

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/94444 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 64/30**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05966

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Mai 2001 (25.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 27 907.4 6. Juni 2000 (06.06.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHLEMENAT, Andreas** [DE/DE]; Wilhelmshofallee 134, 47800 Krefeld (DE). **TILLACK, Jörg** [DE/DE]; Landwehrstr. 99a, 42699 Solingen (DE). **LAUE, Jörg** [DE/DE]; Windmühlenstr. 57, 06846 Dessau (DE). **WITOSSEK, Herbert** [DE/DE]; Corinthstr. 19, 04157 Leipzig (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 01/94444 A1**

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALIPHATIC OLIGOCARBONATE DIOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALIPHATISCHEN OLIGOCARBONATDIOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel method for producing aliphatic oligocarbonate diols from aliphatic diols by means of a multi-stage transesterification with dimethyl carbonate (DMC) while almost completely utilizing the carbonate involved. The inventive method enables a particularly high-yield production of aliphatic oligocarbonate diols starting from easily accessible DMC.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Oligocarbonatdiolen aus aliphatischen Diolen durch eine mehrstufige Umesterung mit Dimethylcarbonat (DMC) unter nahezu vollständiger Ausnutzung des eingesetzten Carbonates. Durch das erfundungsgemäße Verfahren ist eine besonders ergiebige Produktion von aliphatischen Oligocarbonatdiolen ausgehend von leicht zugänglichem DMC möglich.

- 1 -

**Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Oligocarbonatdiolen.**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Oligocarbonatdiolen aus aliphatischen Diolen durch eine mehrstufige  
5 Umesterung mit Dimethylcarbonat (DMC) unter nahezu vollständiger Ausnutzung des eingesetzten Carbonates. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist eine besonders ergiebige Produktion von aliphatischen Oligocarbonatdiolen ausgehend von leicht zugänglichem DMC möglich.

10 Aliphatische Oligocarbonatdiole sind als wichtige Zwischenprodukte, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffen, Lacken und Klebstoffen, z. B. durch Umsetzung mit Isocyanaten, Epoxiden, (cyclischen) Estern, Säuren oder Säureanhydriden seit langem bekannt. Sie können prinzipiell aus aliphatischen Diolen durch Umsetzung mit Phosgen (z.B. DE-A 1 595 446), bis-Chlorkohlensäureestern (z.B. DE-A  
15 857 948), Diarylcarbonaten (z.B. DE-A 1 915 908), cyclischen Carbonaten (z.B. DE-A 2 523 352: Ethylenkarbonat) oder Dialkylcarbonaten (z.B. DE-A 2 555 805) hergestellt werden.

Von den Carbonatquellen besitzt das zu den Diarylcarbonaten gehörende Diphenylcarbonat (DPC) eine besondere Bedeutung, da aus DPC aliphatische Oligocarbonatdiole von besonders hoher Qualität erzeugt werden können (z. B. US-A 3 544 524, EP-A 292 772). DPC reagiert im Gegensatz z.B. zu aliphatischen Carbonatquellen quantitativ mit aliphatischen OH-Funktionen, so dass nach dem Entfernen des entstandenen Phenols alle endständigen OH-Gruppen des Oligocarbonatdiols für die  
25 Umsetzung mit z.B. Isocyanat-Gruppen zur Verfügung stehen. Ferner werden nur sehr geringe Konzentrationen an löslichem Katalysator benötigt, so dass dieser im Produkt verbleiben kann.

Die auf DPC basierenden Verfahren haben allerdings folgende Nachteile:

- 2 -

Vom DPC verbleiben nur ca. 13 % im Produkt, der Rest wird als Phenol abdestilliert. Von den Dialkylcarbonaten verbleibt – abhängig von dem jeweiligen Alkylrest – ein wesentlich höherer Anteil im späteren Produkt. Vom Dimethylcarbonat (DMC) verbleiben z.B. ca. 31 % im späteren Produkt, da das abdestillierte Methanol ein deutlich geringeres Molekulargewicht als das Phenol aufweist.

Dadurch, dass man das hochsiedende Phenol (Normalsiedepunkt: 182°C) aus der Reaktionsmischung abtrennen muss, kann man nur Diole mit einem Siedepunkt deutlich oberhalb von 182°C in der Reaktion einsetzen, um das unbeabsichtigte Abdestillieren des Diols zu vermeiden.

Dialkylcarbonate, insbesondere Dimethylcarbonat (DMC) als Ausgangskomponenten zeichnen sich durch einfacheren Herstellbarkeit durch eine bessere Verfügbarkeit aus. Zum Beispiel kann DMC durch Direktsynthese aus MeOH und CO gewonnen werden (z.B. EP-A 0 534 454, DE-A 19 510 909).

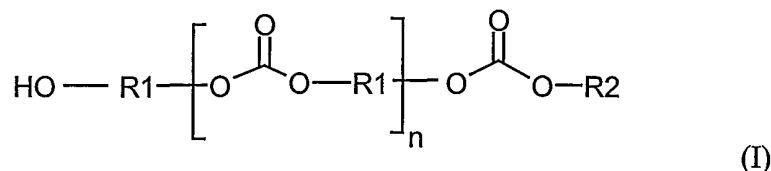
Zahlreiche Anmeldungen (z. B. US-A 2 210 817, US-A 2 787 632, EP-A 364 052) befassen sich mit der Umsetzung von Dialkylcarbonaten mit aliphatischen Diolen:

Stand der Technik ist es, aliphatische Diole zusammen mit einem Katalysator und dem Dialkylcarbonat (z.B. Diethylcarbonat, Diallylcarbonat, Dibutylcarbonat) vorzulegen und den entstehenden Alkohol (Ethanol, Butanol, Allylalkohol) aus dem Reaktionsgefäß über eine Kolonne abzudestillieren. In der Kolonne wird das höhersiedende, mitverdampfte Dialkylcarbonat von dem leichter siedenden Alkohol getrennt und wieder in die Reaktionsmischung zurückgeführt.

Im Gegensatz zu DPC reagieren Dialkylcarbonate nicht quantitativ mit aliphatischen OH-Funktionen, da es sich bei der Umesterung zweier aliphatischer Alkohole um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. So liegt nach dem Entfernen des entstandenen Alkohols ein Teil der gewünschten endständigen OH-Gruppen nicht als OH-Grup-

- 3 -

pen, sondern als Alkoxycarbonyl-Endgruppen vor (Gruppe –OC(O)–OR<sub>2</sub> in Formel I, wobei R<sub>2</sub> für einen Alkylrest und R<sub>1</sub> für ein Alkylenradikal steht).



5

Diese Alkoxycarbonyl-Endgruppen sind für die weitere Umsetzung mit z.B. Isocyanaten, Epoxiden, (cyclischen) Estern, Säuren oder Säureanhydriden nicht geeignet. Daher wird abschließend die Umsetzung durch Anlegen von Vakuum zwecks Entkappung und Entfernung des entstehenden Alkohols vervollständigt. Die Ansätze 10 werden zu diesem Zweck üblicherweise im Vakuum beheizt und gerührt, wobei allerdings noch nicht die Qualität von Oligocarbonatdiolen erreicht werden kann, wie sie durch Umsetzung mit DPC erhalten wird.

In der EP-A 0 364 052 wird z. B. ein Verfahren beschrieben, bei dem bei 200°C und 15 einem Vakuum von ca. 50 Torr (ca. 66 mbar) ein Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen von nur ca. 97 % erreicht wird. Auch unter deutlich drastischeren Bedingungen können die Nutzungsgrade der endständigen OH-Gruppen nur unwesentlich gesteigert werden. Bei 1 Torr (ca. 1,3 mbar) werden nur Nutzungsgrade von ca. 98 % erreicht (EP-A 0 798 328).

20

Die Verwendung von Dimethylcarbonat (DMC) zur Herstellung von aliphatischen Oligocarbonatdiolen ist trotz seiner guten Zugänglichkeit erst seit kurzem bekannt (z.B. US-A 5 171 830, EP-A 798 327, EP-A 798 328, DE-A 198 29 593).

25

Bei der Verwendung von DMC zur Herstellung von Oligocarbonatdiolen entstehen niedrigsiedende azeotrope DMC-Methanol-Gemische, die je nach Druck ca. 20 bis 30 Gewichtsprozent DMC enthalten (ca. 30 Gewichtsprozent bei Normaldruck). Zur Trennung dieser azeotropen Gemische in Methanol und DMC ist ein größerer Aufwand erforderlich (z.B. Membran-Trennung). Das azeotrop abdestillierte DMC ist

- 4 -

daher für die Reaktion verloren und steht für eine vollständige Umsetzung nicht mehr zur Verfügung. Deshalb muss es durch zusätzliches, frisches DMC ersetzt werden.

5 In EP-A 0 358 555 und US-A 4 463 141 wird z. B. schlicht empfohlen, die azeotrop abdestillierte Menge DMC beim Einwiegen zusätzlich zu berücksichtigen.

In EP-A 0 798 328 wird die entsprechende Diol-Komponente mit DMC unter Destillation des Azeotrops umgesetzt. Die anschließende Entkappung geschieht durch Vakuumdestillation, wobei unter sehr drastischen Vakuumbedingungen 10 (1 Torr, ca. 1,3 mbar) Nutzungsgrade der endständigen OH-Gruppen von ca. 98 % erreicht werden (EP-A 0 798 328: Tabelle 1). Auf den Verbleib des Azeotrops und den Verlust des DMCs wird nicht eingegangen.

15 In EP-A 798 327 wird entsprechend ein zweistufiges Verfahren beschrieben, in dem ein Diol zuerst mit einem DMC-Überschuss unter Destillation des Azeotrops zu einem Oligocarbonat umgesetzt wird, dessen endständige OH-Gruppen komplett als Methoxycarbonyl-Endgruppen unzugänglich sind. Nach Entfernen des Katalysators und Destillation des überschüssigen DMCs im Vakuum (65 Torr, 86 mbar) wird in einem zweiten Schritt durch Zugabe weiterer Mengen des Diols und eines Lösungsmittels (z.B. Toluol) als Schlepper für entstehendes Methanol das Oligocarbonatdiol erhalten. Reste des Lösungsmittels müssen dann im Vakuum (50 Torr, 67 mbar) 20 abdestilliert werden. Der Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen beträgt nach diesem Verfahren nur ca. 97 %. Nachteilig an diesem Verfahren ist die aufwendige Durchführung durch Einsatz eines Lösungsmittels und durch das mehrmalige Destillieren, der niedrige Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen sowie der sehr hohe 25 DMC-Verbrauch.

30 In DE-A 198 29 593 wird ein Diol mit DMC umgesetzt unter Abdestillation des entstehenden Methanols. Auf die gesamte Azeotrop-Problematik wird hier – abgesehen von einer einzigen Erwähnung des Wortes "Azeotrop" in der Tabelle "Ablaufschema des erfindungsgemäßen Verfahrens" – nicht eingegangen. In Anspruch 1c wird

- 5 -

beschrieben, dass das molare Verhältnis von Methanol zu DMC im Destillat zwischen 0,5 : 1 und 99 : 1 liegt. Der DMC-Gehalt des abdestillierten Methanols liegt demnach zwischen 85 und 2,8 Gewichtsprozent. Wie die detaillierte Analyse zeigt (siehe unten), wird in der DE-A 198 29 593 in der Tat ebenfalls DMC im Über-  
5 schuss eingesetzt und azeotrop abdestilliert. Dabei gehen ca. 27,8 % des eingesetzten DMCs verloren.

Wie das Vergleichsbeispiel 1 zeigt (siehe unten), können DMC-Gehalte im Destillat von weniger als 20 % nur bei hohen Katalysator-Konzentrationen (ca. 0,15 % Ti(O-iPr)<sub>4</sub>, entspricht ca. 250 ppm Ti) und sehr langen Reaktionsdauern erreicht werden.  
10 Bei diesen hohen Katalysator-Konzentrationen kann der Katalysator nach Abschluss der Reaktion nicht im Produkt belassen werden, sondern muss neutralisiert werden. In der DE-A 198 29 593 wird daher der Kontakt (Beispiel 1: 0,15 % Ti(O-nBu)<sub>4</sub> bzw. Beispiel 2: 0,12 % Ti(O-nBu)<sub>4</sub>) durch Zugabe von Phosphorsäure neutralisiert bzw.  
15 maskiert.

Mit sinkender Katalysator-Konzentration nimmt der DMC-Gehalt im Destillat zu (Vergleichsbeispiel 1). Gleichbleibend niedrige DMC-Gehalte im Destillat können nur durch drastische Erhöhung der Reaktionsdauer erreicht werden. Bei einer abgesenkten Katalysator-Konzentration von ca. 0,01 % Ti(O-iPr)<sub>4</sub> (ca. 16 ppm Ti) kann der Katalysator nach Abschluss der Reaktion im Produkt verbleiben. Wie das Vergleichsbeispiel 1 zeigt führt dies jedoch zu technisch nicht mehr praktikablen Reaktionszeiten bzw. DMC-Gehalten von 22 bis 30 % im Destillat.  
20

25 Auf den Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen wird in der DE-A 198 29 593 nicht eingegangen.

In US-A 5 171 830 wird Butandiol-1,4 mit DMC zunächst am Rückfluss erhitzt und dann flüchtige Bestandteile (azeotrop) abdestilliert. Nach Vakuumdestillation unter drastischen Bedingungen (1 Torr, 1,3 mbar), Aufnahme des Produktes in Chloroform, Fällen des Produktes mit Methanol und Trocknen des Produktes wird ein  
30

- 6 -

Oligocarbonatdiol in 55 % der theoretischen Ausbeute erhalten (Beispiel 6). Auf den Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen und die Azeotrop-Problematik wird nicht näher eingegangen.

- 5 In der Deutschen Patentanmeldung 1999 00 554.0 wird ein Verfahren beschrieben, in dem die Umesterung des Diols mit DMC durch Reaktiv-Rektifikation in einer Gas-Flüssigkeits-Gegenstrom-Apparatur durchgeführt wird. Durch die Gegenstromfahrtweise kann das Methanol-DMC-Azeotrop gebrochen und ein Umsatz an DMC von ca. 95 % erreicht werden. Zur Entkappung der OH-Endgruppen wird im leichten  
10 Vakuum (ca. 150 mbar) Stickstoff als Strip-Gas durch das Produkt geleitet (2 bis 200 Nl/h (Nl = Normliter)). Durch das Strippen kann das Methanol weitgehend ausgetragen, die Umesterung vervollständigt und Nutzungsgrade der endständigen OH-Gruppen von ca. 99,8 % erreicht werden.
- 15 In den bisher bekannten Veröffentlichungen wird kein technisch einfach zu realisierendes Verfahren zur Umsetzung von DMC mit aliphatischen Diolen zu Oligocarbonatdiolen mit hohen Raumzeitausbeuten, nahezu vollständigem Umsatz und mit hohen Nutzungsgraden der endständigen OH-Gruppen beschrieben. Der Zwangsanfall von DMC-Methanol-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung und der  
20 damit verbundene Verlust an DMC schmälert die Attraktivität der beschriebenen Verfahren beträchtlich.

Aufgabe der Erfindung ist daher, ein einfaches, ergiebiges, auch großtechnisch durchführbares Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, Oligocarbonatdiole durch  
25 Umesterung von aliphatischen Diolen mit Dimethylcarbonat, gegebenenfalls unter Einsatz einer nur so geringen Katalysatormenge, dass dieser nach Abschluss der Reaktion im Produkt verbleiben kann, mit guten Raumzeitausbeuten, in einfachen Apparaturen, unter weitgehend vollständiger Ausnutzung des eingesetzten Carbonates herzustellen.

- 7 -

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Herstellung von aliphatischen Oligocarbonatdiolen durch Umsetzung von aliphatischen Diolen mit Dimethylcarbonat, gegebenenfalls beschleunigt durch Katalysatoren, mit einem Umsatzgrad des eingesetzten DMCs von mehr als 80 % gelingt, indem in einem mehrstufigen Verfahren 5 abdestillierte DMC-Methanol-Gemische unter weiterem Umsatz und Abreicherung des enthaltenen DMCs wieder in die Reaktionslösung zugefahren werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Oligocarbonatdiolen durch Umsetzung von aliphatischen Diolen mit Dimethylcarbonat, gegebenenfalls beschleunigt durch Katalysatoren, mit einem Umsatzgrad des 10 eingesetzten DMCs von mehr als 80 %, dadurch gekennzeichnet, dass in einem mehrstufigen Verfahren abdestillierte DMC-Methanol-Gemische unter weiterem Umsatz und Abreicherung des enthaltenen DMCs im selben oder in einem folgenden Reaktionsansatz in die Reaktionslösung zugefahren werden.

15

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung aliphatischer Oligocarbonatdiole durch Umsetzung von aliphatischen Diolen mit Dimethylcarbonat wird in einem Ansatz abdestilliertes Gemisch aus DMC und MeOH in einem folgenden Reaktionsansatz zu Beginn erneut eingesetzt. Dieses abdestillierte 20 DMC-Methanol-Gemisch wird also unter weiterer Umsetzung des enthaltenen DMCs wiederverwandt. Dabei wird das DMC des zuvor aufgefangenen und wieder eingesetzten Gemisches abgereichert, und es fallen Destillate mit verringerten DMC-Gehalten an.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zwei- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Zur nahezu vollständigen Umsetzung des eingesetzten DMCs in einer mehrstufigen Fahrweise wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren folgendermaßen vorgegangen:

30

Bei einer z.B. zweistufigen Batch-Fahrweise wird in der ersten Stufe die jeweilige Diol-Komponente im Kessel zusammen mit einem Katalysator vorgelegt und das

- 8 -

(z.B. azeotrope) DMC-Methanol-Gemisch, das während eines vorhergehenden Batch-Ansatzes angefallen ist und aufgefangen wurde, langsam, vorzugsweise Unter-  
spiegel z.B. über ein Tauchrohr zugefahren. Je nach Zulaufgeschwindigkeit erhält  
man am Kopf einer nur kurzen Kolonne ein Destillat mit einem Anteil an DMC  
5 zwischen 0,5 und 20 %, bevorzugt zwischen 1,5 und 10 %, besonders bevorzugt  
zwischen 3 und 7 %.

In der zweiten Stufe wird die restliche DMC-Menge, die sich aus der durch die  
Stöchiometrie des gewünschten Endproduktes vorgegebenen Menge und der bereits  
10 in der ersten Stufe der Reaktion zugefahrenen Menge an DMC ergibt, schnell in den  
Kessel gefahren und das so über eine große Kolonne abdestillierte (z.B. azeotrope)  
DMC-Methanol-Gemisch aufgefangen.

Die Zusammensetzung aller Destillate wird bestimmt, und der Verlust an DMC, der  
15 durch Abdestillieren der DMC-Methanol-Gemische in der ersten und zweiten Stufe  
aufgetreten ist, wird in einem Nachfahrsschritt durch Zugabe von reinem DMC aus-  
geglichen. Das abdestillierte Azeotrop aus DMC und MeOH wird ebenfalls aufge-  
fangen und zusammen mit dem Destillat aus der zweiten Stufe in einem folgenden  
Reaktionsansatz in der ersten Stufe wieder eingesetzt.

20

Zur Erreichung eines Nutzungsgrades der OH-Endgruppen von >99 % ist eine  
Entkappung der Endgruppen erforderlich.

25

Zur Entkappung der Endgruppen (Nutzbarmachung der endständigen OH-Gruppen)  
können die letzten Reste von Methanol und Spuren von Dimethylcarbonat aus dem  
Produkt entfernt werden. Zum Beispiel durch Einleiten eines inerten Gases (z.B. N<sub>2</sub>)  
in das Oligocarbonatdiol werden im Produkt, gegebenenfalls bei einem nur leichten  
Vakuum von z.B. ca. 150 mbar Gasblasen erzeugt, die im Produkt mit Methanol  
bzw. DMC gesättigt werden. So wird das Methanol nahezu vollständig aus dem  
30 Reaktionsansatz ausgetrieben. Durch das Strippen mit einem Inertgas kann durch die  
Entfernung des Methanols das Gleichgewicht weiter zu Gunsten des Produktes ver-

schoben, die Umesterung vervollständigt und damit die Endgruppen nutzbar gemacht werden. Die Qualität des entstandenen Oligocarbonatdiols kann so auf das Niveau von DPC-basierenden Oligocarbonatdiolen angehoben werden, der Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen steigt auf mehr als 98 %, bevorzugt auf 99,0 bis 99,95 %,  
5 besonders bevorzugt auf 99,5 bis 99,9 % an.

Die Destillate mit den geringen DMC-Gehalten können verworfen, als Lösungsmittel oder Waschflüssigkeiten in anderen Verfahren genutzt, durch wässrige Hydrolyse zu Methanol umgesetzt und als Methanol weiter verwandt oder thermisch verwertet  
10 werden oder auch im erfindungsgemäßen Verfahren in einer mehrstufigen Fahrweise unter weiterer Abreicherung des DMC-Gehaltes eingesetzt werden.

In einer dreistufigen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Beispiel können diese Gemische folgendermaßen eingesetzt werden: In einer ersten Stufe wird  
15 z.B. ein ca. 5-prozentiges DMC-Methanol-Gemisch, das in der zweiten Stufe des vorherigen Reaktionsansatz aufgefangen wurde, eingesetzt. Dadurch erhält man eine weitere Abreicherung des DMCs im Destillat auf 0,3 % bis 5 %, bevorzugt auf 0,8 % bis 4 %, besonders bevorzugt auf 1,5 % bis 3 %. Diese Destillate werden verworfen oder – wie zuvor beschrieben – weiter genutzt. In der zweiten Stufe wird das DMC-Methanol-Gemisch mit z.B. ca. 30 % DMC eingesetzt, das im vorherigen Ansatz in  
20 der dritten Stufe angefallen ist. Dabei fällt dann ein Destillat mit z. B. ca. 5 % DMC an. Dieses Destillat wird im nächsten Ansatz in der ersten Stufe verwandt. In der dritten Stufe wird reines DMC in den Reaktor gefahren, dabei fällt wiederum ein DMC-Methanol-Gemisch mit z.B. 30 % DMC an, das in der zweiten Stufe des folgenden Ansatzes eingesetzt wird. Die DMC-Menge der dritten Stufe wird dabei so gewählt, dass die Summe der DMC-Mengen aller drei Stufen nach Abdestillation der DMC-Methanol-Gemische dabei der durch die gewünschte Stöchiometrie vorgegebenen Menge entspricht. In der dreistufigen Fahrweise ist demnach eine fast quantitative Ausnutzung des eingesetzten DMCs durch zweimaliges Recycling des Destillates möglich.  
25  
30

- 10 -

Durch entsprechende Wiederholung kann das Verfahren auch mehr als dreistufig bis zu n-stufig (n: ganze Zahl größer oder gleich 2) durchgeführt werden.

Prinzipiell ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine diskontinuierliche Batchfahrweise oder eine kontinuierliche Fahrweise möglich. Die oben beschriebene Batch-Fahrweise ist nur ein Beispiel und nicht einschränkend zu verstehen. Dem Durchschnittsfachmann ist prinzipiell bekannt wie solche Prozesse vollkontinuierlich durchzuführen sind.

- 10 Das Zufahren des DMC-Methanol-Gemisches bzw. des reinen DMCs kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch durch mehrmaliges Umpumpen des Destillats geschehen: Während des Zudosierens anfallende Destillate werden wieder in die Pumpenvorlage geleitet, dort aufgefangen und erneut in den Reaktor eingeleitet. Es wird also aus einer Pumpenvorlage kontinuierlich DMC-Methanol-Gemisch bzw. reines DMC in den Reaktor dosiert, wobei ein DMC-ärmeres Gemisch abdestilliert und in der gleichen Vorlage aufgefangen wird. Die DMC-Konzentration des Gemisches in der Vorlage nimmt also stetig ab. Die Geschwindigkeit des Zudosierens wird dabei um ein Vielfaches (z.B. ca. 4 bis 10-fach) höher gewählt als bei einer einfachen Zudosierung. Ist der DMC-Gehalt des Destillates auf den gewünschten Wert gefallen, wird die weitere Zufuhr des DMC-Methanol-Gemisches bzw. des DMCs in den Reaktor gestoppt und noch solange weiter destilliert, bis die gesamte DMC bzw. Methanol-Menge abdestilliert und in der Pumpenvorlage aufgefangen wurde.
- 25 Beim Umpumpen der DMC-Methanol-Gemische bzw. des DMCs kann auch mit zwei Vorlagen gearbeitet werden: Aus Vorlage 1 wird ein DMC-Methanol-Gemisch bzw. reines DMC mit einer vielfachen Geschwindigkeit (z.B. ca. 4 bis 10-fach) in den Reaktor geleitet und das anfallende Destillat in Vorlage 2 aufgefangen. Dieses Gemisch erreicht aufgrund der höheren Pumpgeschwindigkeit nicht die geringen DMC-Gehalte wie zuvor, sondern ist nur etwas DMC-ärmer. (z.B. ca. 10 % bis 28 %, je nach Katalysator-Konzentration bei Einsatz eines ca. 32 % DMC-Methanol-

Gemisches, Beispiel 8). Nachdem das gesamte DMC-Methanol-Gemisch bzw. das DMC aus Vorlage 1 in den Reaktor gefahren wurde, wird das in Vorlage 2 aufgefangene DMC-Methanol-Gemisch unterspiegel in den Reaktor gefahren. Das jetzt anfallende Destillat wird in Vorlage 1 aufgefangen. Der Wechsel der Vorlagen wird 5 sooft wiederholt, bis der DMC-Gehalt des Destillates unter einen gewünschten Wert (z.B. ca. 3-5 %) gefallen ist. Die Destillate werden also unter jeweils geringerer Abreicherung des DMCs, dafür umso häufiger in den Reaktor geleitet.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die letzte Stufe 10 (z.B. die zweite Stufe beim zweistufigen Verfahren), in der reines DMC unter Abdestillation des Azeotrops schnell zudosiert wird, in zwei Teilschritten durchgeführt: Im ersten Teilschritt wird dabei das reine DMC so langsam zudosiert, dass nicht das Azeotrop abdestilliert wird, sondern ein DMC-Methanol-Gemisch mit z.B. ca. 5 bis 15 8 % DMC. Dieses Destillat wird – wie das Destillat der ersten Stufe – verworfen oder, wie zuvor beschrieben, weiter verwendet. Wie Vergleichsbeispiel 1 zeigt, nimmt der DMC-Gehalt des Destillates beim Zudosieren von DMC mit zunehmender Reaktionsdauer zu. Ist ein bestimmter Schwellenwert überschritten, wird im zweiten Teilschritt im folgenden das restliche DMC wieder so schnell zugefahren, dass azeotrope DMC-Methanol-Gemische abdestilliert werden. Diese Gemische werden dann 20 aufgefangen und in einem folgenden Reaktionsansatz wieder eingesetzt. Ebenso können die anderen Stufen, in denen DMC-Methanol-Gemische eingeleitet werden, in mehreren Teilschritten mit verschiedenen Zufahrgeschwindigkeiten durchgeführt werden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (Reaktion bzw. Destillation bei Zufuhr von DMC-Methanol-Gemischen bzw. DMC) wird grundsätzlich im leichten Vakuum, bei Normaldruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt. Vorzugsweise wird die Reaktion bei einem Druck von 0,4 bis 100 bar, bevorzugt von 0,7 bis 15 bar, besonders bevorzugt bei einem Druck von 1 bis 6 bar und – in Abhängigkeit vom jeweiligen Druck – 30 bei Temperaturen von 100 bis 300°, bevorzugt bei Temperaturen von 160 bis 240°C durchgeführt. Ein erhöhter Druck führt dabei aufgrund der besseren Azeotrop-Lage

- 12 -

(z.B. ca. 20 % DMC / 80 % MeOH bei 4 bar) zu einem besseren Umsatz von DMC und damit kürzeren Reaktionszeiten bzw. zu geringeren DMC-Gehalten im Destillat.

Der DMC-Gehalt des Destillates bei Einsatz eines DMC-Methanol-Gemisches oder von reinem DMC ist jeweils von der Zufahrgeschwindigkeit bzw. Reaktionsdauer und von der Katalysatormenge abhängig: Eine Erhöhung der Katalysator-Konzentration und/oder eine Absenkung der Zufahrgeschwindigkeit des DMC-Methanol-Gemisches bzw. des DMCs (Erhöhung der Reaktionsdauer) führt dabei zu einer Absenkung des DMC-Gehaltes des Destillates. Eine Senkung der Katalysator-Konzentration bzw. eine Verkürzung der Reaktionsdauer bewirkt einen höheren DMC-Gehalt im Destillat.

Durch Bestimmung der DMC-Gehalte der einzelnen Destillate wird die Menge an DMC bestimmt, die durch Destillation aus dem Reaktionsansatz entfernt wurde. Diese fehlende Menge muss vor dem Strippen des Methanols mit inerten Gasen im Vakuum zur Nutzbarmachung der Endgruppen in Form von reinem DMC in den Ansatz nachgefahren werden. Dabei fällt wiederum ein Gemisch aus DMC und Methanol an. Dieses verlorene DMC wird erneut nachgefahren, ein Teil wiederum abdestilliert. Mit jedem Nachfahren wird die Menge an abdestilliertem DMC weniger, man nähert sich demnach der gewünschten Stöchiometrie an (Beispiel 2). Dieses aufwendige Vorgehen kann durch Zusammenfassen der einzelnen Nachfahrsschritte deutlich vereinfacht werden: Aus vorherigen Ansätzen sind die Mengen an DMC, die in den einzelnen Nachfahrsschritten abdestilliert werden, bekannt oder können – z.B. im ersten Ansatz – zuvor berechnet werden, so dass die komplette Menge an DMC zusammen in einem einzigen Schritt zugefahren werden kann (Beispiel 3, Zusammenfassung der zweiten Stufe und der Nachfahrsschritte). .

Beim Destillieren des Methanols und dem Entkappen der OH-Endgruppen zum Schluss der Reaktion beim Einleiten von inerten Gasblasen geht eine geringe Menge DMC verloren. Diese Menge muss vorher bei der Zugabe von DMC berücksichtigt

- 13 -

werden. Diese Menge kann aus den Erfahrungswerten der vorherigen Ansätze ermittelt werden.

Alternativ kann zuvor ein geringer Überschuss an DMC zugegeben werden, so dass nach dem Abdestillieren des Azeotrops und nach der Entkappung durch Strippen der letzten Reste von Methanol bzw. DMC durch Einleiten eines Inertgases (z.B. N<sub>2</sub>) im leichten Vakuum (ca. 150 mbar) ein leichter Überschuss an DMC im Produkt verbleibt bzw. als Ester gebunden wurde. Nach dem Strippen wird so ein Produkt erhalten, das eine vollständige Funktionalität der endständigen OH-Gruppen aufweist, jedoch im Polymerisationsgrad zu hoch ist. Die Korrektur erfolgt dann durch Zugabe einer weiteren Menge der Diol-Komponente und einem erneuten, kurzen Umestellungsschritt (Beispiel 4). Die Korrekturmenge kann zum einen über die Massenbilanz – Bestimmung der DMC-Mengen in allen Destillaten und Vergleich mit der insgesamt zugefahrenen Menge – bestimmt werden oder aus einer messbaren Eigenschaft (z.B. OH-Zahl, Viskosität, durchschnittliches Molekulargewicht, etc.) des Produktes, das im Polymerisationsgrad zu hoch liegt, ermittelt werden. Eine erneute Entkappung ist nach der Korrektur nicht notwendig, da bereits vor der Korrektur alle endständigen OH-Gruppen frei vorlagen und durch Zugabe der Diol-Komponenten keine erneute Verkappung aufgebaut wird.

20

Eine Korrektur durch Zugabe von DMC nach dem Entkappen durch Begasen mit einem inerten Gas bei einem Produkt, das zu wenig DMC enthält, führt zu einem erneuten Aufbau der Verkappung.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst also in der zweistufigen Variante folgende Verfahrensschritte:

- Vorlegen der Diol-Komponenten und gegebenenfalls des Katalysators im Reaktor,

30

- 14 -

- 1. Stufe: Einleiten des DMC-Methanol-Gemisches (z.B. des Azeotrops) aus dem vorherigen Ansatz und Reaktion des enthaltenen DMCs, Abdestillieren eines DMC-Methanol-Gemisches mit – je nach Reaktionsbedingungen – z.B. 3 bis 7 % DMC oder wahlweise mehrfaches Umpumpen des Destillates, bis der DMC-  
5 Gehalt auf den gewünschten Wert abgesunken ist,
- 2. Stufe: Einleiten und Reaktion von reinem DMC. Die DMC-Menge ist so bemessen, dass nach Abdestillation in allen Schritten (Zufahren des DMC-Methanol-Gemisches (z.B. des Azeotrops), Zufahren von DMC und Entkappung) genau die benötigte Menge DMC oder alternativ ein geringer Überschuss in der Reaktionslösung verbleibt. Wahlweise wird die komplette Menge an DMC in einem Schritt schnell zudosiert oder in zwei Teilschritten: Im ersten Fall wird ein DMC-Methanol-Gemisch (z.B. das Azeotrop) abdestilliert, aufgefangen und in einem folgenden Ansatz in der ersten Stufe wiederverwandt. Im zweiten Fall wird im ersten Teilschritt das DMC so langsam zudosiert, dass DMC-Methanol-Gemische mit geringen DMC-Gehalten erhalten werden und im zweiten Teilschritt – nach Ansteigen des DMC-Gehaltes im Destillat – das DMC dann schnell zudosiert, so dass ein DMC-Methanol-Gemisch mit höherem DMC-Gehalt (z.B. das Azeotrop) anfällt, das in einem folgenden Ansatz wiederverwandt wird,  
10
- gegebenenfalls Entkappung: Nutzbarmachung der endständigen OH-Gruppen durch Austragung der letzten Methanol- bzw. DMC-Reste z.B. durch Erzeugen von Gasblasen (z.B. Einleiten von inerten Gasen wie N<sub>2</sub>) z.B. im leichten Vakuum (z.B. ca. 150 mbar),  
15
- gegebenenfalls Korrektur: Korrektur der Stöchiometrie durch Zugabe weiterer Mengen der Diol-Komponenten und erneuter, kurzer Umesterung.  
20
- 

Im ersten Ansatz, bei dem aus vorherigen Ansätzen noch keine DMC-Methanol-  
30 Gemische zur Verfügung stehen, kann prinzipiell nur reines DMC eingesetzt werden, so dass beim Destillieren nur ein DMC-Methanol-Gemisch (z.B. das Azeotrop)

- 15 -

anfällt, das im zweiten Ansatz in der ersten Stufe wieder eingesetzt wird, oder es wird wahlweise ein DMC-Methanol-Gemisch (z.B. das Azeotrop) durch Mischen von DMC und Methanol hergestellt in der zu erwartenden Menge.

5 Eingesetzt werden im erfundungsgemäßen Verfahren aliphatische Diole mit 3 bis 20 C-Atomen in der Kette. Exemplarisch, aber nicht ausschließlich genannt seinen 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Methylpentandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, 3,3,5-Trimethyl-1,6-hexandiol, 2,3,5-Trimethyl-1,6-hexandiol, Cyclohexandimethanol, etc. sowie Mischungen verschiedener Diole.  
10

Weiterhin können die Additionsprodukte der Diole mit Lactonen (Esterdiole) wie z.B. Caprolacton, Valerolacton etc. eingesetzt werden, sowie Mischungen der Diole  
15 mit Lactonen, wobei eine einleitende Umesterung von Lacton und den Diolen nicht nötig ist.

Eingesetzt werden können ferner die Additionsprodukte der Diole mit Dicarbonsäuren wie z.B.: Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure etc. oder Ester  
20 der Dicarbonsäuren sowie Mischungen der Diole mit Dicarbonsäuren bzw. Ester der Dicarbonsäuren, wobei eine einleitende Umesterung von Dicarbonsäure und den Diolen nicht nötig ist.

Eingesetzt werden können ferner Polyetherpolyole wie z.B. Polyethylenglycol,  
25 Polypropylenglycol, Polybutylenglycol sowie Polyetherpolyole, die durch Copolymerisation von z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid erhalten wurden oder Polytetramethylenglycol, das durch ringöffnende Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) erhalten wurde.

30 Es können Mischungen verschiedener Diole, Lactone und Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

- 16 -

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentan-diol und Mischungen aus 1,6-Hexandiol und Caprolacton eingesetzt.

- 5     Als Katalysatoren können prinzipiell alle für Umesterungsreaktionen bekannte, lösliche Katalysatoren (homogene Katalyse), sowie heterogene Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.
- 10    Insbesondere eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren Hydroxide, Oxide, Metallalkoholate, Carbonate und metallorganische Verbindungen der Metalle der I., II., III. und IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, der III. und IV. Nebengruppe sowie die Elemente aus der Gruppe der Seltenen Erden, insbesondere die Verbindungen des Ti, Zr, Pb, Sn und Sb.
- 15    Zum Beispiel seien genannt: LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, NaOH, KOMe, NaOMe, MeOMgOAc, CaO, BaO, KOt-Bu, TiCl<sub>4</sub>, Titan-tetraalkoholate oder -terephthalate, Zirkonium-tetraalkoholate, Zinn-octanoate, Dibutylzinn-dilaureat, Dibutylzinnoxid. Dibutylzinn-methoxid, Bistributylzinnoxid, Zinnoxalate, Bleistearate, Antimontioxid, Zirkonium-tetra-iso-propylat etc. Weiterhin können anorganische oder organische Säuren als Katalysatoren wie z.B. Phosphorsäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure eingesetzt werden.
- 20    Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren tertiäre Amine mit R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N mit R<sub>1-3</sub> als C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Hydroxyalkyl, -aryl oder -alkyl eingesetzt werden, besonders Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-dimethylethanolamin, 1,8-Diazabicyclo-(5.4.0)undec-7-en, 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)-octan, 1,2-Bis(N,N-dimethylamino)-ethan, 1,3-Bis(N,N-dimethylamino)propan und Pyridin.

- 17 -

Bevorzugt werden die Alkoholate und Hydroxide des Natriums und des Kaliums (NaOH, KOH, KOMe, NaOMe), die Alkoholate des Titans, Zinn oder Zirkoniums (z.B. Ti(OPr)<sub>4</sub>), sowie Zinn-organische Verbindungen eingesetzt, wobei die Titan-, Zinn- und Zirkoniumtetraalkoholate bevorzugt bei Diolen, welche Esterfunktionen 5 bzw. Mischungen von Diolen mit Lactonen enthalten, eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird gegebenenfalls der homogene Katalysator in Konzentrationen (angegeben in Gewichtsprozent Metall bezogen auf eingesetztes aliphatisches Diol) bis zu 1000 ppm (0,1 %), bevorzugt zwischen 1 ppm und 10 500 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 100 ppm, eingesetzt. Der Katalysator kann nach Abschluss der Reaktion im Produkt belassen, abgetrennt, neutralisiert oder maskiert werden. Vorzugsweise wird der Katalysator im Produkt belassen.

Die Austragung des Methanols zur Entkappung der Endgruppen kann z.B. durch 15 Erhitzen der Reaktionslösung im Vakuum, bevorzugt durch Erzeugung von Gasblasen in der Apparatur erfolgen. Diese Gasblasen können durch Einleiten von inerten Gasen wie Stickstoff, Argon, Methan, Ethan, Propan, Butan, Dimethylether, trockenem Erdgas oder trockenem Wasserstoff in den Reaktor erzeugt werden, wobei der das Oligocarbonat verlassende, Methanol- und Dimethylcarbonat-haltige Gasstrom teilweise 20 zur Sättigung erneut dem Oligocarbonat zugeführt werden kann. Bevorzugt wird Stickstoff eingesetzt.

Diese Gasblasen können ferner durch Einleiten von inerten leichtsiedenden Flüssigkeiten wie Pentan, Cyclopentan, Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Diethylether oder 25 Methyl-tert-Butylether erzeugt werden, wobei die Stoffe flüssig oder gasförmig eingeleitet werden können und der das Oligocarbonat verlassende, Methanol- und Dimethylcarbonat-haltige Gasstrom teilweise zur Sättigung erneut dem Oligocarbonat zugeführt werden kann.

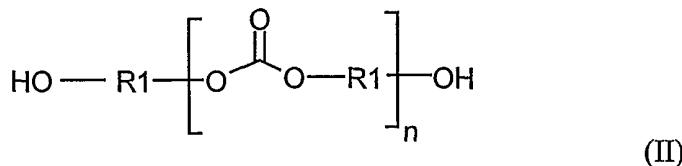
30 Die Stoffe zur Erzeugung von Gasblasen können über einfache Tauchrohre, bevorzugt mittels Ringdüsen oder Begasungsührern in das Oligocarbonat eingebracht

- werden. Der erreichte Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen ist abhängig von der Zeitdauer der Entkappung, und von der Menge, Größe und Verteilung der Gasblasen: Mit zunehmender Zeitdauer der Entkappung und besserer Verteilung (z.B. bessere Verteilung und größere Phasengrenzfläche durch größere Anzahl an kleinen Gasblasen beim Einleiten über einen Begasungsührer) wird der Nutzungsgrad besser. Bei Einleitung z.B. von Stickstoff (150 mbar, 40 Nl/h) über einen Begasungsührer wird nach einer Stunde ein Nutzungsgrad von ca. 99 %, nach ca. 5 bis 10 Stunden von ca. 99,8 % erreicht.
- 10 Die Entkappung durch Erzeugung von inerten Gasblasen im Oligocarbonatdiol wird bei Temperaturen von 130°C bis 300°C, bevorzugt bei Temperaturen von 200°C bis 240°C, bei Drücken von 0,01 bis 1000 mbar, bevorzugt bei Drücken von 30 bis 400 mbar, besonders bevorzugt bei Drücken von 70 bis 200 mbar durchgeführt.
- 15 Das Molekulargewicht der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oligocarbonatdiole wird über das molare Verhältnis von Diol zu DMC eingestellt, wobei das molare Verhältnis von Diol/DMC zwischen 1,01 und 2,0 bevorzugt zwischen 1,02 und 1,8, und besonders bevorzugt zwischen 1,05 und 1,6 liegen kann. Das angegebene Verhältnis beschreibt naturgemäß die Stöchiometrie des Produktes, d. h. das effektive Verhältnis von Diol zu DMC nach Abdestillation der DMC-Methanol-Gemische. Die DMC-Mengen, die jeweils eingesetzt werden, sind aufgrund der azeotropen Destillation des DMCs entsprechend höher. Die berechneten Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oligocarbonatdiole liegen dann z.B. im Falle von 1,6-Hexandiol als Diol-Komponente zwischen 260 und 15000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 7300 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 350 und 3000 g/mol. Wird ein vom Molekulargewicht schwereres bzw. leichteres Diol eingesetzt, so sind die Molekulargewichte der erfindungsgemäß hergestellten Oligocarbonatdiole dementsprechend höher bzw. niedriger.
- 20 25 30 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt, Oligocarbonatdiole der Formel **II** mit Kohlenstoffzahlen in der Kette zwischen 7 und 1300, bevorzugt zwischen 9 und 600,

- 19 -

besonders bevorzugt zwischen 11 und 300 herzustellen, in welcher R1 dabei als Symbol für aliphatische Diole mit einer Kohlenstoffzahl in der Kette zwischen 3 und 50, bevorzugt zwischen 4 und 40, besonders bevorzugt zwischen 4 und 20 steht.

5



Die Diole können zusätzlich Ester, Ether, Amid und/oder Nitril-Funktionen enthalten. Bevorzugt werden Diole oder Diole mit Ester-Funktionen, wie sie z.B. durch den Einsatz von Caprolacton und 1,6-Hexandiol erhalten werden, eingesetzt. Werden 10 zwei oder mehr Diol-Komponenten eingesetzt (z. B. Mischungen aus verschiedenen Diolen oder Mischungen von Diolen mit Lactonen), so können sich zwei benachbarte Gruppen R1 in einem Molekül durchaus unterscheiden (statistische Verteilung).

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die reproduzierbare Produktion von hochwertigen Oligocarbonatdiolen aus DMC mit guten Raumzeitausbeuten unter hohen Umsätzen des DMCs.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oligocarbonatdiole können beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffen, Fasern, Beschichtungen, 20 Lacken und Klebstoffen, zum Beispiel durch Umsetzung mit Isocyanaten, Epoxiden, (cyclischen) Estern, Säuren oder Säureanhydriden verwendet werden. Sie können als Bindemittel, Bindemittelbestandteil und/oder Reaktivverdünner in Polyurethanbeschichtungen verwendet werden. Sie eignen sich als Baustein für feuchtigkeitshärtende Beschichtungen, als Bindemittel oder Bindemittelbestandteil in lösemittelhaltigen 25 oder wässrigen Polyurethanbeschichtungen. Sie können weiterhin als Baustein für freie NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymere oder in Polyurethan-dispersionen eingesetzt werden.

- 20 -

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oligocarbonatdiole können auch zur Herstellung thermoplastischer Kunststoffe wie aliphatische und/oder aromatische Polycarbonate, thermoplastischer Polyurethane etc. eingesetzt werden.

**Beispiel 1      Normalsdruck-Apparatur**

Die Normaldruck-Experimente wurden durchgeführt in einem 6 Liter doppelwandigen, zylindrischen, ölbefüllbaren Planschliffstopf mit Bodenablass. Über einen Planschliffdeckel ist der Reaktionstopf mit einem Stahl-Begasungsührer ausgerüstet. Der Begasungsührer kann dabei entweder die Gasphase im Reaktionsraum ansaugen und wieder umpumpen, oder nur frischen Stickstoff von außen in die Reaktionslösung einleiten. Ausgetriebenes Gas wird dann aus dem Reaktor entfernt und nicht wieder umgepumpt. Der Reaktionstopf wird während der gesamten Reaktionszeit mit Stickstoff inertisiert. Die DMC-Zufuhr (bzw. Zufuhr von DMC-MeOH-Gemischen) erfolgt über eine Telabpumpe durch den Planschliffdeckel über ein Tauchrohr.

Auf den Planschliffdeckel werden wahlweise eine 22 cm Vigreux-Kolonne bzw. eine 90 cm Füllkörperkolonne, gefüllt mit Raschigringen (Glas, 4x4 mm), gefolgt von einer Claisenbrücke mit Auffangkolben, Gaswaschflasche und Kühlfallen gesetzt, oder zur Vakuumbehandlung direkt eine Claisenbrücke, Gaswaschflasche, 3 Kühlfallen in Reihe und eine Drehschiebervakuumpumpe, mit der Vakua von 15 mbar erreicht werden können.

Die Bestimmung der DMC-Gehalte der Destillate geschah durch analytische GC. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Die Bestimmung des Nutzungsgrades der endständigen OH-Gruppen geschah durch Ermittlung des als Ester vorliegenden Methanols: Nach vollständiger Verseifung des jeweiligen Oligocarbonatdiols wurde der Methanol-Gehalt durch analytische GC (Headspace) bestimmt. Die Differenz zum Methanol-Gehalt vor der Verseifung ergibt den als Ester gebundenen Methanolgehalt.

**Beispiel 2 Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols mit mehrmaligem Nachfahren von DMC**

5 Ziel ist die Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols aus Hexandiol-1,6 und  $\epsilon$ -Caprolacton mit einem vorgegebenem Verhältnis von Diol zu Carbonat von 8:7.

Die Apparatur ist in Beispiel 1 beschrieben. Eingewogen werden in den Reaktions-  
topf 1890,84 g Hexandiol-1,6 (16 mol), 1826,33 g  $\epsilon$ -Caprolacton (16 mol) und 0,37 g  
10 Titan-tetraisopropylat (17 ppm Ti bezogen auf die Diol-Komponenten). Die Diol-  
komponenten werden aufgeschmolzen, homogenisiert und unter Stickstoff auf 160°C  
erhitzt. Für die Umsetzung werden insgesamt 1261,12 g DMC (14 mol) benötigt, die  
in einer zweistufigen Fahrweise zugegeben werden.

15 In der 1. Stufe wird ein Gemisch von 281,3 g DMC und 600,3g MeOH eingesetzt  
(881,6 g Lösung mit 31,91 % DMC), das in einem vorherigen Reaktionsansatz  
azeotrop abdestilliert wurde. Dieses Gemisch wird innerhalb von 24,5 h bei 160°C  
und Normaldruck zugefahren. Über die kurze 22 cm-Vigreux-Kolonne werden  
677,65 g eines Gemisch von DMC/MeOH abdestilliert, das 7,83 % DMC enthält  
(53,03 g DMC)

20

In der zweiten Stufe werden 980,07 g DMC innerhalb von 8 Stunden zudosiert.  
Dabei werden über die lange 90 cm Füllkörperkolonne 825,5 g eines DMC/MeOH-  
Gemisches abdestilliert, das 35,29 % DMC enthält (291,36 g DMC).

25

In den beiden Stufen wurden demnach 344,39 g DMC abdestilliert, die zur  
gewünschten Stöchiometrie fehlen. Daher wurden innerhalb von 3,5 h bei 160°C  
insgesamt 408,0 g DMC nachgefahren. Nach Beendigung des Zufahrens wurde zur  
Vervollständigung der Reaktion der Ansatz auf 200°C erwärmt. Über die große  
Kolonne wurde insgesamt ein Gemisch von 175,20 g DMC/MeOH abdestilliert, das  
32,91 % DMC enthielt (57,66 g DMC). Es wurden bei 200°C weitere 10,0 g DMC  
innerhalb von 8 Minuten nachgefahren. Abdestilliert wurden 6,9 g DMC/MeOH-

Gemisch mit 31,02 % DMC (2,14 g DMC). Demnach wurden insgesamt 13,81 g DMC zuviel zudosiert.

5 Zur Austreibung der letzten Methanol-Reste und zur Nutzbarmachung der endständigen OH-Gruppen wurde bei 150 mbar zunächst zwei Stunden lang 1 l/h Stickstoff, dann 4 Stunden 2 l/h N<sub>2</sub> und danach 5 Stunden 40 l/h N<sub>2</sub> Stickstoff durch den Begangsührer, der mit 480 U/min betrieben wurde, in die Reaktionslösung eingeleitet. Abdestilliert wurden dabei insgesamt 277,3 g eines DMC-MeOH-Gemisches mit 12,6 % DMC (35,09 g DMC). Demnach fehlen 21,28 g DMC zur vorgegebenen  
10 Stöchiometrie.

Erhalten wurde ein klares, leicht gelbliches Produkt mit einem Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen von 99,1 %.

15 **Beispiel 3** Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols durch einmaliges Zufahren von DMC.

Ziel ist die wiederum die Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols aus Hexandiol-1,6 und ε-Caprolacton, wobei die komplette DMC-Menge in der 2. Stufe zugegeben  
20 werden soll. Die vorgegebene Stöchiometrie wird wiederum durch das Diol-Carbonat-Verhältnis von 1,143 bestimmt, was zu einem Produkt führt, das ein berechnetes, durchschnittliches Molekulargewicht von 2040 g/mol und eine OH-Zahl von 55 aufweist.

25 Die Apparatur ist in **Beispiel 1** beschrieben. Die Rührergeschwindigkeit wurde auf 1500 min<sup>-1</sup> erhöht. Eingewogen wurden in den Reaktionstopf 1890,84 g Hexandiol-1,6 (16 mol), 1826,33 g ε-Caprolacton (16 mol) und 0,37 g Titan-tetraisopropylat (17 ppm Ti bezogen auf die Diol-Komponenten). Die Diolkomponenten wurden aufgeschmolzen, homogenisiert und unter Stickstoff auf 160°C erhitzt. Für die Umsetzung wurden insgesamt 1261,12 g DMC (14 mol) benötigt, die in einer zweistufigen Fahrweise zugegeben wurden.

- 24 -

In der 1. Stufe wurde ein Gemisch von 281,3 g DMC und 600,3g MeOH eingesetzt (881,6 g Lösung mit 31,91 % DMC). Dieses Gemisch wurde innerhalb von 24,75 h bei 160°C und Normaldruck zugefahren. Über die kurze 22 cm-Vigreux-Kolonne 5 wurden 558,02 g eines Gemisch von DMC/MeOH abdestilliert, das 6,43 % DMC enthält (35,89 g DMC).

In der zweiten Stufe wurden 1380,07 g DMC innerhalb von 13 Stunden zudosiert. Die Temperatur des Reaktors wurde anschließend auf 200°C erhöht und weitere 2 10 Stunden destilliert. Über die lange 90 cm Füllkörperkolonne wurden so 1007,00 g eines DMC/MeOH-Gemisches abdestilliert, das 32,21 % DMC enthält (324,39 g DMC).

Insgesamt wurden in den beiden Stufen 1661,37 g DMC zudosiert. Abdestilliert 15 wurden 360,28 g, so dass noch ein Überschuss von 39,97 g DMC vorhanden ist.

Zur Nutzbarmachung der endständigen OH-Gruppen wurde bei 200°C und 150 mbar zunächst 2 Stunden lang 1 l/h Stickstoff, dann 4 Stunden 2 l/h N<sub>2</sub> und danach 7 Stunden 40 l/h N<sub>2</sub> durch den Begasungsührer in die Reaktionslösung eingeleitet. 20 Abdestilliert wurden so insgesamt 228,1 g eines DMC-Methanol-Gemisches mit 10,19 % DMC (23,25 g DMC). Demnach wurden insgesamt 16,72 g DMC zuviel zugegeben.

Ein Teil des Produktes (1391 g) wurde durch das Bodenablassventil entnommen und 25 untersucht. Erwartungsgemäß wird durch den Überschuss an DMC ein Produkt mit zu hoher Viskosität und zu niedriger OH-Zahl (37) erhalten. Der Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen lag bei ca. 99,9 %.

**Beispiel 4 Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols einer vorgegebenen Stöchiometrie durch Einsatz eines Überschusses an DMC und Korrektur durch Zugabe der Diol-Komponente**

5 Das Produkt aus Beispiel 3 wurde durch Zugabe von weiteren Diolkomponenten auf die gewünschte Stöchiometrie eingestellt. Da ein Teil des Produktes (ca. 38 %) bereits abgenommen wurde, wurde der Überschuss an DMC im verbliebenen Teil auf 10,34 g berechnet. Um diesen Überschuss weiter umzusetzen, wurden demnach stöchiometrisch weitere 15,5 g Adipol und 15,0 g  $\epsilon$ -Caprolacton zugegeben. Die  
10 Reaktionslösung wurde danach 5 h bei 160°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Abkühlung konnte so ein klares, fast farbloses Produkt erhalten werden (2574 g) mit folgenden Kennzahlen: OH-Zahl: 54, Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen: 99,8 %.

15 **Beispiele 5 - 7 Absenken des DMC-Gehaltes im abdestillierten Methanol durch eine dreistufige Fahrweise.**

In der im **Beispiel 1** beschriebenen Apparatur wurden 630,28 g Hexandiol-1,6 (5,33 mol), 608,78 g  $\epsilon$ -Caprolacton (5,33 mol) und 0,12 g Titan-tetraisopropylat (17 ppm Ti bezogen auf die Diol-Komponenten) eingewogen, aufgeschmolzen, homogenisiert und unter Stickstoff auf 160°C erhitzt. Innerhalb von 4 Stunden wurden 183 g eines DMC-Methanol-Gemisches, das 4,92 % DMC enthielt (9,0 g DMC), zugefahren. Abdestilliert wurde ein DMC-Methanol-Gemisch, das 3,0 % DMC enthielt.  
25

In einem 2. Versuch wurde das 4,92 %-ige DMC-Methanol-Gemisch innerhalb von 8 Stunden zugefahren. Abdestilliert wurde ein DMC-Methanol-Gemisch mit 2,60 % DMC. In einem 3. Versuch wurde das Gemisch innerhalb von 12 Stunden zugefahren, wobei als Destillat ein DMC-Methanol-Gemisch mit 1,50 % erhalten wurde.  
30

Die DMC-Gehalte können demnach durch Einsatz des ca. 5 %igen DMC-Methanol-Gemisches, das in der zweiten Stufe eines dreistufigen Verfahrens abdestilliert wird, in der ersten Stufe eines dreistufigen Verfahrens auf 1,5 bis 3 % reduziert werden.

5      **Beispiel 8**    **Herstellung eines Oligocarbonatdiols durch mehrfaches Umpumpen des Destillates**

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 1890,84 g 1,6-Hexandiol (16 Mol) und 0,18 g Titan-tetraisopropylat (17 ppm Ti) vorgelegt und aufgeschmolzen. In der ersten Stufe sollten 881,6 g eines DMC-Methanol-Gemisches mit 31,9 % DMC (281,3 g DMC) bei 160°C innerhalb von 25 Stunden durch 12-faches Umpumpen zugefahren werden: Dazu wurde das gesamte DMC-Methanol-Gemisch innerhalb von 2 Stunden zugefahren. Dabei fiel ein Destillat an, das noch 27,5 % DMC enthielt. Dieses Destillat wurde anschließend erneut innerhalb von 2 Stunden zugefahren und lieferte abermals ein DMC-ärmeres Destillat (23,7 %). Dieser Vorgang wurde noch 10 Mal wiederholt. Mit jedem Schritt wurde das DMC des Destillates weiter abgereichert (siehe Tabelle 1). Nach dem 12. Umpumpen wurde so ein DMC-Gehalt von 5,9 % erreicht. Die zweite Stufe des Verfahrens (Zufahren von DMC) wurde nicht mehr durchgeführt.

20

Destillat Nr.	DMC- Gehalt [%]	Destillat- Menge [g]	Pumpe [ml/h]	Zeit [h]
1	27,54	788,7	515	2:15
2	23,65	772,8	515	4:20
3	20,30	761,0	515	6:24
4	17,17	774,1	515	8:53
5	14,55	750,9	515	10:56
6	12,65	748,9	515	12:54
7	10,99	744,9	515	14:58
8	9,59	740,0	515	17:10
9	8,32	723,3	515	19:02
10	7,36	729,1	515	21:12
11	6,54	717,8	515	23:17
12	5,85	713,8	515	25:11

Tabelle 1: DMC-Gehalte im Destillat bei mehrfachem Umpumpen

Zum Vergleich wurde der Versuch mit einer Katalysator-Konzentration von 250 ppm Ti (0,025 % Ti, entspricht 2,84 g Titan-tetraisopropylat) wiederholt. Nach dem ersten Zufahren des DMC-Methanol-Gemisches mit 31,9 % DMC mit derselben Pumpengeschwindigkeit wurde nach ca. 2 Stunden ein Destillat mit 12,2 % DMC erhalten, das erneut eingesetzt wurde. Tabelle 2 gibt die DMC-Gehalte der Destillate an. Schon nach 3 Umläufen wurde das DMC auf 3,5 % abgereichert, nach 4 Umläufen nach ca. 6 Stunden auf 2,6 %.

Destillat-Nr.	DMC-Gehalt [%]	Destillat-Menge [g]	Pumpe [ml/h]	Zeit [h]
1	12,16	442,2	515	2:09
2	5,83	398,1	515	3:37
3	3,51	424,9	515	4:42
4	2,62	414,7	515	5:56
5	2,65	412,0	515	7:01
6	2,42	383,5	515	8:08
7	2,41	383,7	515	9:15
8	2,39	395,6	515	10:24
9	2,35	396,6	515	11:33

10 Tabelle 2: DMC-Gehalte im Destillat bei mehrfachem Umpumpen

**Beispiel 9 Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols auf Basis von 1,5-Pentandiol**

15 In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 1666,40 g Pentandiol-1,5 (16 mol), 1826,33 g  $\epsilon$ -Caprolacton (16 mol) und 0,37 g Ti-isopropylat (17 ppm Ti bezogen auf die Diol-Komponenten). Die Diolkomponenten wurden aufgeschmolzen, homogenisiert und unter Stickstoff auf 160°C erhitzt. Für die Umsetzung wurden insgesamt 1261,12 g DMC (14 mol) benötigt, die in einer zweistufigen Fahrweise zugegeben wurden.

In der 1. Stufe wurde ein Gemisch von 281,3 g DMC und 600,3 g MeOH eingesetzt (881,6 g Lösung mit 31,91 % DMC). Dieses Gemisch wurde innerhalb von 24,5 h bei 160°C und Normaldruck zugefahren. Über die kurze 22 cm-Vigreux-Kolonne

wurden 688,18 g eines Gemisch von DMC/MeOH abdestilliert, das 6,34 % DMC enthält (43,65 g DMC)

- In der zweiten Stufe wurden 1330,07 g DMC innerhalb von 6,5 Stunden zudosiert.
- 5 Die Temperatur des Reaktors wurde anschließend auf 200°C erhöht und weitere 2 Stunden destilliert. Über die lange 90 cm Füllkörperkolonne wurden so 1975,84 g eines DMC/MeOH-Gemisches abdestilliert, das 33,92 % DMC enthält (331,04 g DMC).
- 10 Da an der vorgegebenen Stöchiometrie damit insgesamt 24,44 g DMC fehlen, wurden bei 200°C noch 60,0 g DMC nachgefahren. Dabei wurden 34,6 g eines DMC-Methanol-Gemisches mit 27,84 % DMC (9,63 g DMC) abdestilliert.
- 15 Zur Nutzbarmachung der endständigen OH-Gruppen wurde bei 200°C und 150 mbar zunächst 2 Stunden lang 1 l/h Stickstoff, dann 4 Stunden 2 l/h N<sub>2</sub> und danach 5 Stunden 40 l/h N<sub>2</sub> durch den Begasungsührer in die Reaktionslösung eingeleitet. Abdestilliert wurden so insgesamt 208,2 g eines DMC-Methanol-Gemisches mit 9,66 % DMC (20,12 g DMC). Demnach wurden insgesamt 5,81 g DMC zuviel zugegeben.
- 20 Erhalten wurden 4086,8 g eines leicht hellgelben Produktes mit einer OH-Zahl von 62. Der Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen lag bei 99,9 %.

#### Beispiel 10 Druckapparatur

- 25 Die Druckversuche wurden in einem 2 l-Autoklaven durchgeführt, der mit einem elektrischen Rührer und einem Tauchrohr zur DMC-Einleitung ausgestattet war. Stickstoff kann wahlweise zur Inertisierung über die Reaktionslösung, bzw. zum Entkappen der Endgruppen durch das Tauchrohr in die Reaktionslösung eingeleitet werden. Das abdestillierte Gasgemisch wird über zwei Füllkörperkolonnen (25 cm bzw. 80 cm lang), die wahlweise betrieben werden und über einen Wasserthermostaten bis auf 90°C beheizt werden können, aufgetrennt und in einem Rück-

flusskühler kondensiert. Über ein Druckhalte-Ventil wird das Produkt aus der Anlage ausgeschleust. Der Druck in der Apparatur wird über den eingeleiteten Stickstoff aufgebaut: Über einen Massendurchflussregler wird die einzuleitende Stickstoffmenge eingestellt (Minimum 2 l/h), über eine Druckmessung in der Anlage wird das  
5 Druckhalte-Ventil automatisch so gesteuert, dass nur die Stickstoff-Menge ausgespeist wird, dass der Druck konstant bleibt. Gebildetes Destillat wird zusammen mit dem Stickstoff ausgeschleust.

**Beispiel 11 Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols unter Druck.**

10

Hergestellt werden soll ein Oligocarbonatesterdiol aus Hexandiol und  $\epsilon$ -Caprolacton mit einem vorgegebenem Verhältnis von Diol zu Carbonat = 8:7.

15

In der im Beispiel 10 beschriebenen Apparatur wurden 630,28 g Hexandiol-1,6 (5,33 mol ), 608,78 g  $\epsilon$ -Caprolacton (5,33 mol) und 0,123 g Ti-isopropylat (17 ppm Ti bezogen auf die Diol-Komponenten) eingewogen. Der Autoklav wurde mit 3 l/h Stickstoff unter Druck gesetzt (2 bar). Die Diolkomponenten wurden aufgeschmolzen, homogenisiert und auf 180°C erhitzt. Für die Umsetzung wurden insgesamt 420,36 g DMC (4,67 mol) benötigt, die in einer zweistufigen Fahrweise zugegeben  
20 wurden.

20

In der 1. Stufe wurde ein Gemisch von 39,40 g DMC und 179,0 g MeOH eingesetzt (218,4 g Lösung mit 18,04 % DMC). Dieses Gemisch wurde innerhalb von 10 h bei 2 bar und 180°C Innentemperatur zudosiert. Über die kleine Kolonne (25 cm, 80°C) wurden 96,1 g eines Gemisch von DMC/MeOH abdestilliert, das 3,64 % DMC enthält (3,50 g DMC). In einer deutlich kürzeren Zeit werden also geringe DMC-Gehalte im Destillat erreicht als bei den Normaldruck-Versuchen.

25

In der zweiten Stufe wurden 437,20 g DMC innerhalb von 7 Stunden bei 180°C zudosiert. Das DMC-Methanol-Azeotrops wurde über die große Kolonne (80 cm, 80°C) abdestilliert. Nach Zugabe des DMCs wurde die Reaktortemperatur auf 200°C,

30

- 30 -

die Kolonnentemperatur auf 85°C angehoben und weitere 3 Stunden destilliert. Es wurden weitere 20 g DMC zugefahren und 2 Stunden destilliert. Insgesamt wurden 337,40 g eines DMC-Methanol-Gemisches abdestilliert, das 19,62 % DMC enthielt (66,21 g DMC).

5

Die Nutzbarmachung der Endgruppen geschah durch Einleiten von 25 l/h Stickstoff durch das einfache Tauchrohr bei 70 mbar innerhalb einer Zeitspanne von 40 h. Dabei wurden 54,50 g eines DMC-Methanol-Gemisches mit 11,97 % DMC abdestilliert (6,52 g).

10

Erhalten wurde ein Produkt, mit einer OH-Zahl von 80 und einem Nutzungsgrad der Endgruppen von 99,8 %.

**Beispiel 12 Herstellung eines Oligocarbonatdiols unter Druck.**

15

Hergestellt werden sollte ein Oligocarbonatdiol aus Hexandiol mit einem vorgegebenem Verhältnis von Diol zu Carbonat = 1,294

20

In der im Beispiel 10 beschriebenen Apparatur wurden 822,9 g Hexandiol-1,6 (6,96 mol) und 82 mg Ti-isopropylat (17 ppm Ti bezogen auf die Diol-Komponente) eingewogen. Der Autoklav wurde mit 3 l/h Stickstoff unter Druck gesetzt (2 bar). Die Diolkomponenten wurden aufgeschmolzen, homogenisiert und auf 184°C erhitzt. Für die Umsetzung wurden insgesamt 484,9 g DMC (5,38 mol) benötigt, die in einer zweistufigen Fahrweise zugegeben wurden.

25

In der 1. Stufe wurden 264,45 g eines DMC-Methanol-Gemisches mit 18,04 % DMC (47,7 g DMC) innerhalb von 10 h bei 2 bar und 184°C Innentemperatur zudosiert. Über die kleine Kolonne (25 cm), die auf 80°C beheizt wurde, wurden 165,3 g eines Gemisch von DMC/MeOH abdestilliert, das 5,35 % DMC enthält (8,85 g DMC).

30

- 31 -

In der zweiten Stufe wurden 515,2 g DMC innerhalb von 6,7 Stunden bei 184°C zudosiert und danach 15 g innerhalb von 10 Minuten bei 198°C. Das DMC-Methanol-Azeotrop wurde über die große Kolonne (80 cm, 80°C) abdestilliert. Insgesamt wurden 402,10 g eines DMC-Methanol-Gemisches abdestilliert, das 17,90 % DMC 5 enthielt (71,99 g DMC).

Die Nutzbarmachung der Endgruppen geschah durch Einleiten von 5 l/h Stickstoff durch das einfache Tauchrohr bei 70 mbar und 200°C innerhalb einer Zeitspanne von 26 h. Dabei wurden 30,90 g eines DMC-Methanol-Gemisches mit 5,73 % DMC 10 abdestilliert (1,77 g)

Erhalten wurde ein Produkt, mit einer OH-Zahl von 255, einem Schmelzpunkt von 38 °C und einem Nutzungsgrad der Endgruppen von 99,8 %.

15 **Beispiel 13 Variation der Katalysator-Konzentration**

Der Versuch aus Beispiel 3 wurde wiederholt unter Halbierung der Katalysatorkonzentration (0,186 g Titan-tetraisopropylat, 8 ppm Ti). Beim Zufahren des DMC-Methanol-Gemisches (881,6 g, 31,91 % DMC) in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb von 24 Stunden bei 160°C wurde ein DMC-ärmeres Gemisch mit ca. 10,2 % DMC erhalten. 20

Der Versuch wurde bei 185°C wiederholt. Beim Zufahren des DMC-Methanol-Gemisches (31,91 % DMC) in der ersten Stufe innerhalb von 24 Stunden wurde ein 25 Destillat mit 8,0 % DMC erhalten.

Bei 195°C wurde beim Zufahren des DMC-Methanol-Gemisches (31,91 % DMC) ein Destillat mit 6,7 % DMC erhalten.

**Beispiel 14 Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols unter Druck**

Ziel ist die Herstellung eines Oligocarbonatesterdiols aus Hexandiol-1,6 und ε-Caprolacton im technischen Maßstab. Die vorgegebene Stöchiometrie wird durch das  
5 Diol-Carbonat-Verhältnis von 1,143 bestimmt, was zu einem Produkt führt, das ein berechnetes, durchschnittliches Molekulargewicht von ca. 2040 g/mol und eine OH-Zahl von 55 aufweist.

Ein 200 l-Rührkessel mit Blattrührer wurde mit einer 2,5 m langen Füllkörperkolonne (Ø 11 cm, gefüllt mit Prallkörpern), aufgesetztem Kühler und einer 100 l Vorlage ausgerüstet. In der Vorlage aufgefangene Destillate können über eine Pumpe  
10 Unterspiegel über einen Bodenflansch wieder in den Reaktor geleitet werden.

Im Reaktor wurden 62,353 kg Adipol (0,528 kmol), 60,226 kg Caprolacton  
15 (0,528 kmol) und 12 g Titanitetraisopropylat (17 ppm Ti) vorgelegt, mit Stickstoff inertisiert, auf 80°C aufgeheizt und homogenisiert. Zum Erreichen der vorgegebenen Stöchiometrie sind demnach 41,612 kg DMC (0,462 kmol) nötig.

In die Vorlage wurden 44 kg des DMC-Methanol-Gemisches aus dem vorherigen  
20 Ansatz (23,0 % DMC, 10,1 kg DMC) eingefüllt. Der Druck in der Anlage wurde auf 5,2 bar eingestellt und dann weiter auf 194°C aufgeheizt.

Das DMC-Methanol-Gemisch aus der Vorlage wurde innerhalb einer Stunde Unter-  
spiegel in den Rührkessel dosiert (Pumpengeschwindigkeit ca. 40 l/h). Während des  
25 Zudosierens anfallendes Destillat wurde direkt wieder in die Vorlage geleitet, wo es sich mit dem ursprünglichen DMC-Methanol-Gemisch aus dem vorherigen Ansatz vermischt. Dieses Gemisch wurde weitere drei Stunden im Kreislauf gefahren. Es wurde also kontinuierlich DMC-Methanol-Gemisch in den Reaktor dosiert, wobei ein DMC-ärmeres Gemisch abdestilliert und im gleichen Vorratsbehälter aufgefangen wurde, so dass die DMC-Konzentration mit der Zeit absank. Nach insgesamt  
30 4 Stunden wurde die Zudosierung gestoppt und für weitere 2 Stunden destilliert.

Dieses Destillat wurde dann in der Vorlage aufgefangen und verworfen. Erhalten wurde ein DMC-Methanol-Gemisch (42,0 kg) mit 5,3 % DMC (2,2 kg).

5 In die Vorlage wurden anschließend 47,0 kg DMC gegeben. Das DMC wurde bei 196°C innerhalb von einer Stunde in den Kessel gefahren und dann – wie zuvor beschrieben – fünf Stunden im Kreislauf gepumpt. Das Destillat wurde danach innerhalb von 2 Stunden bei 200 °C aufgefangen. Angefallen sind 51,1 kg eines DMC-Methanol-Gemisches mit 25,3 % DMC (12,9 kg DMC).

10 Die Anlage wurde dann auf Normaldruck entspannt, der Druck langsam auf 100 mbar reduziert und zur Entkappung der Endgruppen insgesamt 32 Stunden lang Reste von Methanol abdestilliert.

15 Nach Abzug des Vorlaufs und verbliebenen Resten im Reaktor wurden 116 kg eines klaren, schwach gelblich gefärbten Produktes erhalten. Die OH-Zahl betrug 58. Eine Korrektur durch Zugabe von weiteren Mengen des Diols wurde nicht durchgeführt. Der Nutzungsgrad der endständigen OH-Gruppen betrug 99,6 %.

#### Detaillierte Analyse der DE-A 198 29 593

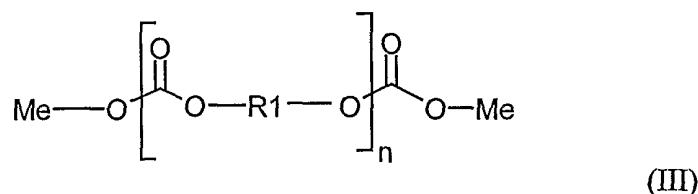
20 Laut DE-A 198 29 593 wird eine Diolkomponente vorgelegt und durch Zufuhr von DMC und Abdestillation von Methanol ein Oligocarbonatdiol erhalten. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 4 Stunden (Beispiel 1 und 2). Im Destillat werden molare Verhältnisse von Methanol zu DMC von 0,5 : 1 bis 99 : 1 erreicht (Anspruch 1c). Dies entspricht DMC-Gehalten von 85 bis 2,8 Gewichtsprozent.

25 In der DE-A 198 29 593 wird nicht beschrieben, dass die eingesetzte DMC-Menge durch azeotrop abdestilliertes DMC verringert wird und dadurch nicht mehr mit der vorgegebenen Stöchiometrie übereinstimmt und dementsprechend korrigiert werden muss.

Dass in der Tat beachtliche Mengen an DMC abdestilliert und durch Korrektur ersetzt werden, kann aus den Beispielen abgeleitet werden:

So wird im Beispiel 1 aus 918 kg (3920 mol, MG = 234,2 g/mol) eines Diols 5 (PolyTHF) und 440 kg DMC (4885 mol, 90,1 g/mol) ein Oligocarbonatdiol hergestellt. Das Carbonat wird hier molar im Überschuss zugegeben. Durch das umgekehrte Verhältnis von Diol zu DMC sollte also ein Oligomer hergestellt werden, dessen Endgruppen aus Methoxycarbonyl-Endgruppen, wie in Formel III beschrieben, bestehen sollten, wobei R1 als Symbol für  $-(\text{CH}_2)_4-$  steht.

10



Ein Oligocarbonatdiol mit endständigen OH-Gruppen, wie es als Endprodukt erhalten wurde, kann nur dadurch entstanden sein, dass bei der Destillation des Methanols 15 soviel DMC verloren gegangen ist, dass die Mengenverhältnisse von DMC und Diol sich wieder umgekehrt haben, d.h. dass effektiv mehr Diol als DMC eingesetzt wurde. Es muss also mindestens eine Menge von 965 mol (4885-3920) DMC (87 kg) abdestilliert worden sein. Dies entspricht ca. 20 % des eingesetzten DMCs. Nach Abdestillation dieser Menge wird jedoch nur der Gelpunkt erreicht, was zu einer 20 vollständigen Polymerisation führen sollte. Um das entstandene Oligocarbonatdiol zu erreichen, muss eine noch größere Menge abdestilliert worden sein.

Aus der ermittelten OH-Zahl des entstandenen Diols lassen sich die effektiven Mengenverhältnisse berechnen:

25

Nach Formel IV, in der n für die OH-Funktionalität des Oligomers steht (hier: n = 2), lässt sich aus der OH-Zahl das durchschnittliche Molekulargewicht bestimmen.

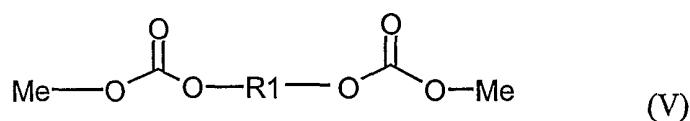
- 35 -

$$\text{Molekulargewicht} = (56106 \cdot n) / \text{OH-Zahl} \quad (\text{IV})$$

Aus der OH-Zahl des entstandenen Oligocarbonatdiols von 44 mg<sub>(KOH)</sub>/g<sub>(Diol)</sub> lässt sich ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2550,25 g/mol errechnen, das einer durchschnittlichen Zusammensetzung von 9,9 Einheiten Diol und 8,9 Carbonat-Einheiten pro Molekül entspricht. 3920 mol Diol sind demnach mit nur 3524 mol DMC (3920 \* 8,9 / 9,9) umgesetzt worden. Demzufolge sind 1361 mol (4885 – 3524) DMC azeotrop abdestilliert worden. Dieser DMC-Verlust macht demnach durchschnittlich ca. 27,8 % des eingesetzten DMCs aus. Das Destillat bestand demzufolge aus 1361 mol unumgesetztem DMC (122,5 kg) und 2\*3524 mol MeOH (225,5 kg / Pro Molekül DMC werden zwei Moleküle Methanol gebildet). Dies führt zu einem DMC-Gehalt von ca. 35 Gewichtsprozent im Destillat.

Die nötigen Korrekturmengen wurden also – anders als beschrieben – bereits in der Einwaage berücksichtigt. Im Durchschnitt wurde das DMC-Methanol-Gemisch als Azeotrop abdestilliert.

Auch Anspruch 1b deutet auf die Azeotrop-Problematik hin: Ein 5-facher Überschuss an DMC, wie er in Anspruch 1b beschrieben ist, lässt sich nur durch die Notwendigkeit von Korrekturmengen erklären: Denn schon ab einem 2-fachen Überschuss wird nämlich nur der 2:1 Ester, wie er in Formel V dargestellt ist, gebildet, wobei R1 als Symbol für -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- steht.



25

Bei einem Verhältnis von 1:1 wird sogar der Gelpunkt erreicht, in dem eine vollständige Polymerisation resultiert, wenn die DMC-Menge durch azeotrope Destillation nicht vermindert würde.

Es muss also davon ausgegangen werden, dass in der DE-A 198 29 593 azeotrope DMC-Methanol-Gemische abdestilliert werden und die abdestillierte DMC-Menge bereits in der Einwaage berücksichtigt wurde.

5      **Vergleichsbeispiel 1 Einstufiges Zufahren von DMC**

In der DE-A 198 29 593 wird die Umsetzung von DMC mit einem Diol in einem einstufigen Verfahren mit Reaktionsdauern von 4 Stunden bei 140 bis 200°C und einer Katalysator-Konzentration von 0,15 % bzw. 0,12 % Ti(O-nBu)<sub>4</sub> durchgeführt  
10 (Beispiel 1 und 2). Dies entspricht Konzentrationen von 211 bzw. 170 ppm Ti. Bei diesen hohen Katalysator-Konzentrationen muss der Kontakt nach Abschluss der Reaktion durch Zugabe von Phosphorsäure neutralisiert werden.

Zum Vergleich mit der DE-A 198 29 593 wurde die einstufige Verfahrensvariante  
15 untersucht, in der die gesamte benötigte Carbonat-Menge als DMC in einer Stufe zugefahren wird. Dabei wird während der gesamten Versuchslaufzeit ein DMC-Methanol-Gemisch abdestilliert. Es wurde jeweils nur über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert, um Kolonnen-Effekte auszuschließen (Änderung der Zusammensetzung durch Rektifikation). Am Ende einer großen Füllkörperkolonne wird nämlich  
20 jeweils die azeotrope Zusammensetzung erreicht (ca. 30 % bei Normaldruck).

In der in Beispiel 1 beschrieben Apparatur wurden 1890,84 g Hexandiol-1,6 (16 mol) und 0,18 g Ti-isopropylat (0,01 % Ti(O-iPr)<sub>4</sub> bzw. 17 ppm Ti bezogen auf die Diol-Komponente) eingewogen, unter Stickstoff aufgeschmolzen, homogenisiert und auf  
25 160°C erhitzt. Für die Umsetzung wurden 1261,12 g DMC (14 mol) innerhalb von 24 Stunden bei gleichbleibender Pumpleistung zudosiert. Über die kurze Kolonne wurde ein DMC-Methanol-Gemisch abdestilliert (872,4 g), das einen DMC-Gehalt von 38,1 % aufwies. Über die gesamte Laufzeit schwankte die Zusammensetzung nur leicht, die DMC-Gehalte der Destillate lagen immer zwischen 37,3 und 40,4 %. Es wurden also insgesamt 332,4 g DMC azeotrop abdestilliert, die in einem Nachfahr-

schrift mit derselben Pumpenleistung innerhalb von 6,3 Stunden zugefahren wurden. Dabei wurde erneut ein DMC-Methanol-Gemisch mit 41,2 % DMC abdestilliert.

Der Versuch wurde mit der halbierten Pumpleistung wiederholt: Die Reaktionsdauer – das erste Zufahren der kompletten DMC-Menge ohne Korrektur-Mengen im Nachfahrsschritt – betrug jetzt 51 Stunden. Dabei wurde ein DMC-Gehalt von 29,8 % im Destillat erreicht. Eine weitere Verdopplung der Reaktionsdauer auf 108 Stunden führte zu einem DMC-Gehalt von 22,3 % im Destillat (Siehe Tabelle 3). Bei einer Reaktionsdauer von 9 Stunden wurde ein DMC-Gehalt von ca. 96 % im Destillat erhalten.

Weitere analoge Versuche wurden mit einer 15-fachen Katalysator-Konzentration – wie sie in der DE-A 198 29 593 Verwendung fand – durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt.

15

	Katalysator-Konzentration		
	0,01 % Ti(O-iPr) <sub>4</sub> (17 ppm Ti)	0,15 % Ti(O-iPr) <sub>4</sub> (250 ppm Ti)	0,15 % Ti(O-nBu) <sub>4</sub> (DE-A 198 29 593)
4 h		ca. 25,5 %	ca. 35 %
9 h	ca. 96 %		
24 h	ca. 38,1 %	Ø ca. 10,4 % *)	
51 h	ca. 29,8 %		
108 h	ca. 22,3 %		

Tabelle 3: DMC-Gehalte im Destillat in Abhängigkeit der Reaktionszeit und der Katalysatormenge

\*) Ansteigender DMC-Gehalt von 5,7 % am Anfang bis 18,3 % am Ende des Versuchs

Der Versuch mit 9 Stunden Reaktionszeit (Katalysator-Konzentration 0,01 % Ti(O-iPr)<sub>4</sub> bzw. 17 ppm Ti) zeigt, dass unter diesen Bedingungen die Umesterung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist: DMC wird so schnell zugefahren, dass es

ohne Reaktion direkt wieder abdestilliert wird (ca. 96 %). Die Geschwindigkeit der Destillation ist deutlich größer.

Mit zunehmender Reaktionszeit bzw. langsamerem Zudosieren des DMCs wird die  
5 Destillation langsamer, die Umesterung selbst wird konkurrenzfähig. Das DMC wird durch Reaktion (Umesterung) abgereichert, die DMC-Anteile im Destillat sinken bis auf z.B. ca. 22,3 % bei 108 Stunden Reaktionszeit.

Der Versuch mit 9 Stunden Reaktionszeit zeigt auch die Wirkung einer großen  
10 Kolonne: Ohne große Füllkörperkolonne werden die DMC-Konzentrationen erhalten, wie sie sich am Kopf des Reaktors einstellen. Wie die Beispiele 2 und 3 zeigen, reichert sich das DMC in einer Füllkörperkolonne weiter ab, am Kopf der Kolonne wird auch bei kurzen Reaktionszeiten dann das Azeotrop erhalten, DMC wird in der Kolonne abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt.

15 Durch Erhöhung der Katalysator-Konzentration um den Faktor 15 (0,15 % Ti(O-iPr)<sub>4</sub> bzw. 250 ppm Ti) wird die Umesterung stark beschleunigt, während die Geschwindigkeit der Destillation konstant bleibt. Bei gleichbleibenden Reaktionszeiten führt dies zu einer bevorzugten Abreaktion des DMCs, so dass die DMC-Gehalte im  
20 Destillat deutlich sinken (z.B. von 38 % auf durchschnittliche 10,4 % bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden, siehe Tabelle 3). Ein Absenken der Reaktionszeit führt durch Beschleunigung der Destillation dann wieder zu einem höheren DMC-Gehalt im Destillat (ca. 25,5 % bei 4 Stunden Reaktionszeit und 0,15 % Katalysator) bzw.  
25 führt eine Erhöhung der Reaktionszeit zu einem höherem DMC-Umsatz und damit geringeren DMC-Gehalten im Destillat.

Der Versuch mit einer Reaktionsdauer von 24 Stunden und einer Katalysator-Konzentration von 0,15 % Ti(O-iPr)<sub>4</sub> (250 ppm Ti) zeigt, dass der DMC-Gehalt des Destillates mit zunehmender Reaktionszeit ansteigt. Tabelle 4 gibt diesen Anstieg der  
30 DMC-Konzentration des Destillats wieder. Die Destillatmengen, die pro Zeiteinheit

anfielen, waren konstant. Der durchschnittliche DMC-Gehalt aller Destillate betrug 10,4 %.

Zeit [h]	DMC-Gehalt im Destillat [%]	Zeit [h]	DMC-Gehalt im Destillat [%]
3:12	5,72	14:28	9,43
5:00	5,70	16:15	10,90
7:57	6,41	17:49	12,30
9:34	7,16	20:19	14,25
11:31	8,06	24:00	18,31

5 Tabelle 4: DMC-Gehalt im Destillat in Abhängigkeit der Zeit bei einer Reaktionsdauer von 24 Stunden und einer Katalysator-Konzentration von 0,15 % Ti(O-iPr)<sub>4</sub>

Die Geschwindigkeit der Destillation bleibt während dieses Versuches konstant (gleiche Destillatmengen pro Zeiteinheit). Ein zunehmender DMC-Gehalt kann durch die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit des DMCs erklärt werden: Zu Beginn des Versuchs liegen reines Diol und DMC vor, das Gleichgewicht der Umesterung ist maximal ausgelenkt. Die Triebkraft, durch eine chemische Reaktion das Gleichgewicht zu erreichen, ist hoch, die Umesterung schnell. Mit fortschreitender Reaktionsdauer nähert sich das System dem Gleichgewicht, die Triebkraft zur weiteren 10 Umesterung nimmt ab. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Umesterung geringer im Gegensatz zur gleichbleibenden Destillation, und der DMC-Gehalt des Destillates steigt sukzessive an. Wenn dieses Verhalten bei den anderen Versuchen nicht oder nur untergeordnet beobachtet wurde (Steigerung des DMC-Gehaltes um ca. 1 Prozentpunkt), so ist dies Ausdruck des bereits von Beginn an vorhanden höheren Niveaus des DMC-Gehaltes (23-30 %).

25 Dieses deutliche Ansteigen des DMC-Gehaltes wird beim mehrstufigen, erfindungsgemäßen Verfahren nicht beobachtet, da in der ersten Stufe nur ca. 1/3 der gesamten DMC-Menge in Form des DMC-Methanol-Gemisches aus einem vorherigen Ansatz zur Verfügung steht. So wird in diesem Versuch (siehe Tabelle 4) auch in den ersten 8 Stunden nur ein DMC-Gehalt von 5 bis 6 % im Destillat erreicht.

In der DE-A 198 29 593 wird im Anspruch 1c ein DMC-Gehalt des Destillates von 85 bis 2,8 Gewichtsprozent beschrieben. Wie die Vergleichsversuche zeigen, ist ein DMC-Gehalt von ca. 3 % sehr wohl zu realisieren: Bei hohen Katalysator-Konzentrationen und langen Reaktionszeiten ist zu Beginn eines Ansatzes ohne weiteres ein DMC-Gehalt von ca. 5 % im Destillat erreichbar – und bei längeren Reaktionszeiten oder höheren Katalysator-Konzentrationen auch darunter.

Diese geringen DMC-Verluste werden allerdings durch eine so hohe Katalysator-Konzentration erkauft, dass dieser nach Abschluss der Reaktion umständlich neutralisiert bzw. abgetrennt werden muss. Zusätzlich steigt mit zunehmender Reaktionszeit der DMC-Verlust durch Erreichen des Gleichgewichts der Umesterung an. Dauerhaft niedrige DMC-Gehalte im Destillat können demnach zum Ende der Reaktion hin nur bei extremen Reaktionszeiten erreicht werden.

Verringert man die Katalysatormenge so weit, dass dieser im Produkt belassen werden kann (kleiner 0,01 %  $Ti(O-iPr)_4$  bzw. 17 ppm Ti), sind geringe DMC-Gehalte im Destillat nicht vernünftigerweise erreichbar. So kann selbst bei einer Reaktionszeit von über 100 Stunden der DMC-Gehalt nur auf ca. 22 % gesenkt werden. Für eine weitere Absenkung des DMC-Gehaltes im Destillat bei Katalysator-Konzentrationen, die später im Produkt belassen werden können, ist eine weitere, nicht mehr praktikable Steigerung der Reaktionsdauer nötig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Oligocarbonatdiolen durch Umsetzung von aliphatischen Diolen mit Dimethylcarbonat, gegebenenfalls beschleunigt durch Katalysatoren, mit einem Umsatzgrad des eingesetzten DMCs von mehr als 80 %, dadurch gekennzeichnet, dass in einem mehrstufigen Verfahren abdestillierte DMC-Methanol-Gemische unter weiterem Umsatz und Abreicherung des enthaltenen DMCs im selben oder in einem folgenden Reaktionsansatz in die Reaktionslösung zugefahren werden.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von DMC und aliphatischen Diolen zweistufig durchgeführt wird, indem in einer ersten Stufe abdestillierte DMC-Methanol-Gemische aus einem vorherigen Ansatz eingesetzt werden unter weiterer Nutzung des enthaltenen DMCs und  
10 in einer zweiten Stufe reines DMC eingesetzt wird, wobei ein DMC-Methanol-Gemisch abdestilliert wird, das aufgefangen und wiederum in einem folgenden Ansatz in der ersten Stufe eingesetzt wird.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von DMC und aliphatischen Diolen dreistufig durchgeführt wird, indem in einer ersten Stufe das abdestillierte DMC-Methanol-Gemisch mit einem geringen Anteil DMC aus der zweiten Stufe eines vorherigen Ansatzes eingesetzt wird unter fast vollständiger Nutzung des enthaltenen DMCs und in einer zweiten Stufe das DMC-Methanol-Gemisch, das in der dritten Stufe eines vorherigen  
20 Ansatzes abdestilliert wurde, eingesetzt wird unter Nutzung des enthaltenen DMCs und Abdestillation eines DMC-Methanol-Gemisches mit einem gerin-  
gen Anteil an DMC, das aufgefangen und in einem folgenden Ansatz in der ersten Stufe eingesetzt wird, und in einer dritten Stufe reines DMC eingesetzt wird, wobei ein DMC-Methanol-Gemisch erhalten wird, das aufgefangen und  
25 wiederum in einem folgenden Ansatz in der zweiten Stufe eingesetzt wird.  
30

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an DMC, die sich aus der Summe der jeweils eingesetzten DMC-Teilmengen in allen Stufen ergibt, vermindert um die Mengen an DMC, die während der gesamten Reaktion abdestilliert werden, der Gesamtmenge an DMC, die durch die Stöchiometrie des gewünschten Produktes vorgegeben ist, entspricht, wobei nach der jeweils letzten Stufe des Verfahrens die zuvor abdestillierten, fehlenden DMC-Mengen zusätzlich nachgefahren oder in der jeweils letzten Stufe, in der reines DMC zugefahren wird, zusätzlich eingesetzt werden.  
5
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Überschuss an DMC eingesetzt wird, das entstehende Oligocarbonatdiol entkappt wird, und anschließend durch Korrektur durch Zugabe der entsprechenden Mengen der Diol-Komponenten und erneuter Umesterung die gewünschte Stöchiometrie des Oligocarbonatdiols eingestellt wird.  
10
6. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das durch die Stöchiometrie des gewünschten Endproduktes vorgegebene molare Verhältnis von Diol zu DMC im Produkt zwischen 1,01 und 2,0 liegt.  
15
7. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von DMC mit aliphatischen Diolen bei Drücken zwischen 0,4 bis 100 bar und bei Temperaturen von 100 bis 300° durchgeführt wird.  
20
8. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass es diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird.  
25
9. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass aliphatische Diole mit 3 bis 20 C-Atomen in der Kette, sowie Mischungen verschiedener Diole eingesetzt werden.  
30

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Additionsprodukte der Diole mit Lactonen (Esterdiole) wie z.B. Caprolacton, Valerolacton etc., sowie Mischungen der Diole mit Lactonen eingesetzt werden.
- 5        11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Additionsprodukte der Diole mit Dicarbonsäuren wie z.B.: Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure etc. oder Ester der Dicarbonsäuren sowie Mischungen der Diole mit Dicarbonsäuren bzw. Ester der Dicarbonsäuren eingesetzt werden.
- 10      12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Polyetherpolyole wie z.B. Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polybutylenglycol eingesetzt werden.
- 15      13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Hexandiol-1,6 oder Mischungen von Hexandiol-1,6 und Caprolacton eingesetzt werden.
- 20      14. Verfahren nach Anspruch 10, 11 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester in situ ohne einleitende Umesterung aus den Rohstoffen während der Oligocarbonat-Diol-Herstellung gebildet werden.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass alle für Umesterrungsreaktionen bekannten löslichen Katalysatoren (homogene Katalyse) eingesetzt werden.
- 25      16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass lösliche Katalysatoren in Konzentrationen bis zu 1000 ppm (0,1 %) eingesetzt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach Abschluss der Reaktion im Produkt belassen, abgetrennt, neutralisiert oder maskiert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass heterogene Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden (heterogene Katalyse).
- 5 19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die endständigen OH-Gruppen nach Abschluss der Reaktion durch Entfernen der letzten Reste von Methanol durch Anlegen eines Vakuums entkapppt werden.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Entkappung der OH-Endgruppen nach Abschluss der Reaktion (Destillation) durch Austragung der letzten Reste von Methanol und Vervollständigung der Umesterung durch Einleiten von inerten Gasblasen in das Reaktionsgemisch gegebenfalls unter Anlegen von Vakuum geschieht.
- 15 21. Verfahren nach Anspruch 1 und 20, dadurch gekennzeichnet, dass der das Oligocarbonat verlassende, Methanol- und Dimethylcarbonat-haltige Gasstrom teilweise zur Sättigung erneut dem Oligocarbonat zugeführt wird.
- 20 22. Verfahren nach Anspruch 1, 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Entkappung der endständigen OH-Gruppen nach Abschluss der Reaktion (Destillation) durch Einleiten von inerten Gasen wie Stickstoff, Argon, Methan, Ethan, Propan, Butan, Dimethylether, trockenem Erdgas oder trockenem Wasserstoff, etc. in den Reaktor und Erzeugung von Gasblasen im Reaktor gegebenenfalls unter Anlegen eines Vakuums durchgeführt wird.
- 25 23. Verfahren nach Anspruch 1, 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Entkappung der endständigen OH-Gruppen nach Abschluss der Reaktion (Destillation) durch Einleiten von leichtsiedenden, inerten Flüssigkeiten wie Pentan, Cyclopentan, Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Diethylether oder Methyl-tert-Butylether, etc. in den Reaktor und Erzeugung von Gasblasen im Reaktor gegebenenfalls unter Anlegen eines Vakuums geschieht, wobei die Stoffe flüssig oder gasförmig eingeleitet werden können.

24. Verfahren nach Anspruch 19, 20, 21, 22 und 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Entkappung bei Temperaturen von 130°C bis 300°C und bei Drücken von 0,01 mbar bis 10 bar durchgeführt wird.  
5
25. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Oligocarbonatdiole zur Umsetzung mit Isocyanaten, Epoxiden, (cyclischen) Estern, Säuren oder Säureanhydriden.
- 10 26. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Oligocarbonatdiole zur Herstellung von Kunststoffen, Fasern, Beschichtungen, Lacken und Klebstoffen.
- 15 27. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Oligocarbonatdiole als Bindemittel, Bindemittelbestandteil und/oder Reaktivverdünner in Polyurethanbeschichtungen.
28. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Oligocarbonatdiole als Baustein für feuchtigkeitshärtende Beschichtungen.
- 20 29. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Oligocarbonatdiole als Bindemittel oder Bindemittelbestandteil in lösemittelhaltigen oder wässrigen Polyurethanbeschichtungen.
- 25 30. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Oligocarbonatdiole als Baustein für freie NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymere oder in Polyurethandispersionen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/EP 01/05966

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G64/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 29 593 A (HENKEL KGAA) 5 January 2000 (2000-01-05) cited in the application page 5, line 14 -page 5, line 15; claim 1; example 1	1-24
X	----- US 5 171 830 A (GREY ROGER A) 15 December 1992 (1992-12-15) cited in the application column 6, line 40 -column 6, line 42; claim 1; examples 6,10	25-30
A	-----	1-24
X	-----	25-30
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2001

Date of mailing of the international search report

28/11/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rousseau, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 01/05966

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199102 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1991-011572 XP002182922 & JP 02 284918 A (MITSUI PETROCHEM IND CO LTD), 22 November 1990 (1990-11-22) abstract ----	1-30
X,P	EP 1 018 504 A (BAYER AG) 12 July 2000 (2000-07-12) page 3, line 51 -page 4, line 2; claim-1 -----	25-30

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l	Application No
PCT/EP	01/05966

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19829593	A	05-01-2000	DE	19829593 A1		05-01-2000
			WO	0001755 A2		13-01-2000
			EP	1091993 A1		18-04-2001
US 5171830	A	15-12-1992		NONE		
JP 2284918	A	22-11-1990		NONE		
EP 1018504	A	12-07-2000	DE	19900554 A1		13-07-2000
			EP	1018504 A1		12-07-2000
			JP	2000204062 A		25-07-2000
			US	6156919 A		05-12-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/05966

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G64/30

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 29 593 A (HENKEL KGAA) 5. Januar 2000 (2000-01-05) in der Anmeldung erwähnt	1-24
X	Seite 5, Zeile 14 -Seite 5, Zeile 15; Anspruch 1; Beispiel 1 ---	25-30
A	US 5 171 830 A (GREY ROGER A) 15. Dezember 1992 (1992-12-15) in der Anmeldung erwähnt	1-24
X	Spalte 6, Zeile 40 -Spalte 6, Zeile 42; Anspruch 1; Beispiele 6,10 ---	25-30
		-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. November 2001

28/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rousseau, F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

int	ionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05966	

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199102 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1991-011572 XP002182922 & JP 02 284918 A (MITSUI PETROCHEM IND CO LTD), 22. November 1990 (1990-11-22) Zusammenfassung ----	1-30
X,P	EP 1 018 504 A (BAYER AG) 12. Juli 2000 (2000-07-12) Seite 3, Zeile 51 -Seite 4, Zeile 2; Anspruch 1 ----	25-30

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05966

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19829593	A	05-01-2000	DE	19829593 A1		05-01-2000
			WO	0001755 A2		13-01-2000
			EP	1091993 A1		18-04-2001
US 5171830	A	15-12-1992	KEINE			
JP 2284918	A	22-11-1990	KEINE			
EP 1018504	A	12-07-2000	DE	19900554 A1		13-07-2000
			EP	1018504 A1		12-07-2000
			JP	2000204062 A		25-07-2000
			US	6156919 A		05-12-2000