

(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
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/096746 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 45/82**, (74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
C08G 2/34, 18/54, 65/26
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004036 (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. April 2004 (16.04.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 19 242.5 28. April 2003 (28.04.2003) DE
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **GROER, Peter** [DE/DE]; Am Schellberg 16, 65812 Bad Soden (DE). **HENDREICH, Regina** [DE/DE]; Hauptstr. 102, 01945 Frauendorf (DE). **KIERKUS, Paul, Ch.** [CA/US]; 5710 Arrington Park Drive, Apt.1301, 01987 Morrisville, NC 27560 (US). **OSTROWSKI, Thomas** [DE/DE]; Neckarpromenade 9/688, 68167 Mannheim (DE). **STROEFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **THIELE, Kai** [DE/DE]; Elsterstr. 6, 01987 Schwarzheide (DE). **SCHNORPFEIL, Christoph** [DE/DE]; Rehefelder Str.18, 01127 Dresden (DE). **DEXHEIMER, Edward, Michael** [US/US]; 26270 East River Road, Grosse Ile, MI 48138 (US).
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, 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.

(54) **Title:** INITIAL COMPOUNDS FOR PRODUCING POLYURETHANES

(54) **Bezeichnung:** AUSGANGSVERBINDUNGEN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYURETHANEN

(57) **Abstract:** The invention relates to initial compounds for producing polyurethanes and is characterised in that said polyurethanes can be produced by reaction of hydroxyl group containing formaldehyde oligomers.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung von Hydroxylgruppen enthaltenden Oligomeren von Formaldehyd herstellbar sind.



WO 2004/096746 A1

Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Polyurethanen

Beschreibung

- 5 Gegenstand der Erfindung sind neue Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Polyurethanen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

10 Polyurethane sowie ihre Herstellung sind seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

15 Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen werden zumeist Polyole eingesetzt. Die größte technische Bedeutung haben hierbei die Polyetheralkohole und die Polyesteralkohole.

Polyesteralkohole werden üblicherweise durch Umsetzung von mindestens difunktionellen Alkoholen mit mindestens difunktionellen Carbonsäuren hergestellt.

- 20 Die Polyetheralkohole werden im allgemeinen durch Addition von Alkylenoxiden an OH- oder NH-funktionelle Starterverbindungen erhalten.

25 Dabei wird der Preis der bisher üblichen Polyole von den verwendeten Starterverbindungen und den eingesetzten Alkylenoxiden, vor allem Propylenoxid und Ethylenoxid, bestimmt.

30 Eine wesentlich kostengünstigere Ausgangsverbindung zur Herstellung von Polyolen wäre das Formaldehyd. Bekanntlich reagiert Formaldehyd mit sich selbst zu Oligomeren, die endständige Hydroxylgruppen aufweisen. Diese Reaktion führt jedoch zumeist zu einem Gemisch aus Oligomeren und Polymeren mit unterschiedlichen Kettenlängen, die mit Formaldehyd im Gleichgewicht stehen. Verbindungen mit einer derart breiten Molekulargewichtsverteilung sind jedoch zur Herstellung von Polyurethanen unbrauchbar. Ein weiterer Nachteil dieser Verbindungen ist ihre mangelnde Stabilität. Bereits nach kurzer Zeit kommt es zu einer Rückspaltung der Oligomere und Polymere.

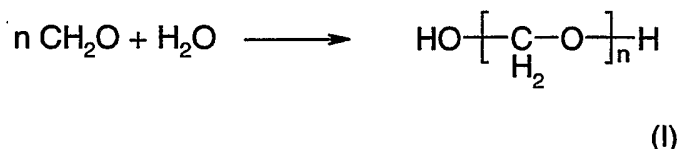
35

In DD 247 223 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen beschrieben, bei dem ein Gemisch aus Formaldehydkondensaten, sogenannter Formose, und anderen Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit Alkylenoxiden umgesetzt wird.

40 Auch bei diesem Verfahren hat die Formose eine breite Molekulargewichtsverteilung.

In EP 1 063 221 wird eine Methode zur Darstellung von Formaldehyd-oligomeren der allgemeinen Formel (I) mit enger Molekulargewichtsverteilung, ausgehend von Formaldehyd beschrieben. Die Umsetzung verläuft nach der allgemeinen Gleichung

5



ab.

Dabei können durch die Entwässerung von Formaldehydlösungen Formaldehyd-Oligomere der allgemeinen Formel (I) mit $n=2$ bis 19, vorzugsweise 2-9, erhalten werden. Diese Lösungen können bis zu 80 % Oligo-Formaldehyd enthalten, freies Wasser liegt nicht vor. Es ist möglich, einzelne Fraktionen, d.h. Oligomere mit bestimmten Kettenlängen, mittels gezielt durchgeführter Verfahrensweise, insbesondere mittels Destillation, abzutrennen. Die Oligomere werden mit anderen Stoffen umgesetzt, wobei man hier die definierte Rückspaltung der Oligomere zu Formaldehyd ausnutzt.

Das resultierende Oligomergemisch aus in der Regel 2-9 Formaldehydeinheiten ist, wie auch Polyoxymethylen, instabil. Binnen 2 Stunden bilden sich neben höhermolekulare Verbindungen (Paraformaldehyd), Wasser und monomolekularer hydratisierter Formaldehyd.

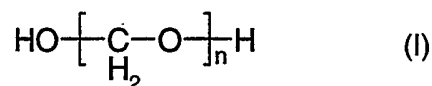
Es ist wünschenswert, die Kosten der Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere der Polyole, zu senken.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Formaldehyd und seine Oligomeren in einfacher Weise als Ausgangssubstanz zur Herstellung von Polyurethan-Rohstoffen eingesetzt werden können.

Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen, im folgenden auch als Polyurethan-Rohstoffe bezeichnet, herstellbar durch Umsetzung von Hydroxylgruppen enthaltenden Oligomeren von Formaldehyd.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Rohstoffen durch Umsetzung der Hydroxylgruppen von Oligomeren des Formaldehyds.

Als Oligomere des Formaldehyds werden Gemische von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 19, insbesondere von 2 bis 9 ist, eingesetzt.



5

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann nach bekannten Verfahren erfolgen. So ist es möglich, die Oligomere durch bekannte Polymerisation von Trioxan, einem cyclischen Umsetzungsprodukt des Formaldehyds, zu erzeugen. Dieses Verfahren ist literaturbekannt. Es wird vorzugsweise zur Herstellung von Polyoxymethylen (POM) angewandt und ist beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon beschrieben. Dieses Verfahren ist zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Rohstoffe jedoch nicht bevorzugt, da bevorzugt hochmolekulare Umsetzungsprodukte entstehen.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Oligomere nach dem in EP 1 063 221 beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei auf die in diesem Dokument beschriebene nachfolgende Umsetzung der Oligomere mit Anilin verzichtet wird.

Die Herstellung der Oligomere des Formaldehyds erfolgt hierbei, indem aus einer Lösung, in der ein Gleichgewicht zwischen Formaldehyd und seinen Oligomeren herrscht, bestimmte Fraktionen abgetrennt werden. Diese Abtrennung erfolgt vorzugsweise destillativ, zumeist mittels eines Filmverdampfers, insbesondere mittels eines Dünnschichtverdampfers. Geeignete Betriebsbedingungen für den Filmverdampfer sind im allgemeinen eine Temperatur zwischen 10 und 230°C, bevorzugt zwischen 10 und 150°C, bei einem Absolutdruck zwischen 0,5 mbar und 2 bar. Für die Auftrennung einer wäßrigen Formaldehydlösung sind Temperaturen zwischen 20 und 100°C bei Normaldruck bevorzugt.

25

Die so abgetrennten Fraktionen von Oligomeren des Formaldehyds weisen zumeist eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung auf. Sie sind, wie oben ausgeführt, für eine bestimmte Zeit lagerstabil und sollten während dieser Zeit weiterverarbeitet werden, um eine Veränderung ihrer Zusammensetzung zu vermeiden.

30

Prinzipiell könnte auf eine Abtrennung von bestimmten Oligomeren aus der Reaktionsmischung verzichtet und diese unmittelbar zur Herstellung der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen verwendet werden. Nachteilig hierbei ist jedoch, daß diese Mischung große Mengen freies Formaldehyd und Wasser enthält, wodurch es zu erheblichen Nebenreaktionen kommt.

35

Die beschriebenen Oligomere der allgemeinen Formel (I) können prinzipiell auch ohne weitere Behandlung als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen verwendet werden. Wenn die Umsetzung sich unmittelbar an ihre Abtrennung anschließt, werden Abbaureaktionen, die zur Abspaltung von Formaldehyd führen, vermieden. Vorzugsweise erfolgt jedoch eine Umsetzung der endständigen Hydroxylgruppen der Oligomere.

Bei der Umsetzung der Oligomere zu Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen werden deren endständige Hydroxylgruppen umgesetzt.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden die endständigen Hydroxylgruppen mit Alkylenoxiden zu Polyetheralkoholen umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt üblicherweise wie bei der bekannten Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung der üblichen alkoholischen Startsubstanzen.

Die Hydroxylzahl der Oligomere liegt je nach Zahl der Formaldehydeinheiten zwischen 1436 mg KOH/g bei $n = 2$ und 389 mg KOH/g bei $n = 9$. Da die Oligomere nach der Abtrennung wasserfrei sind, ist ein Trocknungsschritt zwischen der Abtrennung der Oligomere und deren Umsetzung mit den Alkylenoxiden nicht mehr notwendig.

Wie in der Technik üblich, erfolgt die Umsetzung der Oligomere des Formaldehyds mit den Alkylenoxiden in Anwesenheit von Katalysatoren. Als Katalysatoren können, wie üblich, basische Verbindungen, wie Amine, basische Metalloxide und Metallhydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid, eingesetzt werden.

Bevorzugt als Katalysatoren eingesetzt werden Multimetallcyanidverbindungen, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Derartige Verbindungen sind seit langem bekannt und werden beispielsweise in EP 654 302 oder in EP 862 947 beschrieben. Der Vorteil der Verwendung von DMC-Katalysatoren liegt zum einen darin, daß sie nach der Umsetzung im Produkt verbleiben können, zum anderen darin, daß sie, im Gegensatz zu basischen Katalysatoren, die Rückspaltung der Oligomere nicht begünstigen.

Als Alkylenoxide können die hierfür üblichen und bekannten Verbindungen eingesetzt werden. Die größte technische Bedeutung haben Ethylenoxid und Propylenoxid, die einzeln oder in beliebigen Gemischen untereinander eingesetzt werden können. Beim Einsatz von Ethylenoxid und Propylenoxid können die beiden Alkylenoxide gemeinsam in einer sogenannten Statistik oder nacheinander in sogenannten Alkylenoxidblöcken dosiert werden.

Die Art und Menge der dosierten Alkylenoxide hängt insbesondere von der Verwendung der Polyetheralkohole ab. Für den Einsatz in Hartschaumstoffen weisen die Polyetheralkohole kurze Ketten auf. Die Hydroxylzahl derartiger Polyetheralkohole liegt zumeist im Bereich zwischen 300 bis 600, insbesondere zwischen 400 und 500 mg KOH/g. Als Alkylenoxid wird vorzugsweise Propylenoxid eingesetzt.

Für den Einsatz in Weichschaumstoffen werden zumeist langkettige Polyetheralkohole eingesetzt. Die Hydroxylzahl dieser Polyetheralkohole liegt zumeist im Bereich zwischen 30 und 120 mg KOH/g, vorzugsweise im Bereich zwischen 30 und 60 mg KOH/g. Als Alkylenoxide werden zumeist Gemische aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Für bestimmte Einsatzgebiete, beispielsweise für die Herstellung von Kaltformschäumen, wird am Ende der Polyetherkette ein reiner Ethylenoxidblock angelagert.

Bei der Verwendung von DMC-Katalysatoren zur Herstellung der Polyetheralkohole wird als Alkylenoxid vorzugsweise Propylenoxid oder statistische Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt. In einer besonderen Ausführungsform dieses Verfahrens wird in einer statistischen Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid während der Dosierung das Verhältnis der beiden Alkylenoxide zueinander in der Mischung geändert, wie in WO 01/44347 beschrieben.

Durch diese Verfahrensvariante können, durch Verwendung von Oligomeren unterschiedlicher Molekulargewichte, auf einfache Weise Diole in weiten Molmassenbereichen hergestellt werden, die eine enge Molmassenverteilung aufweisen.

Die Oligomere des Formaldehyds können allein oder im Gemisch mit anderen H-funktionellen Startsubstanzen mit den Alkylenoxiden umgesetzt werden. Als zusätzliche Startsubstanzen werden vorzugsweise mindestens zweifunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Ethylenglykol, Propylenglykol sowie deren höhere Homologe eingesetzt werden.

Die Umsetzung der Startsubstanz mit den Alkylenoxiden wird im allgemeinen bei den hierfür üblichen Drücken im Bereich zwischen 0,1 und 1,0 MPa und den üblichen Temperaturen im Bereich zwischen 80 und 140°C durchgeführt. An die Dosierung der Alkylenoxide schließt sich zumeist eine Nachreaktionsphase zum vollständigen Abreagieren der Alkylenoxide an. In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zu Beginn der Nachreaktionsphase, vorzugsweise unmittelbar nach Abschluß der Dosierung der Alkylenoxide, der Reaktionsmischung nochmals Katalysator, insbesondere Aminkatalysator, zugesetzt.

40

Nach der Anlagerung der Alkylenoxide, werden die Polyetheralkohole zumeist einer kurzen destillativen Behandlung zur Abtrennung leichtflüchtiger Verunreinigungen unterzogen. Falls erforderlich, kann der Polyetheralkohol anschließend filtriert werden, um eventuell vorhandene feste Verunreinigungen zu entfernen. Falls als Katalysatoren

5 basische Verbindungen eingesetzt werden, erfolgt im Anschluss an die Anlagerung der Alkylenoxide die Entfernung des Katalysators. Dies kann durch Neutralisation mit Säuren oder durch Einsatz von Adsorptionsmitteln erfolgen. Im Anschluss daran werden die Salze beziehungsweise die Adsorptionsmittel durch Filtration entfernt.

10 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Umsetzung der Oligomeren des Formaldehyds mit den Alkylenoxiden, insbesondere unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, auch kontinuierlich durchgeführt werden. Dabei werden das abgetrennte Oligomergemisch und das Alkylenoxid sowie der Katalysator kontinuierlich einem Reaktor zugeführt und der gebildete Polyetheralkohol

15 kontinuierlich dem Reaktor entnommen. Solche kontinuierlichen Verfahren sind beispielsweise in DD 203 235 und WO 98/03571 beschrieben. Die kontinuierliche Umsetzung kann beispielsweise in Rohrreaktoren, Rührkesseln oder Schlaufenreaktoren durchgeführt werden. Bei dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die kontinuierliche Herstellung der Polyetheralkohole durch Umsetzung der Oli-

20 gomere mit Alkylenoxiden unmittelbar an die ebenfalls kontinuierlich durchgeführte Abtrennung der Oligomere angeschlossen sein

Die so erhaltenen Polyetheralkohole können problemlos nach üblichen Verfahren mit Isocyanaten zu Polyurethanen umgesetzt werden. Dabei können die erfindungsgemä-

25 ßen Polyetheralkohole allein oder bevorzugt im Gemisch mit anderen Verbindungen mit zusätzlichen Alkoholen, insbesondere kurzkettigen multifunktionellen Alkoholen, Polyether- und/oder Polyesteralkoholen, vorzugsweise Polyetheralkoholen, eingesetzt werden. Als kurzkettige Alkohole werden zumeist zwei- oder multifunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 400 g/mol, wie Ethylenglykol,

30 Propylenglykol und deren höhere Homologen oder Glycerin eingesetzt.

Als Polyetheralkohole und Polyesteralkohole können die für diesen Einsatzzweck üblichen und bekannten Verbindungen eingesetzt werden. Sie haben zumeist ein Molekulargewicht M_n von über 400 g/mol, vorzugsweise im Bereich zwischen 400 und

35 15000 g/mol. Die Herstellung dieser Polyole erfolgt nach üblichen und bekannten Verfahren, im Falle der Polyesteralkohole durch Umsetzung von multifunktionellen Alkoholen mit multifunktionellen Carbonsäuren, im Falle der Polyetheralkohole durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen. Die Umsetzung erfolgt, je nach Art der gewünschten Polyurethane, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysa-

40 toren, Treibmitteln sowie üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Oligomere des Formaldehyds nach ihrer Abtrennung aus der Reaktionsmischung mit Isocyanaten zu Prepolymeren umgesetzt.

5 Hierzu werden die endständigen Hydroxylgruppen der wie oben beschrieben abgetrennten Oligomeren der allgemeinen Formel (I) mit Isocyanaten umgesetzt. Da die Oligomeren nur eine begrenzte Zeit lagerstabil sind, muß auch hier die Umsetzung unmittelbar im Anschluss an die Abtrennung der Oligomeren erfolgen, wenn ein Produkt mit einer engen Molmassenverteilung erhalten werden soll.

10

Bei einer zu langen Aufbewahrung der Oligomeren kommt es neben einer Verbreiterung der Molmassenverteilung auch zu einer Bildung von Formaldehyd und Wasser in der Oligomerenmischung. Dies ist, obwohl der gebildete Formaldehyd prinzipiell durch abstreifen entfernt werden kann, nachteilig für die Weiterverarbeitung der Oligomeren zu Prepolymeren, da es zu unerwünschten Nebenreaktionen führt.

15

Durch die Reaktion aller Hydroxylgruppen der Oligomeren wird deren Rückspaltung völlig unterdrückt. Die Prepolymeren sind lagerstabil und können verarbeitet werden wie Prepolymere aus anderen, in der Polyurethanchemie gebräuchlichen Polyolen.

20

Die Umsetzung der Hydroxylgruppen enthaltenden Oligomeren mit den Isocyanaten erfolgt nach der üblichen Herstellungsweise für Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere. Dazu wird das Oligomere mit mindestens einer solchen Menge an Isocyanat zur Reaktion gebracht, die für einen vollständigen Umsatz der Hydroxylgruppen der Oligomere ausreichend ist. Die Umsetzung kann im Beisein von üblichen Urethanbildungskatalysatoren erfolgen. Hierzu wird zumeist die Isocyanatverbindung, gegebenenfalls im Beisein eines Katalysators, bei einer Temperatur von 40 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 80°C, vorgelegt. Unter Rühren wird das Oligomergemisch zudosiert, anschließend lässt man das Reaktionsgemisch gegebenenfalls bis zum vollständigen Umsatz, zumeist bis zu 2 Stunden, bei 60 bis 140 °C bevorzugt bei 80 bis 100°C nach-

25

30

Der NCO-Gehalt der Prepolymeren ist abhängig von der Molmasse der Oligomeren, dem verwendeten Überschuss an Isocyanat, der Reaktionszeit, der Verweilzeit, der Reaktionstemperatur und der verwendeten Katalysatoren.

35

Üblicherweise liegt der NCO-Gehalt der Prepolymere im Bereich zwischen 10 bis 30 Gew.-% bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%.

Die Oligomere des Formaldehyds können einzeln oder im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen mit den Isocyanaten umgesetzt werden. Die Komponenten, die gemeinsam mit den Oligomeren des Formaldehyds mit Isocyanaten zu Prepolymeren umgesetzt werden können, sind insbesondere Alkohole. Je nach vorgesehener Verwendung der Prepolymere können unterschiedliche Alkohole in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Oligomere des Formaldehyds und der anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden.

Für die meisten Anwendungen werden als zusätzliche Alkohole kurzkettige multifunktionelle Alkohole, Polyether- und/oder Polyesteralkohole, vorzugsweise Polyetheralkohole, eingesetzt. Als kurzkettige Alkohole werden zumeist zwei- oder multifunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 400 g/mol, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und deren höhere Homologen oder Glycerin eingesetzt.

Als Polyetheralkohole und Polyesteralkohole können die für diesen Einsatzzweck üblichen, oben näher beschriebenen eingesetzt werden. Es ist auch möglich, die Polyetheralkohole, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Oligomere der allgemeinen Formel (I) hergestellt wurden, gemeinsam mit den Oligomeren des Formaldehyds mit Isocyanaten umzusetzen.

Als Isocyanate kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle Isocyanate mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (P-MDI), vorzugsweise TDI und MDI, verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden. Diese Verbindungen werden häufig auch als modifizierte Isocyanate bezeichnet.

Die so hergestellten Prepolymere können mit Verbindungen, die mindestens ein, vorzugsweise mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Wasserstoffatome im Molekül aufweisen, zu Polyurethanen verarbeitet werden. Je nach Art der verwendeten Polyole und Isocyanate können die Prepolymere zu Hartschaumstoffen, Weichschaumstoffen, Klebern, Coatings oder Elastomeren verarbeitet werden.

Die Erfindung soll an den folgenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Eine Formalinlösung mit einem Gehalt an Formaldehyd von 37 Gew.-% wurde mittels Dünnschichtverdampferapparatur bei 80°C Wandtemperatur und 120 mbar auf einen
5 theoretischen Formaldehydgehalt von 73 Gew.-% eingedampft. Die Lösung wurde bei 80°C aufbewahrt und innerhalb einer Stunde weiterverarbeitet. 961 g dieser Lösung wurde in einem Technikumsautoklaven mit 38,4 g Dimethylcyclohexylamin versetzt und innerhalb von 6 Stunden 1010 g Propylenoxid bei 100°C zudosiert. Anschließend ließ
10 man die Reaktionsmischung 2 Stunden bei derselben Temperatur nachreagieren. Danach wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Das verbleibende flüssige Reaktionsprodukt hatte eine Hydroxylzahl von 685 mg KOH/g und einen Wassergehalt von 0,011 Gew.-%. Eine GPC Untersuchung zeigte oligomere Produkte mit einer Molmasse im Bereich von 100 – 500 g/mol. Mittels Untersuchungen durch eine Gaschromatographie und daran gekoppelter Massenspektroskopie (GC-MS) konnte gezeigt
15 werden, dass sich Addukte aus 2 Molekülen Propylenoxid und 2 Molekülen Formaldehyd gebildet hatten.

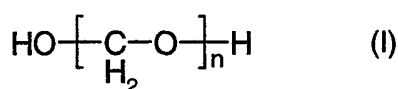
Beispiel 2

20 Eine Formalinlösung mit einem Gehalt an Formaldehyd von 37 Gew.-% wurde mittels Dünnschichtverdampferapparatur bei 80°C Wandtemperatur und 120 mbar auf einen theoretischen Formaldehydgehalt von 73 Gew.-% eingedampft. Die Lösung wurde bei 80°C aufbewahrt und innerhalb einer Stunde weiterverarbeitet. 1110 g dieser Lösung wurde in einem Technikumsautoklaven mit 70 g Kaliumhydroxid versetzt und innerhalb
25 von 9 h 1600 g Propylenoxid zudosiert. Das flüssige Reaktionsprodukt hatte eine Hydroxylzahl von 868 mg KOH/g und einen Wassergehalt von 0,014 Gew.-%. Eine Untersuchung mittels Gelpermeationschromatographie zeigte oligomere Produkte mit der Molmasse im Bereich 100 – 500 g/mol. Mittels GC-MS konnte gezeigt werden, dass sich Addukte aus 2 Molekülen Propylenoxid und 2 Molekülen Formaldehyd gebildet
30 hatten.

Patentansprüche

1. Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung von Hydroxylgruppen enthaltenden Oligomeren von Formaldehyd herstellbar sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oligomere des Formaldehyds solche der allgemeinen Formel (I), wobei n eine ganze Zahl zwischen 2 und 19 ist, eingesetzt werden



3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung der Hydroxylgruppen der Oligomeren von Formaldehyd mit Alkylenoxiden herstellbar sind.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemische aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung der Hydroxylgruppen der Oligomeren von Formaldehyd mit Isocyanaten hergestellt werden.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen NCO-Gehalt im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% aufweisen.

7. Verbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen NCO-Gehalt im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% aufweisen.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylgruppen enthaltenden Oligomeren von Formaldehyd umgesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, umfassend die Schritte

- a) Herstellung von Oligomeren von Formaldehyd mit der allgemeinen Formel (I)
- b) Umsetzung der Hydroxylgruppen der Oligomeren von Formaldehyd.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) die Oligomeren durch Destillation aus einer wässrigen Formaldehydlösung abgetrennt werden.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation eine Dünnschichtdestillation ist.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) eine Umsetzung mit Alkylenoxiden durchgeführt wird.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) eine Umsetzung mit Isocyanaten durchgeführt wird.
- 15 14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte a) und b) kontinuierlich durchgeführt werden.
15. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen nach Anspruch 3 mit Isocyanaten umgesetzt werden.
- 20 16. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen nach Anspruch 5 mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen umgesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/82 C08G2/34 C08G18/54 C08G65/26

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 C07C

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.
X	US 4 247 654 A (WAGNER) 27 January 1981 (1981-01-27) column 3, line 41 - column 9, line 64 column 21, line 4 - column 24, line 53 column 30, line 3 - line 12; claims 1-10; examples 1-7	1-9, 12-16
X	----- DATABASE WPI Week 198124 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1981-43699d XP002291983 "Formose polyglycol ether production by condensation of ethylene oxide with formose and its derivatives using alkali catalyst" & SU 767 122 A (CHANY SHEV) 30 September 1980 (1980-09-30) abstract ----- -/--	1-4, 8-10,12



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

11 August 2004

Date of mailing of the international search report

25/10/2004

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

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004036

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 247 223 A (SYNTHESEWERK SCHWARZHEIDE) 1 July 1987 (1987-07-01) cited in the application page 3, line 1 - line 37; claim 1; examples -----	1-4, 8, 9, 12, 15
A	EP 1 063 221 A (BASF) 27 December 2000 (2000-12-27) cited in the application page 2, line 31 - page 3, line 43; claims 1-5 -----	10, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004036

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4247654	A	27-01-1981	DE 2639083 A1	02-03-1978
			AU 2827477 A	01-03-1979
			BE 858236 A1	28-02-1978
			BR 7705798 A	13-06-1978
			CA 1111071 A1	20-10-1981
			DD 133680 A5	17-01-1979
			DD 141425 A5	30-04-1980
			ES 461964 A1	01-12-1978
			ES 471509 A1	16-01-1979
			FR 2363596 A1	31-03-1978
			GB 1553543 A	26-09-1979
			IT 1084082 B	25-05-1985
			JP 1083183 C	29-01-1982
			JP 53029399 A	18-03-1978
			JP 56026246 B	17-06-1981
			NL 7709507 A	02-03-1978
			PL 200536 A1	10-04-1978
			SE 7709741 A	01-03-1978
			SU 797588 A3	15-01-1981

SU 767122	A	30-09-1980	SU 767122 A1	30-09-1980

DD 247223	A	01-07-1987	DD 247223 A1	01-07-1987

EP 1063221	A	27-12-2000	DE 19925870 A1	14-12-2000
			AT 253543 T	15-11-2003
			CN 1276263 A , C	13-12-2000
			DE 50004300 D1	11-12-2003
			EP 1063221 A1	27-12-2000
			ES 2209722 T3	01-07-2004
			JP 2001010981 A	16-01-2001
			US 6610888 B1	26-08-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/82 C08G2/34 C08G18/54 C08G65/26

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende 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°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
X	US 4 247 654 A (WAGNER) 27. Januar 1981 (1981-01-27) Spalte 3, Zeile 41 - Spalte 9, Zeile 64 Spalte 21, Zeile 4 - Spalte 24, Zeile 53 Spalte 30, Zeile 3 - Zeile 12; Ansprüche 1-10; Beispiele 1-7 -----	1-9, 12-16
X	DATABASE WPI Week 198124 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1981-43699d XP002291983 "Formose polyglycol ether production by condensation of ethylene oxide with formose and its derivatives using alkali catalyst" & SU 767 122 A (CHANY SHEV) 30. September 1980 (1980-09-30) Zusammenfassung ----- -/--	1-4, 8-10, 12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

11. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2004

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

Bourgonje, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 247 223 A (SYNTHESEWERK SCHWARZHEIDE) 1. Juli 1987 (1987-07-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 1 - Zeile 37; Anspruch 1; Beispiele -----	1-4,8,9, 12,15
A	EP 1 063 221 A (BASF) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 43; Ansprüche 1-5 -----	10,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4247654	A	27-01-1981	DE 2639083 A1 02-03-1978
			AU 2827477 A 01-03-1979
			BE 858236 A1 28-02-1978
			BR 7705798 A 13-06-1978
			CA 1111071 A1 20-10-1981
			DD 133680 A5 17-01-1979
			DD 141425 A5 30-04-1980
			ES 461964 A1 01-12-1978
			ES 471509 A1 16-01-1979
			FR 2363596 A1 31-03-1978
			GB 1553543 A 26-09-1979
			IT 1084082 B 25-05-1985
			JP 1083183 C 29-01-1982
			JP 53029399 A 18-03-1978
			JP 56026246 B 17-06-1981
			NL 7709507 A 02-03-1978
			PL 200536 A1 10-04-1978
			SE 7709741 A 01-03-1978
			SU 797588 A3 15-01-1981
			SU 767122
DD 247223	A	01-07-1987	DD 247223 A1 01-07-1987
EP 1063221	A	27-12-2000	DE 19925870 A1 14-12-2000
			AT 253543 T 15-11-2003
			CN 1276263 A ,C 13-12-2000
			DE 50004300 D1 11-12-2003
			EP 1063221 A1 27-12-2000
			ES 2209722 T3 01-07-2004
			JP 2001010981 A 16-01-2001
			US 6610888 B1 26-08-2003