is also possible to produce compact PUR materials, for example PUR elastomers or PUR cast elastomers.

Additives 5 can optionally also be used in the production of the compact or foamed PUR materials. Mention may be made, for example, of surface-active additives, such as emulsifiers, foam stabilisers, cell regulators, flameproofing agents, nucleating agents, oxidation retarders, stabilisers, lubricants and demoulding agents, colourings, dispersing aids and pigments. Suitable emulsifiers are, for example, the sodium salts of castor-oil sulfonates or salts of fatty acids with amines, such as diethylamine oleate or diethanolamine stearate. It is also possible to use alkali or ammonium salts of sulfonic acids, such as, for example, of dodecylbenzenesulfonic acid or dinaphthylmethanedisulfonic acid, or of fatty acids such as ricinoleic acid or of polymeric fatty acids, as surface-active additives. Suitable foam stabilisers are especially polyether siloxanes. The structure of these compounds is generally such that copolymers of ethylene oxide and propylene oxide are bonded to a polydimethylsiloxane radical. Such foam stabilisers can be reactive towards isocyanates or be rendered unreactive towards

isocyanates by etherification of the terminal OH groups. They are described, for example, in US-A 2 834 748, 2 917 480 and 3 629 308. General structures of such foam stabilisers are given in G. Oertel (ed.): "Kunststoff-Handbuch", Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna 1992, p. 113-115. Of particular interest are polysiloxane-polyoxyalkylene copolymers according to DE-A 25 58 523, which are branched many times *via* allophanate groups. Also suitable are other organopolysiloxanes, ethoxylated alkylphenols, ethoxylated fatty alcohols and paraffin oils, and cell regulators such as paraffins, fatty alcohols and dimethylpolysiloxanes. In order to improve the emulsifying action, the dispersion of the filler, the cell structure and/or for the stabilisation thereof there are also suitable oligomeric polyacrylates with polyoxyalkylene and fluoroalkane radicals as side groups. The surface-active substances are usually used in amounts of from 0.01 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of component 1. It is also possible to add reaction retarders, for example acid-reacting substances such as hydrochloric acid, or organic acids and acid halides, as well as pigments or colourings and flameproofing agents known *per se*, for example tris-(chloroethyl) phosphate, tricresyl phosphate or ammonium phosphate and polyphosphate, also stabilisers against the effects of ageing and weathering, plasticisers, and substances having fungicidal and bactericidal action. Further examples of surface-active additives and foam stabilisers, as well as cell regulators, reaction retarders, stabilisers, flame-retarding substances, plasticisers, colourings and fillers, as well as substances having fungistatic and bacteriostatic action, which are optionally also to be used according to the invention, and details about the use and mode of action of these additives, are described in R. Vieweg, A. Höchtlen (eds.): "Kunststoff-Handbuch", Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 103-113.

For the preparation of the PUR materials, the ratio of the isocyanate groups in the polyisocyanates 2. to the isocyanate-reactive hydrogens in components 1, 3, 4 and 5 can be varied greatly. Ratios of from 0.7:1 to 5:1 are conventional.

The PUR materials can be produced by the processes described in the literature, for example the one-shot or prepolymer process, with the aid of mixing devices known in principle to the person skilled in the art. The high-functionality polyether ester polyols which can particularly advantageously be produced by the process according to the invention can be processed with polyisocyanates and physical foaming agents which are

- 24 -

optionally to be used, using conventional high-pressure or low-pressure processing machines, in particular to rigid polyurethane insulating foams, which are used, for example, in the insulation of refrigerating devices or buildings. The polyether ester polyols according to the invention can be fed to the mixing aggregate either as an individual component or as a constituent of a previously prepared formulation.

All the references described above are incorporated by reference in its entirety for all useful purposes.

While there is shown and described certain specific structures embodying the invention, it will be manifest to those skilled in the art that various modifications and rearrangements of the parts may be made without departing from the spirit and scope of the underlying inventive concept and that the same is not limited to the particular forms herein shown and described.

## EXAMPLES

### **Raw materials used:**

#### **Soybean oil:**

Soybean oil (refined, i.e. with the lecithin removed, neutralised, decoloured and vapour-stripped) obtained from Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Munich.

#### **Irganox<sup>®</sup> 1076:**

Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate

#### **Preparation of the polymeric alkoxylate:**

1190.2 g of glycerol and 58.8 g of an aqueous KOH solution (containing 45 wt.% KOH) were combined at 60°C in a 10-litre autoclave. Dewatering was carried out *in vacuo* at 108°C, with stirring (450 rpm), until a pressure below 10 mbar had been reached. 4141.1 g of propylene oxide were then metered in at 110°C in such a manner that a total pressure of 3 bar was not exceeded. After a post-reaction time of 80 minutes at 110°C, the reaction mixture was heated thoroughly for 30 minutes *in vacuo*, likewise at 110°C. The contents of

- 25 -

the reactor were cooled to 80°C, and 550.8 g of an aqueous KOH solution (containing 45 wt.% KOH) were added. Dewatering was carried out *in vacuo* at 110°C until a pressure below 10 mbar had been reached. The alkaline polymer had an alkali number of 49.6 mg KOH/g and an alkoxyate content of 12.6 equivalence-%. The alkoxyate content is to be understood as being the proportion of zerewitinoff-active hydrogen atoms removed by the KOH by deprotonation, out of all the zerewitinoff-active hydrogen atoms in the polymeric alkoxyate.

#### **Example A (comparison)**

795 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 1046 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 2127.3 g of soybean oil and 9 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 2271 g of propylene oxide were metered in over a period of 5.65 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 2.58 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 386 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 23,800 mPas. 5.1% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

#### **Example B (comparison)**

796 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 1048.7 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 2129.2 g of soybean oil and 8.95 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and a mixture of 1135.3 g of propylene oxide and 1135.5 g of ethylene oxide was metered in over a period of 5.4 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 3.13 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3 g of

- 26 -

Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 400 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 14,560 mPas. 5.2% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

#### **Example C (comparison)**

795.8 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 1046.2 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 2133.9 g of soybean oil and 9.1 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 2271 g of propylene oxide were metered in over a period of 13.42 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 3.18 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 2.977 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 407 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 28,620 mPas. 1.8% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

#### **Example D (comparison)**

796.5 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 1049.2 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 2135.6 g of soybean oil and 9.1 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 1137.8 g of propylene oxide were metered in over a period of 9.95 hours; a further 1135.5 g of propylene oxide were metered in over a period of 3.35 hours. The stirrer speed was 450 rpm. After a post-reaction time of 1.88 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3.005 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 383.5 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 19,260 mPas. 5.1% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

#### **Example E (comparison)**

- 27 -

798.1 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 523.8 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 2135.9 g of soybean oil and 9 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 880 g of propylene oxide were metered in over a period of 5.32 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 2.05 hours, the mixture was cooled to 50°C and 523.5 g of saccharose were added. After exchanging air for nitrogen again three times, the mixture was again heated to 110°C and 1391 g of propylene oxide were metered in over a period of 8.38 hours at a stirrer speed of 450 rpm. After a post-reaction time of 2.67 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3.024 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 374 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 18,090 mPas. 7.02% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

#### **Example F (comparison)**

719.8 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 946.7 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 9.0 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 1135.5 g of propylene oxide were metered in over a period of 8.13 hours in total and with stirring at 450 rpm. Owing to the poor propylene oxide absorption at the beginning of the metering phase, the metered propylene oxide addition had to be interrupted twice. After a post-reaction time of 1.38 hours, the product was cooled to 50°C and 2176.2 g of soybean oil were added. After closing the reactor, air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. After heating to 110°C again, 1135.5 g of propylene oxide were metered in over a period of 6.67 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 3.82 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at

- 28 -

110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3.006 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 383.3 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 19,360 mPas. 0.02% of the amount of saccharose used remained behind unreacted. The metering, pressure and temperature profile of the initial phase of the reaction are shown in Figure 1.

### **Example G**

717.5 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 941.7 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 604.6 g of the product from Example C, 1917.2 g of soybean oil and 8.12 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 2043.9 g of propylene oxide were metered in over a period of 13.37 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 2.88 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3.014 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 375 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 21,100 mPas. 0.8% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

The metering, pressure and temperature profile of the initial phase of the reaction are shown in Figure 2.

### **Example H**

717.5 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 941.7 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 605.6 g of the product from Example C and 8.18 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 1022.0 g of propylene oxide were metered in over a period of 6.77 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 1.1 hours, the mixture was cooled to 50°C and 1920.1 g of soybean oil were added. After closing the reactor, air was exchanged for

- 29 -

nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. After heating to 110°C again, 1021.9 g of propylene oxide were metered in over a period of 6.72 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 2.7 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3.03 g of Irganox® 1076 were added. The OH number of the product was 384 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 20,600 mPas. 0.02% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

The metering, pressure and temperature profile of the initial phase of the reaction are shown in Figure 3. a. and b.

### **Example I**

718.8 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 941.9 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 604.7 g of the product from Example H and 8.13 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 1010.0 g of propylene oxide were metered in over a period of 6.6 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 1.25 hours, the mixture was cooled to 50°C and 1913.9 g of soybean oil were added. After closing the reactor, air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. After heating to 110°C again, 1010.0 g of propylene oxide were metered in over a period of 7.05 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 3 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3.01 g of Irganox® 1076 were added. The OH number of the product was 399 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 20,300 mPas. 0.05% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

### **Example K**

759.2 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 941.8 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly

- 30 -

lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 300.4 g of the product from Example I and 9.02 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 1069.2 g of propylene oxide were metered in over a period of 6.8 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 2.47 hours, the mixture was cooled to 50°C and 2028.4 g of soybean oil were added. After closing the reactor, air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. After heating to 110°C again, 1069.2 g of propylene oxide were metered in over a period of 6.82 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 2.4 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 2.995 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 388.6 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 19,550 mPas. 0.18% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

### **Example L**

758.7 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 996.7 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 301.2 g of the product from Example K and 9.01 g of imidazole were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 1073.5 g of propylene oxide were metered in over a period of 6.53 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 1.33 hours, the mixture was cooled to 50°C and 2031.4 g of soybean oil were added. After closing the reactor, air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. After heating to 110°C again, 1073.5 g of propylene oxide were metered in over a period of 6.55 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 3.32 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*; after cooling to 80°C, 3.022 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were added. The OH number of the product was 388.0 mg

- 31 -

KOH/g and the viscosity at 25°C was 20,800 mPas. 0.08% of the amount of saccharose used remained behind unreacted.

#### **Example M (comparison)**

692.5 g of a 70 wt.% solution of sorbitol in water and 909.6 g of saccharose were placed in a 10-litre autoclave. The water was distilled off at 110°C, with stirring, while slowly lowering the pressure, until a pressure of 10 mbar was maintained over a period of 2 hours. After cooling to 50°C, 600.3 g of the product from Example H and 181.3 g of the polymeric alkoxylate were added. Air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. The temperature was raised to 110°C and 987.3 g of propylene oxide were metered in over a period of 4.08 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 2.1 hours, the mixture was cooled to 50°C and 1865.2 g of soybean oil were added. After closing the reactor, air was exchanged for nitrogen by applying a nitrogen pressure of 5 bar and then relieving to normal pressure three times. After heating to 110°C again, 987.3 g of propylene oxide were metered in over a period of 4.08 hours and with stirring at 450 rpm. After a post-reaction time of 6.3 hours, the product was heated thoroughly for 0.5 hour at 110°C *in vacuo*. After cooling to 80°C, 296 g of crude product were removed in order to determine the proportion of unreacted saccharose. 19.94 g of a 85 wt.% solution of lactic acid in water were added to the amount remaining in the autoclave, and stirring was carried out for 30 minutes at 80°C. 2.996 g of Irganox<sup>®</sup> 1076 were then added and stirring was likewise carried out at 80°C. The OH number of the product was 380.5 mg KOH/g and the viscosity at 25°C was 14,500 mPas. 4.55% of the amount of sugar used remained behind unreacted.

The test results are summarised in Table 1:

**Table 1.**

Example	Catalyst*	Profile of metered propylene oxide addition	Unreacted saccharose [% of the saccharose used]
A (comparison)	IM	smooth	5.1
B (comparison)	IM	smooth	5.2
C (comparison)	IM	smooth	1.8
D (comparison)	IM	smooth	5.1
E (comparison)	IM	smooth	7.0
F (comparison)	IM	addition had to be interrupted	0.02
G (invention)	IM	smooth	0.8
H (invention)	IM	smooth	0.02
I (invention)	IM	smooth	0.05
K (invention)	IM	smooth	0.18
L (invention)	IM	smooth	0.08
M (comparison)	KOH	smooth	4.6

\* IM = imidazole

Determination of the OH numbers was carried out in accordance with the specification of DIN 53240. The viscosities were determined by means of a rotational viscometer (Physica MCR 51, manufacturer: Anton Paar). Determination of the content of unreacted starter (saccharose) was carried out by dissolving a representative sample (removed with stirring at 450 rpm) in toluene, filtering over a suction filter, washing the filter cake with acetone, drying the filter cake at 80°C and weighing.

### **Foaming examples**

#### **Raw materials used:**

#### **Conv. polyol A:**

Polyether polyol based on propylene oxide; starter: saccharose, ethylene glycol, propylene glycol; OH number: 450 mg KOH/g; number-average functionality: 4.7

- 33 -

**Conv. polyol B:**

Polyether polyol based on propylene oxide; starter: o-toluenediamine, OH number: 400 mg KOH/g

**Conv. polyol C:**

Polyether polyol based on propylene oxide; starter: ethylene diamine, OH number: 470 mg KOH/g

**Conv. polyol D:**

Polyether polyol based on propylene oxide; starter: propylene glycol, OH number: 112 mg KOH/g

**Catalyst 1:**

Pentamethyldipropylenediamine

**Catalyst 2:**

N,N-dimethylcyclohexylamine

**Tegostab B 8465<sup>®</sup>:**

Foam stabiliser based on polyether polysiloxanes; Degussa Goldschmidt AG, 45127 Essen

**Preparation of the polyol component:**

Polyols and additives were mixed according to the amounts (parts by weight) indicated in Table 2.

**Table 2**

<b>Example</b> →	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Component</b> ↓	(comparison)		(comparison)
Conv. polyol A	50	-	-
Polyether ester from Ex. H	-	50	-
Polyether ester from Ex. F of EP 1923417 A1	-	-	50
Conv. polyol B	30	30	30
Conv. polyol C	10	10	10
Conv. polyol D	10	10	10
Water	2.2	2.2	2.2
Tegostab B 8465 <sup>®</sup>	1.5	1.5	1.5
Catalyst 1	0.5	0.5	0.5
Catalyst 2	0.85	0.85	0.85

In each case 100 parts by weight of the homogeneous polyol mixtures from Table 2 were stirred at 20°C with a foaming agent mixture of cyclopentane and isopentane (cyclopentane/isopentane ratio 7:3). Table 3 gives the maximum weight ratios of foaming agent to polyol mixture at which cloudiness is just not to be observed. In the case of foaming agent solubilities of more than 22 parts by weight of foaming agent in 100 parts of polyol formulation, more detailed investigations were not carried out.

**Table 3****Phase behaviour of mixtures of polyol and foaming agent:**

Foaming agent mixture with polyol mixture according to Example →	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
	(comparison)		(comparison)
Foaming agent still soluble at foaming agent/polyol ratio =	16 / 100	> 22 / 100	> 22 / 100

- 35 -

The results in Table 2 show that markedly reduced foaming agent solubilities are to be observed when polyols that were not prepared according to the present invention or according to EP 1923417 A1 are used as formulation component. Significant improvements in the foaming agent solubilities can be achieved by adding only small amounts of polyether esters according to the invention or according to EP 1923417 A1.

### **Foam examples**

100 parts by weight of polyol mixed with 14 parts by weight of foaming agent (cyclopentane/isopentane in a ratio of 7:3) were stirred at 4200 rpm for 6-8 seconds with Desmodur<sup>®</sup> 44 V 20 L (Bayer MaterialScience AG; polymeric MDI having an isocyanate content of 31.5 wt.%) according to the amounts indicated in Table 4. The index, defined as (moles of isocyanate groups / moles of isocyanate-reactive groups) x 100, was 113 in all cases. Moulds of dimensions 22 cm x 22 cm x 10 cm or 22 cm x 22 cm x 6 cm were filled with the reaction mixture in the bulk densities indicated in Table 4. The bulk densities were chosen to be 10% higher than the minimum feed bulk densities determined separately. The foam bodies produced in the mould having a thickness of 10 cm were removed from the mould after a residence time in the mould of 4 minutes, and their after-swelling was determined 30 minutes after demoulding. From the foam bodies produced in the mould having a thickness of 6 cm, test specimens of dimensions 20 cm x 20 cm x 3 cm were obtained for determining the thermal conductivities. The thermal conductivities were determined 2 hours after production of the foams at a foaming agent temperature of 23°C.

**Table 4****Formulations and foaming results:**

Foaming agent mixture with polyol mixture from Example →	<b>1</b> (comparison)	<b>2</b>	<b>3</b> (comparison)
Desmodur <sup>®</sup> 44 V 20 L [parts by weight]	139	131	133
Feed bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]	35.5	35.5	35.4
After-swelling [mm]	1.6	1.6	3.3
Thermal conductivity [mW/mK]	22.3	22.2	22.2

The examples in Table 4 show that low after-swelling of moulded bodies is ensured, even with short residence times in the mould, and low thermal conductivities are achieved when polyol formulations containing large amounts of the polyether ester polyols according to the invention are used.

- 37 -

## CLAIMS

1. A process for preparing a first polyether ester polyol comprising reacting starting compounds having Zerewitinoff-active hydrogen atoms (a) with at least one alkylene oxide (b) in the presence of at least one amine (c) selected from the group consisting of tertiary amines and optionally substituted imidazole and in the presence of at least one fatty acid ester (d), wherein (d) is added before, during, or after the metered addition of (b) and, before the metered addition of component (b), a second polyether ester polyol (e) is mixed in an amount of from 3.0 to 20.0 weight %, based on the total weight of components (a), (b), (c), (d), and (e), with components (a), (c), and optionally (d).
2. The process of claim 1, wherein (e) is used in an amount of from 3.0 to 20.0 weight %, based on the total weight of components (a), (b), (c), (d), and (e).
3. The process of claim 1, wherein (e) is used in an amount of from 5.0 to 15.0 weight %, based on the total weight of components (a), (b), (c), (d), and (e).
4. The process of claim 1, wherein (a) has a melting point in the range of from 60 °C to 400 °C or decomposes at a temperature range of from 60 °C to 400 °C.
5. The process of claim 1, wherein (a) has a melting point in the range of from 80 °C to 300 °C or decomposes at a temperature range of from 80 °C to 300 °C.
6. The process of claim 1, wherein (a) has a melting point in the range of from 95 °C to 280 °C or decomposes at a temperature range of from 95 °C to 280 °C.
7. The process of claim 1, wherein (a) is selected from the group consisting of saccharose, pentaerythritol, sorbitol, trimethylolpropane, bisphenol F, bisphenol A, 1,3,5-trihydroxybenzene, isomers of diaminotoluene, isomers of diaminodiphenylmethane, methylol-group-containing condensation products of formaldehyde and phenol, melamine, or urea, and Mannich bases.

- 38 -

8. The process of claim 1, wherein (b) is selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide, 1,2-butylene oxide, 2,3-butylene oxide, and styrene oxide.
9. The process of claim 1, wherein (c) is selected from the group consisting of N,N-dimethylbenzylamine, dimethylaminoethanol, dimethylaminopropanol, N-methyldiethanolamine, trimethylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N-methylpyrrolidine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, diazabicyclo[2,2,2]octane, 1,4-dimethylpiperazine, N-methylmorpholine, unsubstituted imidazole, and alkyl-substituted imidazole derivatives.
10. The process of claim 1, wherein (d) is used in the form of cottonseed oil, groundnut oil, coconut oil, linseed oil, palm-kernel oil, olive oil, corn oil, palm oil, castor oil, lesquerella oil, rape oil, soybean oil, jatropha oil, sunflower oil, herring oil, sardine oil, or tallow.
11. The process of claim 1, wherein (d) is used in the form of fatty acid esters based on lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, palmitoleic acid, oleic acid, erucic acid, linoleic acid, linolenic acid, elaeostearic acid or acharidonic acid.
12. The process of claim 1, wherein the metered addition of (b) and the addition of (d) take place simultaneously, or the metered addition of (b) in an amount of from 10 to 70 weight %, based on the total amount of (b) to be metered in, takes place first, followed by the addition of (d), which is followed by the metered addition of (b) in an amount of from 30 to 90 weight %, based on the total amount of (b) to be metered in.
13. The process of claim 1, wherein (e) has an OH number in the range of from 150 to 1150 mg KOH.
14. The process of claim 1, wherein (e) has an OH number in the range of 200 to 1000 mg KOH.
15. The process of claim 1, wherein said second polyether ester polyol (e) is identical to said first polyether ester polyol.

- 39 -

16. A polyether ester polyol prepared by the process of claim 1.
17. Polyether ester polyol according to claim 16, characterised in that the polyether ester polyol contains up to 1.0 wt.% of component (a), based on the amount of component (a) added initially.
18. A solid or foamed polyurethane material produced from (1) at least one polyether ester polyol obtained by the process of claim 1 and optionally further isocyanate-reactive components, (2) at least one organic polyisocyanate, (3) optionally in the presence of at least one foaming agent, (4) optionally in the presence of at least one catalyst, and (5) optionally in the presence of further additives.

- 40 -

#### ABSTRACT

The present invention relates to a process for the preparation of polyether ester polyols starting from fatty acid esters and starter compounds having Zerewitinoff-active hydrogen atoms, and to their use in the production of solid or foamed polyurethane materials.

Fig. 1.

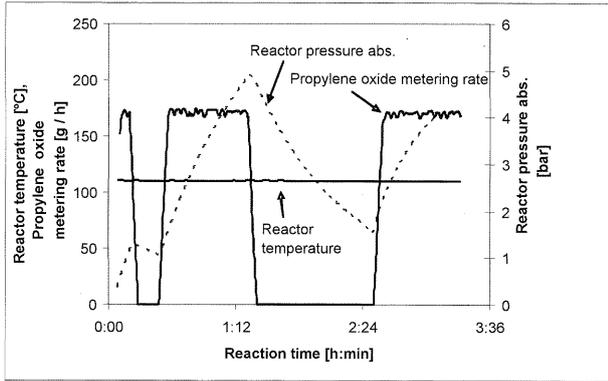


Fig. 2.

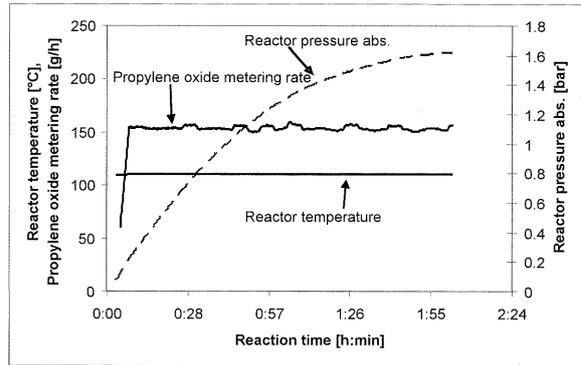


Fig. 3.a.

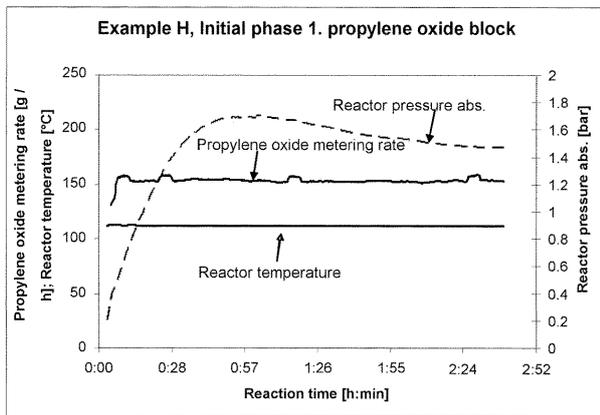


Fig. 3b.

