

(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 2010 (11.11.2010)

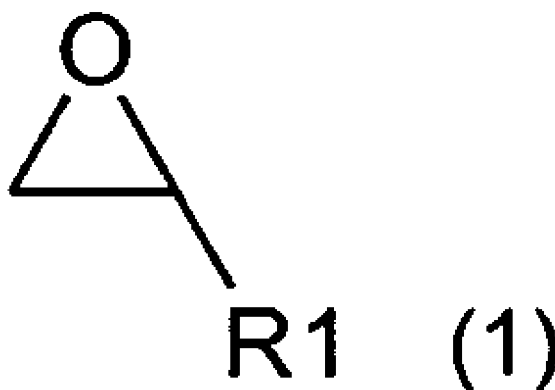
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/127823 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/002697
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2010 (04.05.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
09006162.3 6. Mai 2009 (06.05.2009) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NEFZGER, Hartmut** [DE/DE]; Zu den Fußfällen 24, 50259 Pulheim (DE). **BAUER, Erika** [DE/DE]; Brabanter Str. 8, 41363 Jüchen (DE). **HOFMANN, Jörg** [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, 47829 Krefeld (DE). **LORENZ, Klaus** [DE/DE]; Hans-Böckler-Strasse 9a, 41539 Dormagen (DE). **KLESCZEWSKI, Bert** [DE/DE]; Vor Selkoren 16, 51069 Köln (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYESTER POLYOLS HAVING SECONDARY OH TERMINAL GROUPS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYESTERPOLYOLEN MIT SEKUNDÄREN OH-END-GRUPPEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyester polyols having secondary hydroxyl terminal groups, comprising the step of reacting polyester comprising carboxyl terminal groups with an epoxide of the general formula (1), where R1 stands for an alkyl radical or an aryl radical, and the reaction is performed in the presence of a catalyst comprising at least one nitrogen atom per molecule. The method is characterized in that the polyester comprising carboxyl terminal groups has an acid number of ≥ 25 mg KOH/g to ≤ 400 mg KOH/g and a hydroxyl number of ≤ 5 mg KOH/g, and that the polyester comprising carboxyl terminal groups is produced in that ≥ 1.03 mol to ≤ 1.90 mol of carboxyl groups or carboxyl group equivalents of an acid component are added per mol of hydroxyl groups of an alcohol. The polyester polyols comprising secondary hydroxyl terminal groups thus obtained can be used for producing polyurethane polymers.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/127823 A2

**Veröffentlicht:**

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, umfassend den Schritt der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid der allgemeinen Formel (1) wobei R1 für einen Alkylrest oder einen Arylrest steht und die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, welcher pro Molekül mindestens ein Stickstoffatom umfasst. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester eine Säurezahl von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 400 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von ≤ 5 mg KOH/g aufweist und dass der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester hergestellt wird, indem pro Mol Hydroxylgruppen eines Alkohols $\geq 1,03$ Mol bis $\leq 1,90$ Mol Carboxylgruppen oder Carboxylgruppenäquivalente einer Säurekomponente eingesetzt werden. Die erhaltenen, sekundäre Hydroxyl-Endgruppen umfassenden Polyesterpolyole können zur Herstellung von Polyurethanpolymeren verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen mit sekundären OH-Endgruppen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, umfassend den Schritt der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid. Sie betrifft weiterhin nach diesem

5 Verfahren erhältliche Polyesterpolyole mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen und ein Polyurethanpolymer, erhältlich aus der Reaktion eines Polyisocyanats mit solchen Polyesterpolyolen.

Für die Herstellung von Polyurethanpolymeren technisch relevante Polyesterpolyole weisen als Folge der zu ihrem Aufbau verwendeten α,ω -Diole primäre Hydroxyl-Endgruppen auf. Der Einsatz

10 von Diolen mit vollständig oder teilweise sekundären Hydroxyl-Endgruppen wie etwa 1,2-Propylenglykol oder Dipropylenglykol führt zu Polyesterpolyolen, die bezüglich der Endgruppen in etwa so ausgestattet sind wie die sie aufbauenden Diole. Im Fall von 1,2-Propylenglykol wären circa 50% der Hydroxyl-Endgruppen sekundär.

Diole, welche nur sekundäre Hydroxyl-Endgruppen aufweisen wie zum Beispiel 2,3-Butandiol

15 spielen aufgrund der im Markt zur Verfügung stehenden Mengen und des Preises im technischen Maßstab keine Rolle. Erschwerend kommt bei allen sekundäre Hydroxyl-Gruppen aufweisenden Diolen in der Polyestersynthese hinzu, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Dicarbonsäuren geringer ist.

Von besonderem Nachteil ist weiterhin, dass die Eigenschaften der aus derartigen Polyestern

20 hergestellten Polyurethane als Folge der zahlreichen kurzen Alkylseitengruppen deutlich schlechter sind als die von solchen Polyurethanen, die aus α,ω -Diolen erhalten werden. Demzufolge sind konventionelle Polyesterpolyole, die mit den erwähnten Diolen mit zumindest teilweise sekundären Hydroxyl-Endgruppen hergestellt werden, sowohl teurer in den Fertigungskosten, zum Teil teurer in den Materialkosten als auch weniger geeignet zur Herstellung

25 von hochwertigen Polyurethanen. Deswegen haben Polyesterpolyole mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen im Gegensatz zu Polyetherpolyolen bislang technisch keine relevante Bedeutung.

Es wäre wünschenswert, Polyesterpolyole zur Verfügung zu haben, die in ihrem Inneren α,ω -Diol-Einheiten enthalten und an ihrem Kettenende eine Einheit mit sekundären Hydroxyl-Gruppen. Ein

30 derartiger Aufbau hätte eine verringerte Reaktivität gegenüber Polyisocyanaten zur Folge und ermöglicht es beispielsweise im Bereich der Polyurethan-Weichschäume, neben den Aminkatalysatoren, die hauptsächlich die Wasser-Reaktion treiben, auch zusätzliche Urethanisierungskatalysatoren wie Zinnsalze einzusetzen. Insbesondere eröffnet sich dadurch die im Bereich der Polyether-Polyurethanschäume breit genutzte Möglichkeit, diese beiden

Reaktionen besser aufeinander abzustimmen und dadurch zum Beispiel Verarbeitungsvorteile bei der Herstellung von Polyester-Polyurethan-Weichschäumen zu erhalten.

Die Funktionalisierung von Carboxylgruppen bei der Polyester-Polyolsynthese wird in DE 36 13 875 A1 offenbart. Zur Herstellung von Polyester-Polyolen mit einer Säurezahl von kleiner als 1, einer Hydroxylzahl von ungefähr 20 bis ungefähr 400 und einer Funktionalität von zweckmäßigerweise 2 bis 3 werden Polycarbonsäuren und/oder deren Anhydride und mehrwertige Alkohole kondensiert. Dieses geschieht vorteilhafterweise in Abwesenheit von üblichen Veresterungskatalysatoren bei Temperaturen von 150 °C bis 250 °C und gegebenenfalls unter vermindertem Druck. Es wird bis zu einer Säurezahl von 20 bis 5 polykondensiert und die erhaltenen Polykondensate danach pro Carboxylgruppe mit 1 bis 5 Mol Alkylenoxid, zum Beispiel 1,2-Propylenoxid und/oder vorzugsweise Ethylenoxid, in Gegenwart eines tertiären Amins alkoxyliert. Das tertiäre Amin ist ausgewählt aus der Gruppe N-Methylimidazol, Diazabicyclo[2,2,2]octan, Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en und Pentamethyl-diethylen-triamin. Der Katalysator wird zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Gewichts-%, bezogen auf das Polykondensatgewicht, eingesetzt. Vorteilhafterweise wird bei Temperaturen von 100 °C bis 170 °C und unter einem Druck von 1 bis 10 bar alkoxyliert.

Im Verfahren gemäß DE 36 13 875 A1 wird das Veresterungsgemisch bis zu einer Säurezahl von 20 bis 5 polykondensiert. Es wird als wesentlich angegeben, dass die Schmelzkondensation nicht zu früh abgebrochen wird. Werde beispielsweise bei einer Säurezahl von 25 oder größer alkoxyliert, so sei der Wassergehalt des Veresterungsgemischs über Gebühr hoch. Dieses würde jedoch unerwünschte Nebenreaktionen zur Folge haben. Wenn die Synthese der Polyester bei einer Säurezahl von 20 bis 5 abgebrochen wird, bedeutet dieses, dass bereits ein vergleichsweise hoher Anteil an terminalen, aus der Alkoholkomponente stammenden und daher in der Regel primären Hydroxyl-Gruppen vorliegt. Die verbliebenen Carboxyl-Gruppen werden zur Verkürzung der Syntheszeit dann mit Epoxiden umgesetzt, wobei terminale, aus den Epoxiden stammende Hydroxyl-Gruppen erhalten werden.

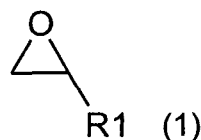
EP 0 010 804 A1 offenbart eine Pulverbeschichtung auf der Basis von Carboxylgruppen-terminierten Polyestern, einer Epoxyverbindung und einer Cholinverbindung der Formel $[Y-CH_2-CH_2-N(-CH_3)_3]^+_n X^{n-}$, in der X OR oder $-O-C(O)-R$ ist und R Wasserstoff oder eine C_{1-40} -Gruppe ist und X^{n-} ein Anion ist. Vorzugsweise ist Y OH oder eine Gruppe $-O-C(O)-R$. Diese Pulverbeschichtungen sind weniger anfällig für das Vergilben und nicht toxisch. Die Epoxyverbindung weist gemäß dieser Schrift allerdings im Durchschnitt zwei oder mehr Epoxygruppen pro Molekül auf. Die Epoxyverbindung dient hier dazu, um Polyestermoleküle miteinander zu vernetzen und nicht zum Aufbau von OH-terminierten Polyestermolekülen.

DE 28 49 549 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyether-Polyester-Polyolen durch Umsetzung eines Polyetherpolyols mit einem Polycarbonsäureanhydrid zu einem Säurehalbester. Anschließend wird der Säure-Halbester mit einem Alkylenoxid zu einem Produkt mit einer Säurezahl von kleiner als 5 mg KOH/g umgesetzt. Die Umsetzung des Alkylenoxids mit dem
5 Säure-Halbester wird in Gegenwart von 50 bis 100 ppm, bezogen auf das Ausgangs-Polyetherpolyol, eines Trialkylamins mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette durchgeführt. Das erhaltene Polyol basiert jedoch immer noch auf Polyethern und nicht auf Polyestern.

US 4,144,395 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherester, wobei durch Umsetzung
10 eines Polyetherpolyols mit Anhydrid ein Halbester gebildet wird, der mit Epoxiden zu Polyetherester umgesetzt wird, wobei als Katalysatoren Alkylamine eingesetzt werden. Der in den Beispielen 1 und 2 von US 4,144,395 intermediär erhaltene Halbester aus Maleinsäure (0,75 mol) und trifunktionellem Polyetherpolyol (0,75 mol) unterscheidet sich strukturell von dem gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzten Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyester.

15 Es besteht folglich weiterhin der Bedarf an alternativen Herstellungsverfahren für Polyesterpolyole mit sekundären Hydroxy-Endgruppen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, umfassend den Schritt der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid der allgemeinen Formel (1):



20 wobei R1 für einen Alkylrest oder einen Arylrest steht und die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, welcher pro Molekül mindestens ein Stickstoffatom umfasst. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester eine Säurezahl von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 400 mg KOH/g und eine
25 Hydroxylzahl von ≤ 5 mg KOH/g aufweist und dass der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester hergestellt wird, indem pro Mol Hydroxylgruppen eines Alkohols $\geq 1,03$ Mol bis $\leq 1,90$ Mol Carboxylgruppen oder Carboxylgruppenäquivalente einer Säurekomponente eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß hergestellte Polyesterpolyole haben den Vorteil, dass wegen der geringeren
30 Reaktionsgeschwindigkeit ihrer sekundären Hydroxyl-Endgruppen in der Weiterverarbeitung zu Polyurethanpolymeren und insbesondere Polyurethanschäumen eine größere Bandbreite an Katalysatorsystemen einsetzbar ist. Insbesondere können teilweise Zinnkatalysatoren als Ersatz für

Aminkatalysatoren verwendet werden. Ein geringerer Anteil an Aminkatalysatoren wirkt sich günstig auf Eigenschaften wie Geruch und Alterungsbeständigkeit der Polyurethane aus.

Die Säurezahl der Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyester lässt sich anhand der Norm DIN 53402 bestimmen und kann auch ≥ 30 mg KOH/g bis ≤ 300 mg KOH/g oder ≥ 50 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g betragen. Die Hydroxylzahl der Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyester lässt sich anhand der Norm DIN 53240 bestimmen und kann auch ≤ 3 mg KOH/g oder ≤ 1 mg KOH/g betragen.

Zur Umsetzung mit dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) eignen sich grundsätzlich alle Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyester, sofern sie den Bedingungen der erfindungsgemäßen Säure- und Hydroxylzahlen genügen. Diese Polyester werden auch synonym als Polyester-carboxylate bezeichnet. Polyester-carboxylate können durch Polykondensation aus niedermolekularen Polyolen und niedermolekularen Polycarbonsäuren, einschließlich deren Anhydriden, und deren Alkylestern hergestellt werden. Weiterhin können Hydroxycarbonsäuren einschließlich deren innerer Anhydride (Lactone) verwendet oder mitverwendet werden.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyester-carboxylate haben überwiegend Carboxyl-Endgruppen. So können die Endgruppen beispielsweise in einem Anteil von ≥ 90 mol-%, von ≥ 95 mol-% oder von ≥ 98 mol-% Carboxylgruppen sein. Demgegenüber weisen sie nur in einem sehr untergeordnetem Maße Hydroxyl-Endgruppen auf, wie sich aus der erfindungsgemäßen Vorgabe der Hydroxylzahlen ergibt. Unabhängig zum vorher Ausgeführten kann beispielsweise die Anzahl der Carboxyl-Endgruppen die Anzahl der Hydroxyl-Endgruppen um das ≥ 5 -fache oder sogar das ≥ 10 -fache übersteigen. Geeignete Polyester-carboxylate können Molekulargewichte im Bereich von ≥ 400 Da bis ≤ 10000 Da, bevorzugt von ≥ 450 bis ≤ 6000 Da, aufweisen. Ebenfalls unabhängig vom vorher Ausgeführten kann die Anzahl der Carboxyl-Endgruppen im Polyester-carboxylat 2, 3, 4, 5 oder 6 betragen. Die durchschnittliche Funktionalität der Polyester-carboxylate kann beispielsweise ≥ 2 bis ≤ 3 sein.

Zur Herstellung der Polyester-carboxylate einsetzbare niedermolekulare Polyole sind insbesondere solche mit Hydroxylfunktionalitäten von ≥ 2 bis ≤ 8 . Sie haben zum Beispiel ≥ 2 bis ≤ 36 , bevorzugt ≥ 2 bis ≤ 12 C-Atome. Allgemein ist es vorteilhaft, wenn die Polyole α,ω -Polyole, insbesondere α,ω -Diole oder zu mindestens 90 Mol-% α,ω -Diole sind. Ganz besonders bevorzugt sind Polyole aus der Gruppe umfassend Ethylenglykol und Diethylenglykol und deren höhere Homologe, weiterhin 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol und deren höhere Homologe, weiterhin 2-Methylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 3-

Methylpentandiol-1,5, weiterhin Glycerin, Pentaerythrit, 1,1,1-Trimethylolpropan und/oder Kohlenhydrate mit 5 bis 12 C-Atomen, wie Isosorbid.

Ebenfalls einsetzbar sind weiterhin 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol und dessen höhere Homologe.

- 5 Selbstverständlich können auch Gemische von Polyolen eingesetzt werden, wobei die genannten Polyole mindestens 90 Mol-% aller Hydroxylgruppen beisteuern.

Zur Herstellung der Polyester-carboxylate einsetzbare niedermolekulare Polycarbonsäuren oder deren Säureäquivalente wie zum Beispiel Anhydride haben insbesondere 2 bis 36, bevorzugt 2 bis 12 C-Atome. Die niedermolekularen Polycarbonsäuren können aliphatisch oder aromatisch sein.

- 10 Sie können ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Azelainsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellitsäure und/oder Trimellitsäure.

- 15 Selbstverständlich können auch Gemische niedermolekularer Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wobei die genannten Polycarbonsäuren mindestens 90 Mol-% aller Carboxylgruppen beisteuern.

Werden Hydroxycarbonsäuren einschließlich deren innerer Anhydride (Lactone) verwendet oder mitverwendet, dann entstammen diese bevorzugt aus der Gruppe Caprolacton beziehungsweise 6-Hydroxycapronsäure.

- 20 Die Polykondensation erfolgt bevorzugt ohne Katalysator, kann aber auch durch die dem Fachmann bekannten Katalysatoren katalysiert werden. Die Polykondensation kann nach geläufigen Methoden, zum Beispiel bei erhöhter Temperatur, im Vakuum, als Azeotropveresterung und nach dem Stickstoffblasverfahren durchgeführt werden. Zur Erreichung der erfindungsgemäß vorgesehenen Säurezahlen und Hydroxylzahlen wird die Polykondensation nicht auf einer bestimmten Stufe abgebrochen, sondern unter Entfernen des gebildeten Wassers bis zu einem
25 möglichst vollständigen Umsatz der OH-Gruppen des Alkohols unter Bildung von Carboxyl-Endgruppen durchgeführt.

- Das Epoxid der allgemeinen Formel (1) ist ein terminales Epoxid mit einem Substituenten R₁, welcher ein Alkylrest oder ein Arylrest sein kann. Der Begriff "Alkyl" umfasst allgemein im Zusammenhang der gesamten Erfindung Substituenten aus der Gruppe n-Alkyl wie Methyl, Ethyl
30 oder Propyl, verzweigtes Alkyl und/oder Cycloalkyl. Der Begriff "Aryl" umfasst allgemein im Zusammenhang der gesamten Erfindung Substituenten aus der Gruppe einkernige Carbo- oder Heteroaryls substituenten wie Phenyl und/oder mehrkernige Carbo- oder Heteroaryls substituenten.

Das molare Verhältnis von Epoxid zu Carboxyl-Endgruppe im erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise in einem Bereich von $\geq 0,9:1$ bis $\leq 10:1$, bevorzugt von $\geq 0,95:1$ bis $\leq 5:1$ und mehr bevorzugt von $\geq 0,98:1$ bis $\leq 3:1$ liegen.

Die Reaktion der Polyester-carboxylate mit dem Epoxid erfolgt in Gegenwart eines Katalysators, 5 welcher mindestens ein Stickstoffatom im Molekül umfasst. Die Menge dieses stickstoffhaltigen Katalysators, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, kann beispielsweise ≥ 10 ppm bis ≤ 10000 ppm, bevorzugt ≥ 50 ppm bis ≤ 5000 ppm und mehr bevorzugt ≥ 100 ppm bis ≤ 2000 ppm betragen.

Durch die Reaktion der Carboxyl-Gruppen des Polyesters mit dem Epoxid entstehen unter 10 Ringöffnung je nach Ort des Angriffs auf den Epoxidring primäre oder sekundäre Alkohole. Vorzugsweise reagieren $\geq 80\%$, $\geq 90\%$ oder $\geq 95\%$ der Carboxyl-Gruppen mit dem Epoxid und es wird vorzugsweise ein Anteil an sekundären Hydroxyl-Gruppen von ≥ 50 Mol-% bis ≤ 100 Mol-% oder von ≥ 60 Mol-% bis ≤ 85 Mol-% erhalten.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Carboxyl-Endgruppen 15 umfassende Polyester hergestellt, indem pro Mol Hydroxylgruppen eines Alkohols $\geq 1,03$ Mol bis $\leq 1,90$ Mol Carboxylgruppen oder Carboxylgruppenäquivalente einer Säurekomponente eingesetzt werden. Durch den Überschuss der Carboxylgruppen oder deren Äquivalente wie Anhydride lässt sich erreichen, dass ein weit überwiegender Teil der Endgruppen oder sogar alle Endgruppen des Polyesters Carboxylgruppen sind. In der nachfolgenden Reaktion mit dem Epoxid können diese 20 dann zu den entsprechenden Alkoholen weiter umgesetzt werden. Der Überschuss an Carboxylgruppen kann auch $\geq 1,04$ Mol bis $\leq 1,85$ Mol oder $\geq 1,05$ Mol bis $\leq 1,5$ Mol pro Mol Hydroxylgruppen betragen.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester unmittelbar vor der Reaktion mit dem Epoxid der allgemeinen 25 Formel (1) hergestellt. Dieses bedeutet, dass direkt im Anschluss an die Herstellung des Polyesters die Umsetzung mit dem Epoxid unter Verwendung eines Katalysators mit mindestens einem Stickstoffatom pro Molekül durchgeführt wird. Vorteilhafterweise wird die Umsetzung durchgeführt, indem das Epoxid dem Reaktionsgemisch aus der Polyestersynthese hinzugefügt wird. Dieses erfolgt vorteilhafterweise in derselben Produktionsanlage. Auf diese Weise wird 30 Produktionszeit eingespart.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester erhältlich aus der Reaktion von

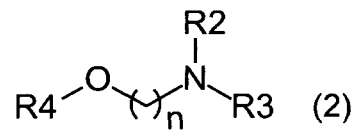
Ethylenglykol und Diethylenglykol sowie deren höhere Homologe, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 2-Methylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 3-Methylpentandiol-1,5, Glycerin, Pentaerythrit und/oder 1,1,1-Trimethylolpropan

5 mit

Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellitsäure, Trimellitsäure und/oder Caprolacton.

10 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

(A) Amine der allgemeinen Formel (2):



15

wobei gilt:

R2 und R3 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

R2 und R3 bilden gemeinsam mit dem sie tragenden N-Atom einen aliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Heterozyklus;

20 n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10, also 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;

R4 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

R4 steht für $-(\text{CH}_2)_x-\text{N}(\text{R41})(\text{R42})$, wobei gilt:

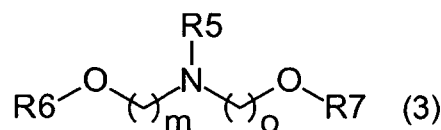
R41 und R42 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

R41 und R42 bilden gemeinsam mit dem sie tragenden N-Atom einen aliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Heterozyklus;

25

x ist eine ganze Zahl von 1 bis 10, also 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;

(B) Amine der allgemeinen Formel (3):



wobei gilt:

R5 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

R6 und R7 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

m und o sind unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10, also 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,

5 8, 9 oder 10;

und/oder:

(C) Diazabicyclo[2.2.2]octan, Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Dialkylbenzylamin,
Dimethylpiperazin, 2,2'-Dimorpholinyldiethylether und/oder Pyridin.

Die genannten Katalysatoren können die Reaktion der Carboxyl-Gruppen mit dem Epoxid in einer
10 Weise beeinflussen, dass ein höherer Anteil an gewünschten sekundären OH-Endgruppen im
Polyesterpolyol erhalten wird.

Amine der allgemeinen Formel (2) können im weitesten Sinne als Aminoalkohole oder deren Ether
beschrieben werden. Ist R4 Wasserstoff, so sind die Katalysatoren in eine Polyurethanmatrix
einbaubar, wenn das Polyesterpolyol mit einem Polyisocyanat umgesetzt wird. Dieses ist
15 vorteilhaft, um das Austreten des Katalysators, der im Falle von Aminen mit nachteiligen
Geruchsproblemen einhergehen kann, an die Polyurethanoberfläche, die sogenannte "fogging"-
oder VOC (volatile organic compounds)-Problematik, zu verhindern.

Amine der allgemeinen Formel (3) können im weitesten Sinne als Amino(bis)alkohole oder deren
Ether beschrieben werden. Sind R6 oder R7 Wasserstoff, so sind diese Katalysatoren ebenfalls in
20 eine Polyurethanmatrix einbaubar.

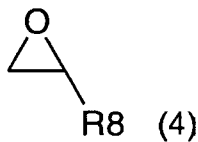
In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in dem Epoxid der
allgemeinen Formel (1) R1 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-
Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl. Bevorzugt ist hierbei, dass R1 Methyl ist. Dann ist das eingesetzte
Epoxid Propylenoxid.

25 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in dem Amin der
allgemeinen Formel (2) R2 und R3 Methyl, R4 ist Wasserstoff und n = 2 oder aber R2 und R3 sind
Methyl, R4 ist $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ und n = 2. Insgesamt ergibt sich also entweder N,N-
Dimethylethanolamin oder Bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in dem Amin der
30 allgemeinen Formel (3) R5 Methyl, R6 und R7 sind Wasserstoff, m = 2 und o = 2. Insgesamt ergibt
sich also N-Methyldiethanolamin.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Reaktion mit dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) bei einer Temperatur von $\geq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt. Die Reaktionstemperatur kann vorzugsweise $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ betragen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Polyesterpolyol mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, welches erhältlich ist aus der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid der allgemeinen Formel (4) in Gegenwart eines Katalysators, welcher pro Molekül mindestens ein Stickstoffatom umfasst:



- wobei R8 für einen Alkylrest oder einen Arylrest steht und wobei der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester eine Säurezahl von $\geq 25\text{ mg KOH/g}$ bis $\leq 400\text{ mg KOH/g}$ und eine Hydroxylzahl von $\leq 5\text{ mg KOH/g}$ aufweist. Die Reaktion der Polyester-carboxylate mit dem Epoxid erfolgt in Gegenwart eines Katalysators, welcher mindestens ein Stickstoffatom im Molekül umfasst. Die Menge dieses stickstoffhaltigen Katalysators, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, kann beispielsweise $\geq 10\text{ ppm}$ bis $\leq 10000\text{ ppm}$, bevorzugt $\geq 50\text{ ppm}$ bis $\leq 5000\text{ ppm}$ und mehr bevorzugt $\geq 100\text{ ppm}$ bis $\leq 2000\text{ ppm}$ betragen.
- 10
15

- Insbesondere ist dieses Polyesterpolyol durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhältlich. Die Polyester lassen sich mit den üblichen Methoden analysieren, beispielsweise durch Totalhydrolyse und Trennung der Hydrolyseprodukte mittels HPLC. Wie bereits erwähnt, haben die erfindungsgemäßen Polyesterpolyole den Vorteil, dass wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit ihrer sekundären Hydroxyl-Endgruppen in der Weiterverarbeitung zu Polyurethanpolymeren und insbesondere Polyurethanschäumen eine größere Bandbreite an Katalysatorsystemen einsetzbar ist.
- 20

- Die Säurezahl der Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyester lässt sich anhand der Norm DIN 53402 bestimmen und kann auch $\geq 30\text{ mg KOH/g}$ bis $\leq 300\text{ mg KOH/g}$ oder $\geq 50\text{ mg KOH/g}$ bis $\leq 250\text{ mg KOH/g}$ betragen. Die Hydroxylzahl der Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyester lässt sich anhand der Norm DIN 53240 bestimmen und kann auch $\leq 3\text{ mg KOH/g}$ oder $\leq 1\text{ mg KOH/g}$ betragen.
- 25

- Vorteilhafterweise ist die Alkoholkomponente, aus der der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester aufgebaut wird, ein α,ω -Polyol, insbesondere ein α,ω -Diol oder zu mindestens 90 Mol-% ein α,ω -Diol.
- 30

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polyesterpolyols ist der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester erhältlich aus der Reaktion von

5 Ethylenglykol und Diethylenglykol sowie deren höhere Homologe, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 2-Methylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 3-Methylpentandiol-1,5, Glycerin, Pentaerythrit und/oder 1,1,1-Trimethylolpropan

mit

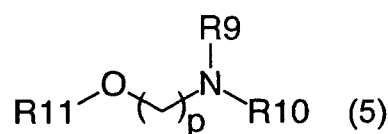
10 Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellitsäure, Trimellitsäure und/oder Caprolacton.

15 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polyesterpolyols beträgt der molare Anteil an sekundären Hydroxylgruppen ≥ 50 mol-% bis ≤ 100 mol-%. Hierunter ist der molare Anteil in dem Polyesterpolyol insgesamt, also nicht auf ein einzelnes Molekül bezogen, zu verstehen. Er lässt sich zum Beispiel mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmen. Der Anteil kann auch ≥ 60 mol-% bis ≤ 99 mol-% betragen. Je größer der Anteil an sekundären Hydroxylgruppen im Polyesterpolyol, desto langsamer ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Polyurethanherstellung und desto mehr Möglichkeiten ergeben sich in der Variation der Katalysatoren.

20 In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polyesterpolyol-Zusammensetzung ist in der allgemeinen Formel (4) R8 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl. Vorzugsweise ist R8 Methyl. Dann ist das Polyesterpolyol mittels Propylenoxid hergestellt worden.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polyesterpolyol-Zusammensetzung, umfassend ein erfindungsgemäßes Polyesterpolyol sowie weiterhin:

(A) Amine der allgemeinen Formel (5):



wobei gilt:

R9 und R10 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

R9 und R10 bilden gemeinsam mit dem sie tragenden N-Atom einen aliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Heterozyklus;

5 p ist eine ganze Zahl von 1 bis 10, also 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;

R11 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

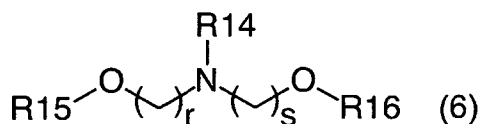
R11 steht für $-(CH_2)_y-N(R12)(R13)$, wobei gilt:

R12 und R13 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

10 R12 und R13 bilden gemeinsam mit dem sie tragenden N-Atom einen aliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Heterozyklus;

y ist eine ganze Zahl von 1 bis 10, also 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;

(B) Amine der allgemeinen Formel (6):



wobei gilt:

15 R14 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

R15 und R16 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

r und s sind unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10, also 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;

und/oder:

20 (C) Diazabicyclo[2.2.2]octan, Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Dialkylbenzylamin, Dimethylpiperazin, 2,2'-Dimorpholinyldiethylether und/oder Pyridin.

Solche Verbindungen können in bestimmten Varianten auch als sogenannte Treibkatalysatoren verwendet werden, das heißt, sie katalysieren bevorzugt die Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxid, in geringerem Ausmaß auch deren Reaktion mit

25 Hydroxylgruppen unter Bildung von Urethangruppen. Daher kann diese Zusammensetzung unmittelbar weiter in der Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Bevorzugt sind N,N-Dimethylethanolamin, Bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether oder N-Methyldiethanolamin. Die Menge dieser Verbindungen (A), (B) und/oder (C) kann relativ zum erfindungsgemäßen Polyol beispielsweise ≥ 10 ppm bis ≤ 10000 ppm, bevorzugt ≥ 50 ppm bis ≤ 5000 ppm und mehr

30 bevorzugt ≥ 100 ppm bis ≤ 2000 ppm betragen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polyurethanpolymer, erhältlich aus der Reaktion eines Polyisocyanats mit einem erfindungsgemäßen Polyesterpolyol oder einer erfindungsgemäßen Polyesterpolyol-Zusammensetzung.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert. Hierbei
5 haben die verwendeten Materialien und Abkürzungen die folgende Bedeutung und Bezugsquellen:

	Diethylenglykol (DEG):	Ineos
	Adipinsäure:	BASF
	2,2,2-Diazabicyclooctan (DABCO):	Aldrich
	Imidazol:	Aldrich
10	N-Methylimidazol:	Acros Organics
	Dimethylbenzylamin (DMBA):	Aldrich
	N,N-Dimethylethanolamin (DMEA):	Aldrich
	N-Methyldiethanolamin (MDEA):	Aldrich
	Bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether (DMAEE):	Alfa Aesar
15	2,2'-Dimorpholinyldiethylether (DMDEE):	Aldrich
	1,1,1-Trimethylolpropan (TMP):	Aldrich

Die Analysen wurden wie folgt durchgeführt:

	Viskosität:	Rheometer MCR 51 der Firma Anton Paar
	Verhältnis der primären und sekundären OH-Gruppen:	mittels ¹ H-NMR (Bruker DPX 400,
20	Deuteriochloroform)	
	Hydroxylzahl:	anhand der Norm DIN 53240
	Säurezahl:	anhand der Norm DIN 53402

A) Herstellung der Polyester-carboxylate

Beispiel A-1:

25 In einem 4-Liter 4-Halskolben, ausgestattet mit Heizpilz, mechanischem Rührwerk, Innenthermometer, 40 cm-Füllkörper-Kolonne, Kolonnenkopf, absteigendem Intensivkühler, sowie Membranvakuumpumpe wurden 3646 g (34,4 Mol) Diethylenglykol und 5606 g (38,4 Mol) Adipinsäure unter Stickstoffüberschleierung vorgelegt und unter Rühren im Verlauf von 1 Stunde auf 200 °C erhitzt, wobei bei einer Kopftemperatur von 100 °C Wasser abdestillierte. Man senkte
30 anschließend im Verlauf von 90 Minuten den Innendruck langsam auf 15 mbar ab und vervollständigte die Reaktion für weitere 24 Stunden. Man kühlte ab und bestimmte folgende Eigenschaften des Produkts:

Hydroxylzahl: 0,5 mg KOH/g

Säurezahl: 58,3 mg KOH/g

Viskosität: 690 mPas (75 °C), 320 mPas (100 °C)

Beispiel A-2:

- 5 Analog zum Vorgehen in Beispiel A-1 wurden 3184 g (30,04 Mol) Diethylenglykol, 349 g (2,06 Mol) 1,1,1-Trimethylolpropan und 5667 g (38,82 Mol) Adipinsäure zu einem Polyestercarboxylat umgesetzt.

Analyse des Produkts:

Hydroxylzahl: 0,3 mg KOH/g

- 10 Säurezahl: 70,3 mg KOH/g

Viskosität: 1620 mPas (75 °C)

B) Herstellung der Polyesterpolyole

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Beispiele der Gruppe B:

- 15 In einem 500 ml Glasdruckreaktor wurde die in den Tabellen 1 bis 4 angegebene Menge des entsprechenden Polyestercarboxylates sowie 0,20 g (1000 ppm bezüglich des Gesamtansatzes) des entsprechenden Katalysators unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und dann auf 125 °C aufgeheizt. Anschließend wurde die in den Tabellen 1-4 angegebene Menge Propylenoxid während der angegebenen Zeit zudosiert, wobei der Reaktordruck auf 4,2 bar (absolut) gehalten wurde. Nach der angegebenen Nachreaktionszeit unter Rühren bei 125 °C wurden leichtflüchtige Anteile
- 20 bei 90 °C (1 mbar) abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 4 wiedergegeben.

Tabelle 1

Beispiel	B-1	B-2	B-3	B-4
Polyestercarboxylat	A-1	A-1	A-1	A-1
Polyestercarboxylat [g]	178,1	178,1	178,1	178,1
Katalysator	DMEA	N-Methyl- Imidazol	DMEA	DMEA
Menge Katalysator [ppm]	1000	1000	1000	1000
Propylenoxid [g]	21,9	21,9	21,9	21,9
Dosierzeit [min]	62	84	65	76
Nachreaktion [min]	60	60	40	20
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	55,6	59,5	54,2	55,4
Säurezahl [mg KOH/g]	0,03	0,01	0,45	0,35
Viskosität [mPas, 25 °C]	7640	7260	7695	7790
OH-Gruppen 1°/2° [mol/mol]	32/68	80/20	31/69	30/70

Tabelle 2

Beispiel	B-5	B-6	B-7	B-8
Polyestercarboxylat	A-1	A-1	A-1	A-2
Polyestercarboxylat [g]	183,1	178,1	178,1	174,05
Katalysator	DMEA	MDEA	MDEA	DMEA
Menge Katalysator [ppm]	1000	1000	1000	1000
Propylenoxid [g]	16,9	21,9	21,9	25,95
Dosierzeit [min]	32	82	102	87
Nachreaktion [min]	300	60	40	60
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	55,7	54,6	54,0	65,2
Säurezahl [mg KOH/g]	0,01	0,54	1,33	0,04
Viskosität [mPas, 25 °C]	1620	7790	7890	18155
OH-Gruppen 1°/2° [mol/mol]	38/62	32/68	35/65	38/62

Tabelle 3

Beispiel	B-9	B-10	B-11	B-12
Polyestercarboxylat	A-2	A-1	A-1	A-1
Polyestercarboxylat [g]	174,05	178,1	178,1	178,1
Katalysator	MDEA	DMAEE	DABCO	Imidazol
Menge Katalysator [ppm]	1000	1000	1000	1000
Propylenoxid [g]	25,95	21,9	21,9	21,9
Dosierzeit [min]	195	80	70	53
Nachreaktion [min]	60	60	105	60
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	65,8	54,9	53,5	58,4
Säurezahl [mg KOH/g]	0,04	0,11	0,56	0,01
Viskosität [mPas, 25 °C]	15790	8200	8340	7775
OH-Gruppen 1°/2° [mol/mol]	32/68	50/50	31/69	79/21

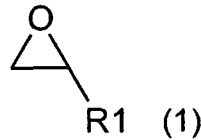
Tabelle 4

Beispiel	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17
Polyestercarboxylat	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1
Polyestercarboxylat [g]	178,1	178,1	178,1	174,05	178,1
Katalysator	DMDEE	DMBA	Dimethyl- piperazin	DABCO	Pyridin
Menge Katalysator [ppm]	1000	1000	1000	1000	1000
Propylenoxid [g]	21,9	21,9	21,9	25,95	21,9
Dosierzeit [min]	115	110	125	190	52
Nachreaktion [min]	60	60	60	60	60
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	50,4	54,7	52,8	64,5	58,3
Säurezahl [mg KOH/g]	2,32	0,02	1,07	0,06	3,06
Viskosität [mPas, 25 °C]	8380	7620	8010	18140	8005
OH-Gruppen 1°/2° [mol/mol]	30/70	34/66	30/70	33/67	35/65

- Bei den eingesetzten Polyestercarboxylaten A-1 und A-2 liegen praktisch vollständig Carboxyl-Endgruppen und keine Hydroxyl-Endgruppen vor. Dieses lässt sich anhand der Hydroxylzahlen nach der Reaktion zum Polyester ablesen, welche unterhalb von 1 mg KOH/g liegen. Die Umsetzung der Polyestercarboxylate mit dem Epoxid läuft ebenfalls praktisch quantitativ an allen
- 5 Carboxylgruppen des Polyestercarboxylats ab. Man erkennt den Umsatz an den niedrigen Säurezahlen und an den Hydroxylzahlen, welche den ursprünglichen Säurezahlen der Polyestercarboxylate A-1 und A-2 gut entsprechen. Pro Carboxylgruppe wurde also eine OH-Gruppe gebildet. Bestimmte Katalysatoren ermöglichen es, gewünschte sekundäre OH-Endgruppen beispielsweise in mindestens 50 mol-% zu erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, umfassend den Schritt der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid der allgemeinen Formel (1):



5 wobei R1 für einen Alkylrest oder einen Arylrest steht und die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, welcher pro Molekül mindestens ein Stickstoffatom umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester eine Säurezahl von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 400 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von ≤ 5 mg KOH/g aufweist und wobei der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester hergestellt wird, indem pro Mol Hydroxylgruppen eines Alkohols $\geq 1,03$ Mol bis $\leq 1,90$ Mol Carboxylgruppen oder Carboxylgruppenäquivalente einer Säurekomponente eingesetzt werden.

15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester unmittelbar vor der Reaktion mit dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) hergestellt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester erhältlich ist aus der Reaktion von

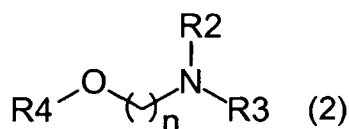
20 Ethylenglykol und Diethylenglykol sowie deren höhere Homologe, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 2-Methylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 3-Methylpentandiol-1,5, Glycerin, Pentaerythrit und/oder 1,1,1-Trimethylolpropan

mit

25 Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellitsäure, Trimellitsäure und/oder Caprolacton.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:

(A) Amine der allgemeinen Formel (2):

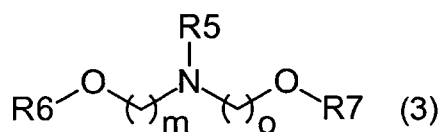


wobei gilt:

- 5 R2 und R3 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder
 R2 und R3 bilden gemeinsam mit dem sie tragenden N-Atom einen aliphatischen,
 ungesättigten oder aromatischen Heterozyklus;
 n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

- 10 R4 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder
 R4 steht für $-(\text{CH}_2)_x-\text{N}(\text{R41})(\text{R42})$, wobei gilt:
 R41 und R42 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder
 R41 und R42 bilden gemeinsam mit dem sie tragenden N-Atom einen aliphatischen,
 ungesättigten oder aromatischen Heterozyklus;
 x ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

- 15 (B) Amine der allgemeinen Formel (3):



wobei gilt:

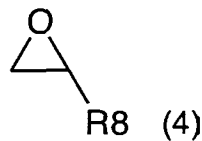
- R5 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
 R6 und R7 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
 m und o sind unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10;

und/oder:

- (C) Diazabicyclo[2.2.2]octan, Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Dialkylbenzylamin,
 Dimethylpiperazin, 2,2'-Dimorpholinyl-diethylether und/oder Pyridin.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) R1
 25 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Cyclohexyl
 oder Phenyl ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei in dem Amin der allgemeinen Formel (2) R2 und R3 Methyl sind, R4 Wasserstoff ist und $n = 2$ ist oder aber R2 und R3 Methyl sind, R4 $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ ist und $n = 2$ ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei in dem Amin der allgemeinen Formel (3) R5 Methyl ist, R6 und R7 Wasserstoff sind, $m = 2$ ist und $o = 2$ ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Reaktion mit dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) bei einer Temperatur von $\geq 70^\circ\text{C}$ bis $\leq 150^\circ\text{C}$ stattfindet.
9. Polyesterpolyol mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, erhältlich aus der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid der allgemeinen Formel (4) in Gegenwart eines Katalysators, welcher pro Molekül mindestens ein Stickstoffatom umfasst,



wobei R8 für einen Alkylrest oder einen Arylrest steht, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester eine Säurezahl von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 400 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von ≤ 5 mg KOH/g aufweist und dass der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester hergestellt wird, indem pro Mol Hydroxylgruppen eines Alkohols $\geq 1,03$ Mol bis $\leq 1,90$ Mol Carboxylgruppen oder Carboxylgruppenäquivalente einer Säurekomponente eingesetzt werden.

10. Polyesterpolyol gemäß Anspruch 9, wobei der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester erhältlich ist aus der Reaktion von

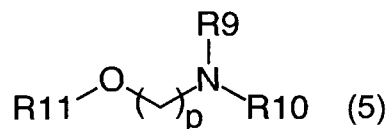
Ethylenglykol und Diethylenglykol sowie deren höhere Homologe, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 2-Methylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 3-Methylpentandiol-1,5, Glycerin, Pentaerythrit und/oder 1,1,1-Trimethylolpropan

mit

Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellitsäure, Trimellitsäure und/oder Caprolacton.

11. Polyesterpolyol gemäß Anspruch 9, wobei der molare Anteil von sekundären Hydroxylgruppen ≥ 50 mol-% bis ≤ 100 mol-% beträgt.
12. Polyesterpolyol gemäß Anspruch 9, wobei in der allgemeinen Formel (4) R8 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist.
13. Polyesterpolyol-Zusammensetzung, umfassend ein Polyesterpolyol gemäß Anspruch 9 sowie weiterhin:

(A) Amine der allgemeinen Formel (5):



wobei gilt:

R9 und R10 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

R9 und R10 bilden gemeinsam mit dem sie tragenden N-Atom einen aliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Heterozyklus;

p ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

R11 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

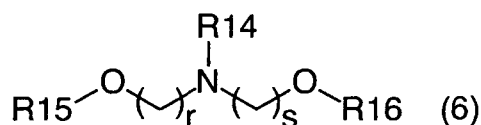
R11 steht für $-(\text{CH}_2)_y-\text{N}(\text{R12})(\text{R13})$, wobei gilt:

R12 und R13 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

R12 und R13 bilden gemeinsam mit dem sie tragenden N-Atom einen aliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Heterozyklus;

y ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

(B) Amine der allgemeinen Formel (6):



wobei gilt:

R14 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

R15 und R16 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
r und s sind unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10;

und/oder:

5 (C) Diazabicyclo[2.2.2]octan, Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Dialkylbenzylamin,
Dimethylpiperazin, 2,2'-Dimorpholinyldiethylether und/oder Pyridin.

14. Polyurethanpolymer, erhältlich aus der Reaktion eines Polyisocyanats mit einem Polyesterpolyol gemäß Anspruch 9 oder einer Polyesterpolyol-Zusammensetzung gemäß Anspruch 13.