

(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
15. März 2012 (15.03.2012)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/032028 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 65/00 (2006.01) **C08G 65/26** (2006.01)

(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, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/065364

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. September 2011 (06.09.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 040 517.5
9. September 2010 (09.09.2010) DE(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): **GÜRTLER, Christoph** [DE/DE]; Mauritiuswall 23, 50676 Köln (DE). **HOFMANN, Jörg** [DE/DE]; Paul-Schütz-Str. 35, 47800 Krefeld (DE). **WOLF, Aurel** [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE). **GRASSER, Stefan** [DE/DE]; Scharnhorststr. 64, 51377 Leverkusen (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYETHER CARBONATE POLYOOLS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERCARBONATPOLYOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyether carbonate polyols from one or more alkylene oxides, carbon dioxide, and optionally from one or more H-functional starter substances, in the presence of at least one double metal cyanide catalyst, said double metal cyanide catalyst containing an unsaturated alcohol as a complex ligand.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen aus einem oder mehreren Alkylenoxiden, Kohlendioxid und gegebenenfalls aus einer oder mehreren H-funktionellen Startersubstanzen, in Gegenwart mindestens eines Doppelmetallcyanid-Katalysators, wobei der Doppelmetallcyanid-Katalysator einen ungesättigten Alkohol als Komplex-Ligand enthält.

Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen aus einem oder mehreren Alkylenoxiden, Kohlendioxid und gegebenenfalls aus einer oder mehreren H-funktionellen Startersubstanzen, in Gegenwart mindestens eines Doppelmetallcyanid-Katalysators,

5 wobei der Doppelmetallcyanid-Katalysator einen ungesättigten Alkohol (d.h. einen Alkohol enthaltend mindestens eine C=C oder eine C≡C-Bindung) als Komplex-Ligand enthält.

Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Umsetzung von Alkylenoxiden (Epoxiden) und Kohlendioxid in An- oder Abwesenheit von H-funktionellen Startersubstanzen

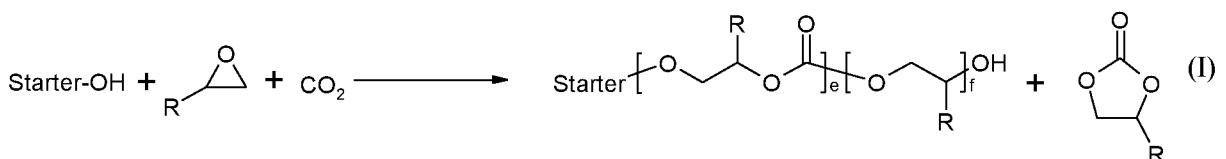
10 (Starter) wurde seit mehr als 40 Jahren intensiv untersucht (z. B. Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Diese Reaktion z.B. unter Verwendung einer H-funktionellen Startersubstanz ist in

Schema (I) schematisch dargestellt, wobei R für einen organischen Rest wie Alkyl, Alkyaryl oder Aryl steht, der jeweils auch Heteroatome wie beispielsweise O, S, Si usw. enthalten kann, und wobei e und

15 f für eine ganzzahlige Zahl stehen, und wobei das hier im Schema (I) gezeigte Produkt für das Polyethercarbonatpolyol lediglich so verstanden werden soll, dass sich Blöcke mit der gezeigten Struktur im erhaltenen Polyethercarbonatpolyol prinzipiell wiederfinden können, die Reihenfolge, Anzahl und Länge der Blöcke sowie die OH-Funktionalität des Starters kann aber variieren und ist

20 nicht auf das in Schema (I) gezeigte Polyethercarbonatpolyol beschränkt. Diese Reaktion (siehe Schema (I)) ist ökologisch sehr vorteilhaft, da diese Reaktion die Umsetzung eines Treibhausgases wie CO₂ zu einem Polymer darstellt. Als weiteres Produkt, eigentlich Nebenprodukt, entsteht das in

Formel (I) gezeigte cyclische Carbonat (beispielsweise für R = CH₃ Propylencarbonat).



25 US 3 404 109 beschreibt die Herstellung von DMC-Katalysatoren zum Einsatz in der Polymerisation von Alkylenoxiden und / oder Oxetanen in Gegenwart von geringen Mengen Wasser. Dort wird ausgeführt, dass Alkohole, Ether, Ester und andere Verbindungen als Komplex-Liganden im DMC-Katalysator notwendig sind, um aktive DMC-Katalysatoren für diese Reaktion zu erhalten. Ein Hinweis auf die Möglichkeit, die Reaktion in Gegenwart von Kohlendioxid durchzuführen und somit 30 Kohlendioxid in das Polymer einzubauen, findet sich dort nicht.

In den folgenden Jahren fokussierte man bei der DMC-Katalysator-Entwicklung vorrangig auf Ether wie „Glyme“ (Dimethoxyethan) oder „Diglyme“ (Bis(2-methoxyethyl)ether) als Komplex-Liganden

(vgl. z.B. in US 5 158 922). Eine Verwendung dieser Katalysatoren in der Copolymerisation von Alkylenoxiden und Kohlendioxid wird in US 5 158 922 nicht erwähnt.

JP-A 1992-145123 offenbart, dass DMC-Katalysatoren hergestellt unter Verwendung von tert.-
5 Butylalkohol (TBA; tert.-Butanol) bessere Eigenschaften zeigen, so dass sich der Fokus weiterer Arbeiten hin zu diesem Komplex-Liganden verschob, der fortan im Mittelpunkt der Forschung steht. So beschreibt z.B. US 6 852 663 eine Reihe von DMC-Katalysatoren, die wenigstens zwei verschiedene Komplex-Liganden enthalten, wovon aber einer immer tert.-Butanol ist. Diese DMC-Katalysatoren sind aktiv in der Umsetzung von Alkylenoxiden mit H-funktionellen Startern. Die
10 Copolymerisation von Alkylenoxiden und Kohlendioxid wird in US 6 852 663 nicht in Betracht gezogen.

WO-A 01/04182 beschreibt Katalysatoren, die neben den für DMC-Katalysatoren typischen Hexacyanometallat-Einheiten noch Hexanitrometallat-Einheiten enthalten. Diese Katalysatoren
15 enthalten gemäß Anspruch 1 die Fragmente $[M^1(CN)_6]^{n-}$ und $[M^2(NO_2)_6]^{m-}$ gemeinsam, und zwar im Verhältnis von $[M^1(CN)_6]^{n-} / [M^2(NO_2)_6]^{m-}$ reichend von 50:50 bis 99:1. Folglich muss also jeder Katalysator auch mindestens eine geringe Menge $[M^2(NO_2)_6]^{m-}$ enthalten. Durch Einführung des neuen Strukturelements $[M^2(NO_2)_6]^{m-}$ sind die Katalysatoren nicht mehr notwendigerweise mit den klassischen DMC-Katalysatoren vergleichbar, denn die DMC-Katalysatoren im Sinne der
20 vorliegenden Erfindung enthalten keine Hexanitrometallat-Einheiten $[M^2(NO_2)_6]^{3-}$ (M^2 trivalentes Übergangsmetallion, vorzugsweise Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} ; Mn^{3+} , Ir^{3+} , Rh^{3+}).

US 2005/0143606 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen aus Alkylenoxiden unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, die ungesättigte, tertiäre Alkohole als Komplex-Liganden
25 enthalten. Sie wurden für die Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von H-funktionellen Startersubstanzen getestet. So erwies sich zum Beispiel die Verwendung von auf 2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBE) basierten DMC-Katalysatoren als vorteilhaft in der Polymerisation von Alkylenoxiden. Auch kann tert.-Butylalkohol (TBA) durch 2-Methyl-3-Butin-2-ol (MBI) ersetzt werden. Diese Liganden ergaben folgende Relativgeschwindigkeit in der Polymerisation von Alkylenoxiden in
30 Abwesenheit von Kohlendioxid, jeweils bezogen auf tert.-Butylalkohol (TBA), das als 1,0 gesetzt wurde: 0,67 für 2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBE) > 0,61 für 2-Methyl-3-Butin-2-ol (MBI) > 0,40 für tert.-Amyl-Alkohol (TAA) als gesättigter Vergleichsligand. Die Möglichkeit, Copolymeren aus Alkylenoxid und Kohlendioxid herzustellen, wird in US 2005/0143606 A1 aber nicht beschrieben.

35 Die Copolymerisation von mindestens einem Alkylenoxid und Kohlendioxid in An- oder Abwesenheit von H-funktionellen Startersubstanzen wird nach dem derzeitigen Stand der Technik bevorzugt in Gegenwart von DMC-Katalysatoren durchgeführt, die tert.-Butanol als Liganden enthalten.

WO-A 2008/013731 offenbart ein Verfahren zur Copolymerisation von Alkylenoxiden und Kohlendioxid mittels DMC-Katalysatoren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen. Hierbei wird ein DMC-Katalysator eingesetzt, der gemäß US 5 482 908 mit tert.-Butanol als Liganden hergestellt wurde. Der höchste Carbonat-Gehalt lag bei 17,3% Carbonat (entspricht 7,5 % Kohlendioxid).

US 6 762 278 beschreibt ein Verfahren zur Copolymerisation von Alkylenoxiden und Kohlendioxid unter Verwendung von Suspensionen von Multimetallcyanid-Katalysatoren (formaler Name für mehr als zwei Metalle. Bei genau zwei Metallen spricht man von DMC-Katalysatoren. Zur Definition siehe WO 03/029325, Seite 8, Zeile 16). Mit Hilfe des gemäß Beispiel 3 mit tert.-Butanol als Komplex-Ligand hergestellten Multimetallcyanid-Katalysators aus $K_3[Co(CN)_6]$, $ZnCl_2$ und $H_3[Co(CN)_6]$ wurde ein Polyethercarbonatpolyol hergestellt, dessen Carbonat-Gehalt bei lediglich 13,2 Gew.-% (entspricht 5,7 Gew.-% Kohlendioxid) lag.

15

Die Verwendung von anderen Zinkhalogeniden anstelle von Zinkchlorid für die Herstellung von DMC-Katalysatoren wurde von Il Kim et al. in Journal of Polymer Science 2005, Seite 4393ff im Artikel „*Ring-Opening Polymerizations of Propylene Oxide by Double Metal Cyanide Catalysts Prepared with ZnX₂ (X = F, Cl, Br, or I)*“ beschrieben: Bei DMC-Katalysatoren mit tert.-Butanol und Poly(tetramethylenetherglycol) wurde gefunden, dass die Polymerisation von Propylenoxid am besten verläuft, wenn der Katalysator mit Zinkbromid als Zinkquelle hergestellt wurde. Ein Hinweis darauf, dass diese Katalysatoren auch in der Copolymerisation von Alkylenoxiden und Kohlendioxid verwendet werden können, findet sich aber in diesem Artikel nicht.

25

Mittels auf tert.-Butanol basierten DMC-Katalysatoren ist es also zwar möglich, Copolymeren von mindestens einem Alkylenoxid und Kohlendioxid in An- oder Abwesenheit von H-funktionellen Startersubstanzen herzustellen. Der Einbau von Kohlendioxid in das Copolymer kann jedoch noch verbessert werden. Es wäre daher sehr wünschenswert, ein Verfahren bereitzustellen, wobei die Copolymerisation von Alkylenoxiden und Kohlendioxid in Gegenwart oder Abwesenheit eines H-funktionellen Starters und in Gegenwart eines DMC-Katalysators einen höheren Einbau von Kohlendioxid in das resultierende Polymer ermöglicht. Vorzugsweise sollte auch die Katalysatoraktivierung in Gegenwart von Kohlendioxid möglichst wenig Zeit benötigen.

35

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die oben gestellte Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen aus einem oder mehreren Alkylenoxiden, Kohlendioxid und gegebenenfalls aus einer oder mehreren H-funktionellen Startersubstanzen, in Gegenwart mindestens eines Doppelmetallcyanid-Katalysators, wobei der Doppelmetallcyanid-

Katalysator einen ungesättigten Alkohol (d.h. einen Alkohol enthaltend mindestens eine C=C oder eine C≡C-Bindung) als Komplex-Ligand enthält.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von
5 Polyethercarbonatpolyolen aus einer oder mehreren H-funktionellen Startsubstanzen, aus einem oder mehreren Alkylenoxiden und Kohlendioxid in Gegenwart mindestens eines DMC-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der DMC-Katalysator dadurch hergestellt wird, dass eine wässrige Lösung eines cyanidfreien Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines oder mehrerer organischen Komplexliganden stammend aus der Klasse der
10 ungesättigten Alkohole umgesetzt wird, wobei der/die ungesättigte(n) Alkohol(e) bevorzugt entweder in der wässrigen Lösung des cyanidfreien Metallsalzes, der wässrigen Lösung des Metallcyanidsalzes oder in beiden wässrigen Lösungen enthalten sind.

Ungesättigte Alkohole im Sinne dieser Erfindung sind beispielsweise solche der Formel
15 (R¹)(R²)(R³)C(OH), wobei R¹ eine Kohlenwasserstoffgruppe aus 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist mit mindestens einer C=C und/oder mindestens einer C≡C-Gruppe, und wobei vorzugsweise einer der Kohlenstoffatome der C=C oder der C≡C-Gruppe an den Kohlenstoff gebunden ist, der die Hydroxylgruppe trägt, und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffgruppe durch Atome verschieden von Kohlenstoff oder Wasserstoff ersetzt sein können, sowie R² und R³
20 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁ bis C₂₀ – Alkyl (wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl), C₃ bis C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl oder eine Kohlenwasserstoffgruppe aus 2 bis 20 Kohlenstoffatomen mit mindestens einer C=C und/oder mindestens einer C≡C-Gruppe sind, wobei vorzugsweise einer der Kohlenstoffatome der C=C oder der C≡C-Gruppe an den Kohlenstoff gebunden ist, der die Hydroxylgruppe trägt, wobei jeweils ein oder mehrere Wasserstoffatome der
25 Kohlenwasserstoffgruppe durch Atome verschieden von Kohlenstoff oder Wasserstoff ersetzt sein können.

Bevorzugte ungesättigte Alkohole sind 3-Buten-1-ol, 3-Butin-1-ol, 2-Propen-1-ol, 2-Propin-1-ol, 2-Methyl-3-butene-2-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 3-Buten-1-ol, 3-Butin-1-ol, 3-Methyl-1-penten-3-ol und 30 3-Methyl-1-penten-3-ol. Es ist hierbei auch möglich, dass ein oder mehrere der Wasserstoffatome in den ungesättigten Alkoholen gegen Halogenatome (F, Cl, Br, I) ersetzt ist. Besonders bevorzugte ungesättigte Alkohole sind 2-Methyl-3-butene-2-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol und 3-Methyl-1-penten-3-ol. Höchst bevorzugt ist 3-Methyl-1-penten-3-ol.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen kann kontinuierlich, semi-batchartig oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die erfundungsgemäß erhaltenen Polyethercarbonatpolyole haben im allgemeinen eine Funktionalität von mindestens 1, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 6 und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 4. Das Molekulargewicht beträgt bevorzugt 400 bis 10000 g/mol und besonders bevorzugt 500 bis 6000 g/mol.

5

Allgemein können für das erfindungsgemäße Verfahren Alkylenoxide mit 2–24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bei den Alkylenoxiden mit 2–24 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxyd, 3-Methyl-1,2-butenoxyd, 1-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxyd, 1-Heptenoxid, 1-Octenoxid, 1-Nonenoxid, 1-Decenoxid, 1-Undecenoxid, 1-Dodecenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Butadienmonoxid, Isoprenmonoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloid, Methylstyroloid, Pinenoxid, ein- oder mehrfach epoxidierte Fette als Mono-, Di- und Triglyceride, epoxidierte Fettsäuren, C₁-C₂₄-Ester von epoxidierten Fettsäuren, Epichlorhydrin, Glycidol, und Derivate des Glycidols wie beispielsweise Methylglycidylether, Ethylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Allylglycidylether, Glycidylmethacrylat sowie epoxidfunktionelle Alkyloxysilane wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-ethyldiethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrisopropoxysilan. Vorzugsweise werden als Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Propylenoxid eingesetzt. Es ist auch möglich, zwei oder mehr Alkylenoxide gemeinsam mit Kohlendioxid zur Reaktion zu bringen.

25 Als geeignete H-funktionelle Startsubstanz können Verbindungen mit für die Alkoxylierung aktiven H-Atomen eingesetzt werden. Für die Alkoxylierung aktive Gruppen mit aktiven H-Atomen sind beispielsweise -OH, -NH₂ (primäre Amine), -NH- (sekundäre Amine), -SH und -CO₂H, bevorzugt sind -OH und -NH₂, besonders bevorzugt ist -OH. Als H-funktionelle Startersubstanz wird beispielsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ein- oder mehrwertige Alkohole, ein- oder mehrwertige Amine, mehrwertige Thiole, Carbonsäuren, Aminoalkohole, Aminocarbonsäuren, Thioalkohole, Hydroxyester, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyesteretherpolyole, Polyethercarbonatpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyethylenimine, Polyetheramine (z. B. sogenannte Jeffamine® von Huntsman, wie z. B. D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 oder entsprechende Produkte der BASF, wie z. B. Polyetheramin 35 D230, D400, D200, T403, T5000), Polytetrahydrofurane (z. B. PolyTHF® der BASF, wie z. B. PolyTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), Polytetrahydrofuranamine (BASF Produkt Polytetrahydrofuranamin 1700), Polyetherthiole, Polyacrylatpolyole, Ricinusöl, das Mono- oder

Diglycerid von Ricinolsäure, Monoglyceride von Fettsäuren, chemisch modifizierte Mono-, Di- und/oder Triglyceride von Fettsäuren, und C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül enthalten, eingesetzt. Beispielhaft handelt es sich bei den C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül enthalten, um Handelsprodukte wie Lupranol Balance® (Fa. BASF SE), Merginol®-Typen (Fa. Hobum Oleochemicals GmbH), Sovermol®-Typen (Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) und Soyol®TM-Typen (Fa. USSC Co.).

Als monofunktionelle Startersubstanzen können Alkohole, Amine, Thiole und Carbonsäuren eingesetzt werden. Als monofunktionelle Alkohole können Verwendung finden: Methanol, Ethanol, 1-

10 Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert-Butanol, 3-Buten-1-ol, 3-Butin-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, Propagylalkohol, 2-Methyl-2-propanol, 1-tert-Butoxy-2-propanol., 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 3-Octanol, 4-Octanol, Phenol, 2-Hydroxybiphenyl, 3-Hydroxybiphenyl, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin. Als monofunktionelle Amine kommen in Frage: Butylamin, tert-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Anilin, Aziridin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin. Als monofunktionelle Thiole können verwendet werden: Ethanethiol, 1-Propanethiol, 2-Propanethiol, 1-Butanethiol, 3-Methyl-1-butanthiol, 2-Buten-1-thiol, Thiophenol. Als monofunktionelle Carbonsäuren seien genannt: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Fettsäuren wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure,

20 Linolensäure, Benzoesäure, Acrylsäure.

Als H-funktionelle Startersubstanzen geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielweise zweiwertige Alkohole (wie beispielweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylen glykol, Dipropylene glykol, 1,3-

25 Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol, 1,4-Butindiol, Neopentylglykol, 1,5-Pentantandiol, Methylpentandiole (wie beispielweise 3-Methyl-1,5-pentandiol), 1,6-Hexandiol; 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane (wie beispielweise 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan), Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylene glykol, Tripropylene glykol, Polypropylene glykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole); dreiwertige Alkohole (wie beispielweise Trimethylolpropan, Glycerin, 30 Trishydroxyethylisocyanurat, Rizinusöl); vierwertige Alkohole (wie beispielsweise Pentaerythrit); Polyalkohole (wie beispielweise Sorbit, Hexit, Saccharose, Stärke, Stärkehydrolysate, Cellulose, Cellulosehydrolysate, hydroxyfunktionalisierte Fette und Öle, insbesondere Rizinusöl), sowie alle Modifizierungsprodukte dieser zuvor genannten Alkohole mit unterschiedlichen Mengen an ε-Caprolacton.

35

Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyetherpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht Mn im Bereich von 100 bis 4000

g/mol. Bevorzugt sind Polyetherpolyole, die aus sich wiederholenden Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten aufgebaut sind, bevorzugt mit einem Anteil von 35 bis 100% Propylenoxideinheiten, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 50 bis 100% Propylenoxideinheiten. Hierbei kann es sich um statistische Copolymeren, Gradienten-Copolymeren, alternierende oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid handeln. Geeignete Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Propylenoxid- und/oder Ethylenoxideinheiten sind beispielsweise die Desmophen®-, Acclaim®-, Arcol®, Baycoll®, Bayfill®, Bayflex®-, Baygal®, PET®- und Polyether-Polyole der Bayer MaterialScience AG (wie z. B. Desmophen® 3600Z, Desmophen® 1900U, Acclaim® Polyol 2200, Acclaim® Polyol 4000I, Arcol® Polyol 1004, Arcol® 10 Polyol 1010, Arcol® Polyol 1030, Arcol® Polyol 1070, Baycoll® BD 1110, Bayfill® VPPU 0789, Baygal® K55, PET® 1004, Polyether® S180). Weitere geeignete homo-Polyethylenoxide sind beispielsweise die Pluriol® E-Marken der BASF SE, geeignete homo-Polypropylenoxide sind beispielsweise die Pluriol® P-Marken der BASF SE, geeignete gemischte Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind beispielsweise die Pluronic® PE oder Pluriol® RPE-Marken der BASF SE.

15

Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyesterpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht Mn im Bereich von 200 bis 4500 g/mol. Als Polyesterpolyole werden mindestens difunktionelle Polyester eingesetzt. Bevorzugt bestehen Polyesterpolyole aus alternierenden Säure- und Alkoholeinheiten. Als Säurekomponenten werden z. B. Bernsteinsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophtalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Gemische aus den genannten Säuren und/oder Anhydriden eingesetzt. Als Alkoholkomponenten werden z. B. Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder Gemische aus den genannten Alkoholen verwendet. Werden als Alkoholkomponente zweiwertige oder mehrwertige Polyetherpolyole eingesetzt, so erhält man Polyesteretherpolyole die ebenfalls als Startersubstanzen zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole dienen können. Bevorzugt werden Polyetherpolyole mit Mn = 150 bis 2000 g/mol zur Herstellung der Polyesteretherpolyole eingesetzt.

30

Des weiteren können als H-funktionelle Startersubstanzen Polycarbonatdirole eingesetzt werden, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht Mn im Bereich von 150 bis 4500 g/mol, vorzugsweise 500 bis 2500, die beispielsweise durch Umsetzung von Phosgen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder Diphenylcarbonat und difunktionellen Alkoholen oder Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen hergestellt werden. Beispiele zu Polycarbonaten finden sich z. B. in der EP-A 1359177. Beispielsweise können als Polycarbonatdirole die Desmophen® C-Typen der Bayer MaterialScience AG verwendet werden, wie z. B. Desmophen® C 1100 oder Desmophen® C 2200.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können Polyethercarbonatpolyole als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzt werden. Insbesondere werden Polyethercarbonatpolyole, die nach dem hier beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, eingesetzt. Diese als H-funktionelle
5 Startersubstanzen eingesetzten Polyethercarbonatpolyole werden hierzu in einem separaten Reaktionsschritt zuvor hergestellt.

Die H-funktionellen Startersubstanzen weisen im Allgemeinen eine Funktionalität (d.h. Anzahl an für die Polymerisation aktiven H-Atome pro Molekül) von 1 bis 8, bevorzugt von 2 oder 3 auf. Die H-funktionellen Startersubstanzen werden entweder einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen eingesetzt.
10

Bevorzugte H-funktionelle Startersubstanzen sind Alkohole der allgemeinen Formel (II),



(II)

wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele für Alkohole gemäß Formel (II) sind Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10 Decandiol und 1,12-Dodecandiol. Weitere bevorzugte H-funktionelle Startersubstanzen sind Neopentylglykol,
20

Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Umsetzungsprodukte der Alkohole gemäß Formel (II) mit ϵ -Caprolacton, z.B. Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit ϵ -Caprolacton, Umsetzungsprodukte von Glycerin mit ϵ -Caprolacton, sowie Umsetzungsprodukte von Pentaerythrit mit ϵ -Caprolacton. Weiterhin bevorzugt werden als H-funktionelle Startersubstanzen Wasser, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Rizinusöl, Sorbit und Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich
25 wiederholenden Polyalkylenoxideinheiten, eingesetzt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den H-funktionellen Startersubstanzen um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, Neopentylglykol,
30

1,6-Hexandiol, 1,8 Octandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, di- und trifunktionelle Polyetherpolyole, wobei das Polyetherpolyol aus einer di- oder tri-H-funktionellen Startersubstanz und Propylenoxid bzw. einer di- oder tri-H-funktionellen Startersubstanz, Propylenoxid und Ethylenoxid aufgebaut ist. Die Polyetherpolyole haben bevorzugt ein Molekulargewicht Mn im Bereich von 62 bis 4500 g/mol und eine Funktionalität von 2 bis 3 und
35 insbesondere ein Molekulargewicht Mn im Bereich von 62 bis 3000 g/mol und eine Funktionalität von 2 bis 3.

Die Herstellung der Polyethercarbonatpolyole erfolgt durch katalytische Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an H-funktionelle Startersubstanzen. Unter „H-funktionell“ wird im Sinne der Erfindung die Anzahl an für die Alkoxylierung aktiven H-Atomen pro Molekül der Startersubstanz verstanden.

5

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten DMC-Katalysatoren werden vorzugsweise erhalten, indem

(i) im ersten Schritt eine wässrige Lösung eines cyanidfreien Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines oder mehrerer ungesättigten Alkohole umgesetzt werden, wobei die ungesättigten Alkohole entweder in der wässrigen Lösung des cyanidfreien Metallsalzes, der wässrigen Lösung des Metallcyanidsalzes oder in beiden wässrigen Lösungen enthalten sind,

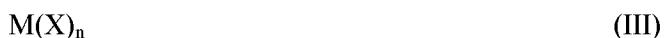
(ii) wobei im zweiten Schritt der Feststoff aus der aus (i) erhaltenen Suspension abgetrennt wird,

(iii) wobei gegebenenfalls in einem dritten Schritt der isolierte Feststoff mit einer wässrigen Lösung eines ungesättigten Alkohols gewaschen wird (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation),

(iv) wobei anschließend der erhaltene Feststoff, gegebenenfalls nach Pulversierung, getrocknet wird, und wobei im ersten Schritt oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung (zweiter Schritt) ein oder mehrere ungesättigte Alkohole, vorzugsweise im Überschuß (bezogen auf die Doppelmetallcyanidverbindung) und gegebenenfalls weitere komplexbildende Komponenten zugesetzt werden.

Beispielsweise wird zur Herstellung der DMC-Katalysatoren eine wässrige Lösung von Zinkchlorid (bevorzugt im Überschuss bezogen auf das Metallcyanidsalz) und Kaliumhexacyanocobaltat (als Metallcyanidsalz) gemischt und anschließend der ungesättigte Alkohol (vorzugsweise im Überschuss, bezogen auf Zinkhexacyanocobaltat) sowie gegebenenfalls weitere komplexbildende Komponenten zur gebildeten Suspension gegeben.

Zur Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindungen geeignete cyanidfreie Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (III),



wobei

M ausgewählt ist aus den Metallkationen Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} und, Cu^{2+} , bevorzugt ist $M Zn^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} oder Ni^{2+} ,

X sind ein oder mehrere (d.h.verschiedene) Anionen, vorzugsweise ein Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide (d.h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Alkoholat, Oxalat und Nitrat;

n ist 1, wenn X = Sulfat, Carbonat oder Oxalat ist und

5 n ist 2, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat oder Nitrat ist,

oder geeignete cyanidfreie Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (IV),



10

wobei

M ausgewählt ist aus den Metallkationen Fe^{3+} , Al^{3+} und Cr^{3+} ,

X sind ein oder mehrere (d.h.verschiedene) Anionen, vorzugsweise ein Anion ausgewählt aus der

Gruppe der Halogenide (d.h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat,

15 Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Oxalat und Nitrat;

r ist 2, wenn X = Sulfat, Carbonat oder Oxalate ist und

r ist 1, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat oder Nitrat ist,

20 oder geeignete cyanidfreie Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (V),



wobei

25 M ausgewählt ist aus den Metallkationen Mo^{4+} , V^{4+} und W^{4+}

X sind ein oder mehrere (d.h.verschiedene) Anionen, vorzugsweise ein Anion ausgewählt aus der

Gruppe der Halogenide (d.h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat,

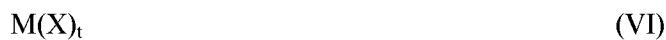
Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Oxalat und Nitrat;

s ist 2, wenn X = Sulfat, Carbonat oder Oxalat ist und

30 s ist 4, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat oder Nitrat ist,

oder geeignete cyanidfreie Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (VI),

35



wobei

M ausgewählt ist aus den Metallkationen Mo⁶⁺ und W⁶⁺

X sind ein oder mehrere (d.h. verschiedene) Anionen, vorzugsweise ein Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide (d.h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Oxalat und Nitrat;

5 t ist 3, wenn X = Sulfat, Carbonat oder Oxalat ist und

t ist 6, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat oder Nitrat ist,

Beispiele geeigneter cyanidfreier Metallsalze sind Zinkfluorid, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkjodid,

10 Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkhexafluoroacetylacetonat, Zink-2-Ethylhexanoat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Besonders bevorzugt sind Zinkchlorid, Zinkbromid und Zinkiodid, höchst bevorzugt sind Zinkchlorid und Zinkbromid. Es können auch Mischungen verschiedener cyanidfreier Metallsalze eingesetzt werden.

15

Zur Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindungen geeignete Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (VII)



20

wobei

M' ausgewählt ist aus einem oder mehreren Metallkationen der Gruppe bestehend aus Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V), bevorzugt ist M' ein oder mehrere Metallkationen der Gruppe bestehend aus Co(II), Co(III), Fe(II),

25 Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II),

Y ausgewählt ist aus einem oder mehreren Metallkationen der Gruppe bestehend aus Alkalimetall (d.h. Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) und Erdalkalimetall (d.h. Be²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺),

A ausgewählt ist aus einem oder mehreren Anionen der Gruppe bestehend aus Halogeniden (d.h.

Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat und

a, b und c sind ganzzahlige Zahlen, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, dass die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0.

35

Beispiele geeigneter Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)

5



worin M wie in Formel (III) bis (VI) und

M' wie in Formel (VII) definiert ist, und

x, x', y und z sind ganzzahlig und so gewählt, dass die Elektronenneutralität der Doppel-
10 metallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

x = 3, x' = 1, y = 6 und z = 2,

M = Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II) und

15 M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) oder Ir(III).

Beispiele geeigneter Doppelmetallhalogenidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zink-
hexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US 5 158 922 (Spalte 8, Zeilen 29 -
20 66) zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

Es ist auch möglich, dass der Doppelmetallcyanid-Katalysator zusätzlich zum ungesättigten Alkohol
einen oder mehrere weitere Komplex-Liganden enthält. Hierzu werden bei der Herstellung der DMC-

Katalysatoren eine oder mehrere weitere komplexbildende Komponente(n) aus den
25 Verbindungsklassen der Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester,
Polyalkylenglykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure,
Poly(acrylsäure-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinyl-

methylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-
20 vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-

styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymeren,
Hydroxyethylcellulose und Polyacetale, oder der Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester
mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine,

Phosphorverbindungen, α,β -ungesättigten Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw.
30 grenzflächenaktiven Verbindungen eingesetzt.

35

Bevorzugt werden bei der Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten DMC-
Katalysatoren im ersten Schritt die wässrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid), eingesetzt

im stöchiometrischen Überschuss (mindestens 50 Mol-% bezogen auf Metallcyanidsalz), also mindestens ein molares Verhältnis von cyanidfreiem Metallsalz zu Metallcyanidsalz von 2,25 zu 1,00.) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des ungesättigten Alkoholsumgesetztes, wobei der/die ungesättigte(n) Alkohol(e) entweder in der wässrigen Lösung des 5 cyanidfreien Metallsalzes, der wässrigen Lösung des Metallcyanidsalzes oder in beiden wässrigen Lösungen enthalten ist/sind, so dass sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser, überschüssiges cyanidfreies Metallsalz, und den ungesättigten Alkohol enthält. Die weitere komplexbildende Komponente (z.B. ein Polyether) kann dabei in der wässrigen Lösung des cyanidfreien Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes 10 vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wässrigen Lösungen des cyanidfreien Metallsalzes und des Metallcyanidsalzes, wobei ein oder mehrere ungesättigte Alkohole entweder in der wässrigen Lösung des cyanidfreien Metallsalzes, der wässrigen Lösung des Metallcyanidsalzes oder in beiden wässrigen Lösungen enthalten sind, und die weitere 15 komplexbildende Komponente unter starkem Rühren zu vermischen. Optional wird die im ersten Schritt gebildete Suspension anschließend mit mindestens einer der vorher genannten Komplex-Liganden (z.B. ungesättigter Alkohol oder Polyether) behandelt. Der ungesättigte Alkohol wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und weiterer komplexbildender Komponente (z.B. Polyether) eingesetzt. Ein bevorzugtes Verfahren zur Durchführung des ersten Schrittes (d.h. der 20 Herstellung der Suspension) erfolgt unter Einsatz einer Mischdüse, besonders bevorzugt unter Einsatz eines Strahldispersators wie in WO-A 01/39883 beschrieben.

Die Abtrennung gemäß Schritt (ii) erfolgt durch dem Fachmann bekannte Techniken wie beispielsweise Zentrifugieren oder Filtration.

25

In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der isolierte Feststoff anschließend in einem dritten Verfahrensschritt (iii) mit einer wässrigen Lösung des ungesättigten Alkohols gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem er- 30 findungsgemäßen Katalysator entfernt werden. Bevorzugt liegt die Menge des ungesättigten Alkohols in der wässrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung.

Optional wird im dritten Schritt der wässrigen Waschlösung ein oder mehrere weitere komplexbildende Komponenten, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die 35 Gesamtmenge der Waschlösung des Schrittes (iii), zugefügt.

Außerdem ist es vorteilhaft, den isolierten Feststoff mehr als einmal zu waschen. Vorzugsweise wird in einem ersten Waschschnitt (iii-1) mit einer wässrigen Lösung des ungesättigten Alkohols gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation), um auf diese Weise zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator zu entfernen. Besonders bevorzugt liegt die Menge des ungesättigten Alkohols in der wässrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung des ersten Waschschnitts. In den weiteren Waschschnitten (iii-2) wird entweder der erste Waschschnitt einmal oder mehrmals, vorzugsweise einmal bis dreimal wiederholt, oder vorzugsweise wird eine nicht-wässrige Lösung, wie z.B. eine Mischung oder Lösung aus ungesättigtem Alkohol und weiterer komplexbildender Komponente (bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Waschlösung des Schrittes (iii-2)), als Waschlösung eingesetzt und der Feststoff damit einmal oder mehrmals, vorzugsweise einmal bis dreimal gewaschen.

Die Trocknung gemäß Schritt (iv) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20 - 100°C und vorzugsweise bei einem Druck (absolut) von 0,1 mbar bis 1013 mbar. Vorzugsweise wird der Feststoff vor der Trocknung pulverisiert.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Isolierung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aus der Suspension durch Filtration, Filterkuchenwäsche und Trocknung wird in WO-A 01/80994 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen aus einem oder mehreren Alkylenoxiden, Kohlendioxid und einer oder mehreren H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart mindestens eines Doppelmetallcyanid-Katalysators, der als Komplex-Liganden einen ungesättigten Alkohol enthält, dadurch gekennzeichnet, dass

- (α) ggf. die H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt und gegebenenfalls Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen durch erhöhte Temperatur und/oder reduziertem Druck entfernt werden („Trocknung“), wobei der DMC-Katalysator der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der Trocknung zugesetzt wird,
- (β) zur Aktivierung
 - (β1) in einem ersten Aktivierungsschritt eine erste Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Aktivierung und Copolymerisation eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt wird,

wobei diese Zugabe der Teilmenge an Alkylenoxid gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ erfolgen kann, vorzugsweise aber unter Abwesenheit von CO₂, und wobei dann die aufgrund der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze („Hotspot“) und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird,

5

(β2) in einem zweiten Aktivierungsschritt nach der im vorangegangenen Aktivierungsschritt erreichten Temperaturspitze eine zweite Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Aktivierung und Copolymerisation eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden zu der aus dem vorangegangenen Aktivierungsschritt resultierenden Mischung zugesetzt wird, wobei diese Zugabe der Teilmenge an Alkylenoxid gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ erfolgen kann, vorzugsweise aber unter Abwesenheit von CO₂, und wobei dann die aufgrund der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze („Hotspot“) und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird,

10

(β3) gegebenenfalls in einem dritten Aktivierungsschritt bzw. weiteren Aktivierungsschritten nach der im vorangegangenen Aktivierungsschritt erreichten Temperaturspitze der Schritt (β2) null bis fünfmal, bevorzugt ein bis viermal, besonders bevorzugt genau einmal wiederholt wird, wobei diese Zugabe der Teilmenge bzw. Zugaben der Teilmengen an Alkylenoxid unter Abwesenheit von CO₂ erfolgt, und wobei dann die aufgrund der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze („Hotspot“) und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird,

20

(β4) gegebenenfalls in einem weiteren Aktivierungsschritt bzw. weiteren Aktivierungsschritten nach der im vorangegangenen Aktivierungsschritt erreichten Temperaturspitze der Schritt (β3) ein bis fünfmal, bevorzugt ein bis viermal, besonders bevorzugt genau einmal wiederholt wird, wobei diese Zugabe der Teilmenge bzw. Zugaben der Teilmengen an Alkylenoxid in Gegenwart von CO₂ erfolgt, und wobei dann die aufgrund der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze („Hotspot“) und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird,

30

(γ) ein oder mehrere Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (β) resultierenden Mischung zugesetzt werden („Copolymerisation“). Die für die Copolymerisation eingesetzten Alkylenoxide können gleich oder verschieden sein von den bei der Aktivierung eingesetzten Alkylenoxiden.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die bei der Aktivierung in den Schritten β1 bis β4 jeweils eingesetzte Teilmenge von einem oder mehreren Alkylenoxiden 2,0 bis 15,0 Gew.-%,

bevorzugt 2,5 bis 14,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,0 bis 13,0 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Aktivierung und Copolymerisation eingesetzten Menge an Alkylenoxiden).

Zu Schritt (α):

- 5 Zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden (Epoxiden) und Kohlendioxid an H-funktionelle Startersubstanzen (Starter) in Gegenwart der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren wird die H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt und gegebenenfalls Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen entfernt. Dies erfolgt beispielsweise durch Strippen mittels
10 Stickstoff (ggf. unter vermindertem Druck) oder durch Destillation unter Vakuum bei Temperaturen von 50 bis 200°C, bevorzugt 80 bis 160°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 140°C. Diese Vorbehandlung der Startersubstanz oder des Gemisches der Startersubstanzen wird im Folgenden vereinfacht als Trocknung bezeichnet.
- 15 Dabei kann der DMC-Katalysator bereits in der H-funktionelle Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt sein, es ist jedoch auch möglich, den dann getrockneten DMC-Katalysator erst nach der Trocknung der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch der H-funktionellen Startersubstanzen zuzusetzen. Der DMC-Katalysator kann in fester Form oder als Suspension in einer H-funktionellen Startersubstanz zugegeben werden. Wird der
20 Katalysator als Suspension zugegeben, wird diese bevorzugt vor der Trocknung der H-funktionellen Startersubstanz(en) zugefügt.

Zu Schritt (β):

- Die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide und gegebenenfalls des Kohlendioxids erfolgt nach
25 der Trocknung einer Startersubstanz oder der Mischung mehrerer Startersubstanzen und der Zugabe des DMC-Katalysators, der vor oder nach der Trocknung der Startersubstanz als Feststoff oder in Form einer Suspension zugegeben wird. Wird der DMC-Katalysator nach der Trocknung der Startersubstanz zugegeben, so sollte dieser DMC-Katalysator vorzugsweise getrocknet sein, beispielsweise in einem analogen Verfahren wie die Trocknung der Startersubstanz. Die Dosierung
30 eines oder mehrerer Alkylenoxide und des Kohlendioxids kann prinzipiell in unterschiedlicher Weise erfolgen. Der Start der Dosierung kann aus dem Vakuum heraus oder bei einem zuvor gewählten Vordruck erfolgen. Der Vordruck wird bevorzugt durch Einleiten eines Inertgases wie beispielsweise Stickstoff eingestellt, wobei der Druck (absolut) zwischen 10 mbar bis 10 bar, vorzugsweise 100 mbar bis 8 bar und bevorzugt 500 mbar bis 6 bar eingestellt wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das aus Schritt (α) resultierende Gemisch aus einer oder mehreren Startersubstanzen und dem DMC-Katalysator bei einer Temperatur von 100°C bis 130°C mindestens einmal, vorzugsweise dreimal mit 1,5 bar bis 10 bar (absolut), besonders bevorzugt 3 bar bis 6 bar

(absolut) eines Inertgases (Stickstoff oder ein Edelgas wie beispielsweise Argon) beaufschlagt und jeweils unmittelbar anschließend bis innerhalb von 15 min wird der Überdruck auf 1 bar (absolut) reduziert. Alternativ wird in einer ebenfalls besonders bevorzugten Ausführungsform in das aus Schritt (α) resultierende Gemisch aus einer oder mehrerer Startersubstanzen und dem DMC-
5 Katalysator bei einer Temperatur von 40°C bis 130°C Inertgas (Stickstoff oder ein Edelgas wie beispielsweise Argon) eingeleitet und gleichzeitig ein reduzierter Druck (absolut) von 10 mbar bis 800 mbar, besonders bevorzugt von 50 mbar bis 200 mbar angelegt.

Zu Schritt (γ):

- 10 Die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide und des Kohlendioxids kann simultan oder sequentiell erfolgen, wobei die gesamte Kohlendioxidmenge auf einmal oder dosiert über die Reaktionszeit zugegeben werden kann. Vorzugsweise erfolgt eine Dosierung des Kohlendioxids. Die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide erfolgt simultan oder sequentiell zur Kohlendioxid Dosierung. Werden mehrere Alkylenoxide zur Synthese der Polyethercarbonatpolyole eingesetzt, so
15 kann deren Dosierung simultan oder sequentiell über jeweils separate Dosierungen erfolgen oder über eine oder mehrere Dosierungen, wobei mindestens zwei Alkylenoxide als Gemisch dosiert werden. Über die Art der Dosierung der Alkylenoxide und des Kohlendioxids ist es möglich, statistische, alternierende, blockartige oder gradientenartige Polyethercarbonatpolyole zu synthetisieren.
- 20 Vorzugsweise wird ein Überschuss an Kohlendioxid bezogen auf die berechnete Menge an eingebautem Kohlendioxid im Polyethercarbonatpolyol eingesetzt, da bedingt durch die Reaktionsträigkeit von Kohlendioxid ein Überschuss von Kohlendioxid von Vorteil ist. Die Menge an Kohlendioxid kann über den Gesamtdruck bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen festgelegt werden. Als Gesamtdruck (absolut) hat sich der Bereich von 0,01 bis 120 bar, bevorzugt 0,1 bis 110
25 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 100 bar für die Copolymerisation zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole als vorteilhaft erwiesen. Für das erfindungsgemäße Verfahren hat sich weiterhin gezeigt, dass die Copolymerisation zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole vorteilhafterweise bei 50 bis 150°C, bevorzugt bei 60 bis 145°C, besonders bevorzugt bei 70 bis 140°C und ganz besonders bevorzugt bei 110 bis 120°C durchgeführt wird. Werden Temperaturen
30 unterhalb von 50°C eingestellt, kommt die Reaktion zum Erliegen. Bei Temperaturen oberhalb von 150°C steigt die Menge an unerwünschten Nebenprodukten stark an. Weiterhin ist zu beachten, dass das CO₂ bei der Wahl von Druck und Temperatur vom gasförmigen Zustand möglichst in den flüssigen und/oder überkritischen flüssigen Zustand übergeht. CO₂ kann jedoch auch als Feststoff in den Reaktor gegeben werden und dann unter den gewählten Reaktionsbedingungen in den flüssigen
35 und/oder überkritischen flüssigen Zustand übergehen.

Besonders bevorzugte Reaktoren sind: Rohrreaktor, Rührkessel, Schlaufenreaktor. Polyetherpolycarbonatpolyole können in einem Rührkessel hergestellt werden, wobei der Rührkessel je nach Ausführungsform und Betriebsweise über den Reaktormantel, innenliegende und/oder in einem Umpumpkreislauf befindliche Kühlflächen gekühlt wird. Aus Sicherheitsgründen sollte der 5 Gehalt an freiem Epoxid 15 Gew.-% im Reaktionsgemisch des Rührkessels nicht übersteigen (siehe beispielsweise WO-A 2004/081082; Seite 3; Zeile 14). Sowohl in der semi-batch Anwendung, wo das Produkt erst nach Ende der Reaktion entnommen wird, als auch in der kontinuierlichen Anwendung, wo das Produkt kontinuierlich entnommen wird, ist daher besonders auf die Dosiergeschwindigkeit 10 des Epoxids zu achten. Sie ist so einzustellen, dass trotz der inhibierenden Wirkung des Kohlendioxids das Epoxid genügend schnell abreagiert. Es ist möglich, das Kohlendioxid kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzuführen. Dies hängt davon ab, ob das Epoxid schnell genug verbraucht wird und ob das Produkt gegebenenfalls CO₂-freie Polyether-Blöcke enthalten soll. Die Menge des Kohlendioxids (angegeben als Druck) kann bei der Zugabe des Epoxids ebenso variieren. Es ist möglich, während der Zugabe des Epoxids den CO₂-Druck allmählich zu steigern oder zu senken oder 15 gleich zu lassen.

Eine weitere mögliche Ausführungsform im Rührkessel für die Copolymerisation (Schritt γ) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere H-funktionellen Starterverbindungen während der Reaktion kontinuierlich in den Reaktor zudosiert werden. Die Menge der H-funktionellen 20 Starterverbindungen, die während der Reaktion kontinuierlich in den Reaktor zudosiert werden, beträgt bevorzugt mindestens 20 mol% Äquivalente, besonders bevorzugt 70 bis 95 mol% Äquivalente (jeweils bezogen auf die gesamte Menge an H-funktionellen Starterverbindungen).

Die nach diesem Verfahren aktivierte Katalysator-Starter-Mischung kann im Rührkessel, aber auch in 25 einem anderen Reaktionsbehältnis (Rohrreaktor oder Schlaufenreaktor) mit Epoxid und Kohlendioxid (weiter) copolymerisiert werden.

Beim Rohrreaktor werden DMC-Katalysator, der gegebenenfalls zuvor aktiviert wurde, und H-funktionelle Starterverbindung sowie Epoxid und Kohlendioxid kontinuierlich durch ein Rohr 30 gepumpt. Die molaren Verhältnisse der Reaktionspartner variieren je nach gewünschtem Polymer. In einer bevorzugten Ausführungsform wird hierbei Kohlendioxid in seiner überkritischen Form, also quasi flüssig, zudosiert, um eine bessere Mischbarkeit der Komponenten zu ermöglichen. Vorteilhafterweise werden Mischelemente zur besseren Durchmischung der Reaktionspartner eingebaut, wie sie zum Beispiel von der Firma Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH vertrieben werden, 35 oder Mischer-Wärmetauscherelemente, die gleichzeitig die Durchmischung und Wärmeabfuhr verbessern.

Selbst Schlaufenreaktoren können zur Herstellung von Polyetherpolycarbonatpolyolen verwendet werden. Hierunter fallen im Allgemeinen Reaktoren mit Stoffrückführung, wie beispielsweise ein Strahlschlaufenreaktor, der auch kontinuierlich betrieben werden kann, oder eine Schlaufe von Rohrreaktoren. Der Einsatz eines Schlaufenreaktors ist insbesondere deshalb von Vorteil, weil hier eine Rückvermischung realisiert werden kann, so dass die Epoxid-Konzentration gering sein sollte.

5 Um vollständigen Umsatz zu realisieren, ist häufig ein Rohr („Verweilrohr“) nachgeschaltet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethercarbonatpolyole weisen einen geringen Gehalt an Nebenprodukten auf und können problemlos verarbeitet werden, insbesondere durch Umsetzung mit Di- und/oder Polyisocyanaten zu Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen. Für Polyurethananwendungen werden vorzugsweise Polyethercarbonatpolyole eingesetzt, die auf einer H-funktionellen Startsubstanz basieren, welche eine Funktionalität von mindestens 2 besitzt. Des Weiteren können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethercarbonatpolyole in Anwendungen wie Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, Bohrflüssigkeiten, Kraftstoffadditiven, ionischen und nicht-ionischen Tensiden, Schmiermitteln, Prozesschemikalien für die Papier- oder Textilherstellung oder kosmetischen Formulierungen verwendet werden. Dem Fachmann ist bekannt, dass abhängig vom jeweiligen Anwendungsgebiet die zu verwendenden Polyethercarbonatpolyole gewisse Stoffeigenschaften wie beispielsweise Molekulargewicht, Viskosität, Polydispersität, Funktionalität und/oder Hydroxylzahl erfüllen müssen.

Beispiele

Das Gewichts- und Zahlenmittel des Molekulargewichts der entstandenen Polymere wurde mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Es wurde vorgegangen nach DIN 55672-1:

- 5 "Gelpermeationschromatographie, Teil 1 - Tetrahydrofuran als Elutionsmittel". Dabei wurden Polystyrolproben bekannter Molmasse zur Kalibrierung verwendet.

Die OH-Zahl (Hydroxylzahl) wurde in Anlehnung an DIN 53240-2 bestimmt, wobei jedoch Pyridin anstelle von THF/Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet wurde. Es wurde mit 0,5 molarer 10 ethanolischer KOH titriert (Endpunktserkennung mittels Potentiometrie). Als Prüfsubstanz fungierte Rizinusöl mit durch Zertifikat festgelegter OH-Zahl. Die Angabe der Einheit in „mg/g“ bezieht sich auf mg[KOH]/g[Polyethercarbonatpolyol].

Der Anteil an eingebautem CO₂, im resultierenden Polyethercarbonatpolyol sowie das Verhältnis von 15 Propylencarbonat zu Polyethercarbonatpolyol wurden mittels ¹H-NMR (Firma Bruker, DPX 400, 400 MHz; Pulsprogramm zg30, Wartezeit d1: 10s, 64 Scans) bestimmt. Die Probe wurde jeweils in deuteriertem Chloroform gelöst. Die relevanten Resonanzen im ¹H-NMR (bezogen auf TMS = 0 ppm) sind wie folgt:

cyclisches Carbonat (welches als Nebenprodukt gebildet wurde) Resonanz bei 4,5 ppm, Carbonat, 20 resultierend aus im Polyethercarbonatpolyol eingebautem Kohlendioxid (Resonanzen bei 5,1 bis 4,8 ppm), nicht abreagiertes PO mit Resonanz bei 2,4 ppm, Polyetherpolyol (d.h. ohne eingebautes Kohlendioxid) mit Resonanzen bei 1,2 bis 1,0 ppm, das als H-funktionelle Starterverbindung eingebaute 1,8 Octandiol mit einer Resonanz bei 1,6 bis 1,52 ppm.

25 Der Molenanteil des im Polymer eingebauten Carbonats in der Reaktionsmischung wird nach Formel (IX) wie folgt berechnet, wobei folgende Abkürzungen verwendet werden:

F(4,5) = Fläche der Resonanz bei 4,5 ppm für cyclisches Carbonat (entspricht einem H Atom)

F(5,1-4,8) = Fläche der Resonanz bei 5,1-4,8 ppm für Polyethercarbonatpolyol und einem H-Atom für cyclisches Carbonat.

30 F(2,4) = Fläche der Resonanz bei 2,4 ppm für freies, nicht abreagiertes PO

F(1,2-1,0) = Fläche der Resonanz bei 1,2-1,0 ppm für Polyetherpolyol

F(1,6-1,52) = Fläche der Resonanz bei 1,6 bis 1,52 ppm für 1,8 Octandiol (H-funktionelle Starterverbindung)

35 Unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten wurde gemäß der folgenden Formel (IX) für das polymer gebundene Carbonat („lineares Carbonat“ LC) in der Reaktionsmischung in mol% umgerechnet:

$$LC = \frac{F(5,1-4,8) - F(4,5)}{F(5,1-4,8) + F(2,4) + 0,33 * F(1,2-1,0) + 0,25 * F(1,6-1,52)} * 100 \quad (\text{IX})$$

Der Gewichtsanteil (in Gew.-%) polymer-gebundenen Carbonats (LC') in der Reaktionsmischung

5 wurde nach Formel (X) berechnet,

$$LC' = \frac{[F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (\text{X})$$

wobei sich der Wert für N („Nenner“ N) nach Formel (XI) berechnet:

10

$$N = [F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102 + F(4,5) * 102 + F(2,4) * 58 + 0,33 * F(1,2-1,0) * 58 + 0,25 * F(1,6-1,52) * 146 \quad (\text{XI})$$

Der Faktor 102 resultiert aus der Summe der Molmassen von CO₂ (Molmasse 44 g/mol) und der von

15 Propylenoxid (Molmasse 58 g/mol), der Faktor 58 resultiert aus der Molmasse von Propylenoxid und der Faktor 146 resultiert aus der Molmasse der eingesetzten H-funktionellen Starterverbindung (Starter) 1,8-Octandiol.

Der Gewichtsanteil (in Gew.-%) an cyclischem Carbonat (CC') in der Reaktionsmischung wurde nach

20 Formel (XII) berechnet,

$$CC' = \frac{F(4,5) * 102}{N} * 100\% \quad (\text{XII})$$

wobei sich der Wert für N nach Formel (XI) berechnet.

25 Um aus den Werten der Zusammensetzung der Reaktionsmischung die Zusammensetzung bezogen auf den Polymer-Anteil (bestehend aus Polyetherpolyol, welches aus Starter und Propylenoxid während der unter CO₂-freien Bedingungen stattfindenden Aktivierungsschritte aufgebaut wurde, und Polyethercarbonatpolyol, aufgebaut aus Starter, Propylenoxid und Kohlendioxid während der in Gegenwart von CO₂ stattfindenden Aktivierungsschritten und während der Copolymerisation) zu berechnen, wurden die Nicht-Polymer-Bestandteile der Reaktionsmischung (d.h. cyclisches Propylencarbonat sowie ggf. vorhandenes, nicht umgesetztes Propylenoxid) rechnerisch eliminiert. Der Gewichtsanteil der Carbonat-Wiederholungseinheiten im Polyethercarbonatpolyol wurde in einen Gewichtsanteil Kohlendioxid mittels des Faktors F=44/(44+58) umgerechnet. Die Angabe des CO₂-Gehalts im Polyethercarbonatpolyol („eingebautes CO₂“; siehe nachfolgende Beispiele und Tabelle 1)

ist normiert auf den Anteil des Polyethercarbonatpolyol-Moleküls, das bei der Copolymerisation und ggf. den Aktivierungsschritten in Gegenwart von CO₂ gebildet wurde (d.h. der Anteil des Polyethercarbonatpolyol-Moleküls, der aus dem Starter (1,8-Octandiol) sowie aus der Reaktion des Starters mit Epoxid resultiert, das unter CO₂-freien Bedingungen zugegeben wurde, wurde hierbei 5 nicht berücksichtigt).

Beispiele 1 bis 6: Die Katalysatoren wurden wie folgt hergestellt:

Beispiel 1 (Vergleich): Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Katalysators auf Basis von 10 tert.-Butanol

Der Katalysator wurde mit einer Apparatur gemäß Fig. 4 aus WO-A 01/39883 hergestellt In einem Schlaufenreaktor, der einen Strahldispersator gemäß Fig. 2 aus WO-A 01/39883 mit einer Bohrung (Durchmesser 0,7 mm) enthält, wurde eine Lösung aus 258 g Zinkchlorid in 937 g destilliertem Wasser, 135 g tert.-Butanol bei 50°C zirkuliert. Hierzu wurde eine Lösung aus 26 g 15 Kaliumhexacyanocobaltat (0,078 mol) in 332 g destilliertem Wasser zudosiert. Der Druckverlust im Strahldispersator betrug während der Dosierung und der anschließenden Zirkulationsperiode 2,5 bar. Anschließend wurde die gebildete Dispersion 60 min bei 50°C und einem Druckverlust im Strahldispersator von 2,5 bar zirkuliert. Danach wurde eine Mischung aus 5,7 g tert.-Butanol, 159 g destilliertem Wasser und 27,6 g Polypropylenglykol 1000 zudosiert und die Dispersion dann 80 min 20 bei 50°C und einem Druckverlust im Strahldispersator von 2,5 bar zirkuliert.

230 g der erhaltenen Dispersion wurden in einer Drucknutsche mit 20 cm³ Filterfläche filtriert und anschließend mit einer Mischung aus 82 g tert.-Butanol, 42,3 g destilliertem Wasser und 1,7 g Polypropylenglykol 1000 gewaschen. Der gewaschene Filterkuchen wurde mechanisch zwischen zwei Streifen Filterpapier abgepresst und abschließend für 2 h bei 60°C im Hochvakuum bei ca. 0,05 bar 25 (absolut) getrocknet.

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators auf Basis von 2-Methyl-3-but-en-2-ol

Der Katalysator wurde mit einer Apparatur gemäß Fig. 4 aus WO-A 01/39883 hergestellt.

30 In einem Schlaufenreaktor, der einen Strahldispersator gemäß Fig. 2 aus WO-A 01/39883 mit einer Bohrung (Durchmesser 0,7 mm) enthält, wurde eine Lösung aus 258 g Zinkchlorid in 937 g destilliertem Wasser und 135 g 2-Methyl-3-but-en-2-ol bei 50°C zirkuliert. Hierzu wurde eine Lösung aus 26 g Kaliumhexacyanocobaltat (0,078 mol) in 332 g destilliertem Wasser zudosiert. Der Druckverlust im Strahldispersator betrug dabei 2,5 bar. Anschließend wurde die gebildete Dispersion 60 min bei 50°C und einem Druckverlust im Strahldispersator von 2,5 bar zirkuliert. Danach wurde 35 eine Mischung aus 5,7 g 2-Methyl-3-but-en-2-ol, 159 g destilliertem Wasser und 27,6 g

Polypropylenglykol 1000 zudosiert und die Dispersion dann 80 min bei 50°C und einem Druckverlust im Strahldispersator von 2,5 bar zirkuliert.

230 g der erhaltenen Dispersion wurden in einer Drucknutsche mit 20 cm³ Filterfläche filtriert und anschließend mit einer Mischung aus 82 g 2-Methyl-3-buten-2-ol, 42,3 g destilliertem Wasser und 1,7 g Polypropylenglykol 1000 gewaschen. Der gewaschene Filterkuchen wurde mechanisch zwischen 2 Streifen Filterpapier abgepresst und abschließend für 2 h bei 60°C im Hochvakuum bei ca. 0,05 bar (absolut) getrocknet.

Beispiel 3: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators auf Basis von 2-Methyl-3-buten-2-

10 **ol**

Der Katalysator wurde mit einer Apparatur gemäß Fig. 4 aus WO-A 01/39883 hergestellt.

In einem Schlaufenreaktor, der einen Strahldispersator gemäß Fig. 2 aus WO-A 01/39883 mit einer Bohrung (Durchmesser 0,7 mm) enthält, wurde eine Lösung aus 258 g Zinkchlorid in 937 g destilliertem Wasser und 135 g 2-Methyl-3-buten-2-ol bei 50°C zirkuliert. Hierzu wurde eine Lösung aus 26 g Kaliumhexacyanocobaltat (0,078 mol) in 332 g destilliertem Wasser zudosiert. Der Druckverlust im Strahldispersator betrug dabei 2,5 bar. Anschließend wurde die gebildete Dispersion 60 min bei 50°C und einem Druckverlust im Strahldispersator von 2,5 bar zirkuliert. Danach wurde eine Mischung aus 5,7 g 2-Methyl-3-buten-2-ol, 159 g destilliertem Wasser und 27,6 g Polypropylenglykol 1000 zudosiert und die Dispersion dann 80 min bei 50°C und einem Druckverlust im Strahldispersator von 2,5 bar zirkuliert.

230 g der erhaltenen Dispersion wurden in einer Drucknutsche mit 20 cm³ Filterfläche filtriert und anschließend mit einer Mischung aus 82 g 2-Methyl-3-buten-2-ol, 42,3 g destilliertem Wasser und 1,7 g Polypropylenglykol 1000 gewaschen. Der gewaschene Filterkuchen wurde mechanisch zwischen 2 Streifen Filterpapier abgepresst und abschließend für 2 h bei 60°C im Hochvakuum bei ca. 0,05 bar (absolut) getrocknet.

Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators auf Basis von 3-Methyl-1-pentin-3-ol

Der Katalysator wurde mit einer Apparatur gemäß Fig. 4 aus WO-A 01/39883 hergestellt.

30 In einem Schlaufenreaktor, der einen Strahldispersator gemäß Fig. 2 aus WO-A 01/39883 mit einer Bohrung (Durchmesser 0,7 mm) enthält, wurde eine Lösung aus 258 g Zinkchlorid in 937 g destilliertem Wasser und 135 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol bei 50°C zirkuliert. Hierzu wurde eine Lösung aus 26 g Kaliumhexacyanocobaltat (0,078 mol) in 332 g destilliertem Wasser zudosiert. Der Druckverlust im Strahldispersator betrug dabei 2,5 bar. Anschließend wurde die gebildete Dispersion 60 min bei 50°C und einem Druckverlust im Strahldispersator von 2,5 bar zirkuliert. Danach wurde eine Mischung aus 5,7 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 159 g destilliertem Wasser und 27,6 g

Polypropylenglykol 1000 zudosiert und die Dispersion dann 80 min bei 50°C und einem Druckverlust im Strahldispersator von 2,5 bar zirkuliert.

230 g der erhaltenen Dispersion wurden in einer Drucknutsche mit 20 cm³ Filterfläche filtriert und anschließend mit einer Mischung aus 82 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 42,3 g destilliertem Wasser und 1,7 g Polypropylenglykol 1000 gewaschen. Der gewaschene Filterkuchen wurde mechanisch zwischen 2 Streifen Filterpapier abgepresst und abschließend für 2 h bei 60°C im Hochvakuum bei ca. 0,05 bar (absolut) getrocknet.

Beispiel 5: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators auf Basis von 3-Methyl-1-pentin-3-ol und Zinkjodid

Zu einer Lösung aus 46,9 g Zinkjodid in 73,5 g destilliertem Wasser und 10,5 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol wurde unter starkem Rühren (10000 U/min) eine Lösung aus 2 g (6 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 25 ml destilliertem Wasser gegeben und anschließend weitere 10 min stark gerührt (24000 U/min). Danach wurde eine Mischung aus 0,4 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol und 2,1 g Polypropylenglykol 1000 in 12,3 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 3 min stark gerührt (10000 U/min). Der Feststoff wurde durch eine Filtration über einen Büchnertrichter isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 27,3 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 14,2 g destilliertem Wasser und 0,6 g Polypropylenglykol 1000 gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wurde noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 39 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol und 0,3 g Polypropylenglykol 1000 gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wurde der Katalysator für 2 h bei 100°C im Hochvakuum bei ca. 0,05 bar (absolut) getrocknet.

Beispiel 6 Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators auf Basis von 3-Methyl-1-pentin-3-ol und Zinkbromid

Zu einer Lösung aus 33,1 g Zinkbromid in 73,5 g destilliertem Wasser und 10,5 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol wurde unter starkem Rühren (10000 U/min) eine Lösung aus 2 g (6 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 25 ml destilliertem Wasser gegeben und anschließend weitere 10 min stark gerührt (24000 U/min). Danach wurde eine Mischung aus 0,4 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol und 2,1 g Polypropylenglykol 1000 in 12,3 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 3 min stark gerührt (10000 U/min). Der Feststoff wurde durch eine Filtration über einen Büchnertrichter isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 27,3 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 14,2 g destilliertem Wasser und 0,6 g Polypropylenglykol 1000 gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wurde noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 39 g 3-Methyl-1-pentin-3-ol und 0,3 g Polypropylenglykol 1000 gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wurde der Katalysator für 2 h bei 100°C im Hochvakuum bei ca. 0,05 bar (absolut) getrocknet.

Beispiele 7 bis 12: Die Katalysatoren wurden in der Herstellung von Polyethercarbonat-polyolen wie folgt getestet:

In einen 1 Liter Druckreaktor mit Gasdosierungseinrichtung wurden 141 mg getrockneter DMC-Katalysator gemäß einem der Beispiele 1 bis 6 (siehe nachfolgende Tabelle 1) sowie getrocknetes 51 g 5 1,8-Octandiol (H-funktionelle Starterverbindung) vorgelegt. Der Reaktor wurde auf 130 °C aufgeheizt und durch wiederholtes Beaufschlagen von Stickstoff auf ca. 5 bar und nachfolgendes Entspannen auf ca. 1 bar inertisiert. Dieser Vorgang wurde 3-mal durchgeführt. In den Reaktor wurden bei 130 °C und Abwesenheit von CO₂ 25 g Propylenoxid (PO) schnell eindosiert. Die Aktivierung des Katalysators machte sich durch eine Temperaturspitze („Hotspot“) und durch Druckabfall auf den Ausgangsdruck 10 (ca. 1 bar) bemerkbar. Nach dem ersten Druckabfall wurden 20 g PO und dann 19 g PO schnell eindosiert, wodurch es wiederum jeweils zu einer Temperaturspitze und zu einem Druckabfall kam. Nachdem der Reaktor mit 50 bar CO₂ beaufschlagt worden war, wurden 50 g PO schnell eindosiert, wodurch es nach einer Wartezeit [Zeit 1] zu einer Temperaturspitze kam. Gleichzeitig dazu fing der Druck an Kohlendioxid CO₂ zu fallen an. Der Druck wurde so geregelt, dass bei Absinken unter den 15 Sollwert neues CO₂ zugegeben wurde. Erst danach wurde das restliche Propylenoxid (435 g) kontinuierlich mit ca. 1,8 g/min in den Reaktor gepumpt, während nach 10 Minuten in Schritten von 5°C pro fünf Minuten die Temperatur auf 105 °C gesenkt wurde. Nach beendeter PO-Zugabe wurde noch solange bei 105 °C und dem oben angegebenen Druck weitergerührt (1500 U/min), bis kein Verbrauch an CO₂ mehr beobachtet wurde.

Tabelle 1: Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen

Bei-spiel	Kataly-sator aus Bei-spiel	Alkohol	Zink-salz	Zeit 1 [min]	Einge-bautes CO ₂ [Gew.-%] ⁽¹⁾	Selekti-vität cyclisches / lineares Carbonat	OH-Zahl [mg KOH /g]	Poly-dis-persi-tät
7 (Vgl)	1 (Vgl)	tert.-Butanol	ZnCl ₂	84	19,1	0,14	57,6 (2)	1,55
8	2	2-Methyl-3-butin-2-ol	ZnCl ₂	15	23,5	0,20	65,2	1,73
9	3	2-Methyl-3-butin-2-ol	ZnCl ₂	15	22,1	0,11	56,9 (2)	1,67
10	4	3-Methyl-1-pentin-3-ol	ZnCl ₂	24	28,0	0,28	82,5	2,03
11	5	3-Methyl-1-pentin-3-ol	ZnI ₂	20	22,3	0,32	82,1	1,79
12	6	3-Methyl-1-pentin-3-ol	ZnBr ₂	12	22,4	0,35	82,5	1,67

Vgl = Vergleichsbeispiel

(1) CO₂-Gehalt im sich bei Anwesenheit von CO₂ gebildeten Teils des Polymers (d.h. der Anteil an5 Starter und Polyether, der sich unter CO₂-freien Bedingungen bei der Aktivierung bildet, sind herausgerechnet).

(2) OH-Zahl der Reaktionsmischung, wobei gebildetes Propylencarbonat vorher nicht abgetrennt wurde.

10 Es wird aus den Ergebnissen der Tabelle 1 deutlich, dass der Ersatz von tert.-Butanol (Vergleichsbeispiel 7) durch die ungesättigten Alkohole zu einem höheren Einbau von Kohlendioxid in das Polymer führt (Beispiele 8 bis 12). Beispiele 10 bis 12 zeigen anhand eines DMC- Katalysators mit 3-Methyl-1-pentin-3-ol als Liganden, dass das Halogenid des cyanidfreien Zinksalzes Einfluss nimmt auf den Einbau von Kohlendioxid und die zur Aktivierung des Katalysators unter Kohlendioxid benötigte Zeit: Bei einem gegenüber tert-Butanol als Liganden signifikant erhöhten Anteil an eingebauten CO₂ wird die zur Aktivierung des Katalysators unter Kohlendioxid benötigte Zeit verkürzt, wobei das beste Ergebnis mit Zinkbromid erzielt wurde (Beispiel 12). Der höchste Gehalt an eingebautem CO₂ von 24 Gew.-% wurde erzielt mit 3-Methyl-1-pentin-3-ol und Zinkchlorid als Zinksalz (Beispiel 10). Auch verringern die ungesättigten Alkohol-Liganden vorteilhafterweise die 15 Wartezeit bis zur Temperaturspitze während der Aktivierung unter Kohlendioxid (Zeit 1).

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen aus einem oder mehreren Alkylenoxiden, Kohlendioxid in Gegenwart mindestens eines Doppelmetallcyanid-Katalysators, wobei der Doppelmetallcyanid-Katalysator einen ungesättigten Alkohol als Komplex-Ligand enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung eines oder mehrerer Alkylenoxide, Kohlendioxid und einer oder mehrerer H-funktioneller Startersubstanzen in Gegenwart mindestens eines Doppelmetallcyanid-Katalysators, wobei der Doppelmetallcyanid-Katalysator einen ungesättigten Alkohol als Komplex-Ligand enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Doppelmetallcyanid-Katalysator einen ungesättigten Alkohol der Formel $(R^1)(R^2)(R^3)C(OH)$ enthält, wobei R^1 eine Kohlenwasserstoffgruppe aus 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist mit mindestens einer $C=C$ und/oder mindestens einer $C\equiv C$ -Gruppe sowie R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 bis C_{20} – Akyl, C_3 bis C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl oder eine Kohlenwasserstoffgruppe aus 2 bis 20 Kohlenstoffatomen mit mindestens einer $C=C$ und/oder mindestens einer $C\equiv C$ -Gruppe sind.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Doppelmetallcyanid-Katalysator als ungesättigten Alkohol 3-Buten-1-ol, 3-Butin-1-ol, 2-Propen-1-ol, 2-Propin-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-butan-2-ol, 3-Buten-1-ol, 3-Butin-1-ol, 3-Methyl-1-penten-3-ol und 3-Methyl-1-penten-3-ol oder deren Derivate, wobei ein oder mehrere der Wasserstoffatome in den ungesättigten Alkoholen gegen Halogenatome ersetzt ist, enthält.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Doppelmetallcyanid-Katalysator als ungesättigten Alkohol 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-butan-2-ol und 3-Methyl-1-penten-3-ol enthält.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Doppelmetallcyanid-Katalysator als ungesättigten Alkohol 3-Methyl-1-penten-3-ol enthält.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der DMC-Katalysator hergestellt wird, indem (i) im ersten Schritt eine wässrige Lösung eines cyanidfreien Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines oder mehrerer organischen Komplexliganden umsetzt, wobei ein oder mehrere ungesättigte Alkohole entweder in der

wässrigen Lösung des cyanidfreien Metallsalzes, der wässrigen Lösung des Metallcyanidsalzes oder in beiden wässrigen Lösungen enthalten ist,

- (ii) wobei im zweiten Schritt der Feststoff aus der aus (i) erhaltenen Suspension abgetrennt wird,
- 5 (iii) wobei in einem dritten Schritt der isolierte Feststoff mit einer wässrigen Lösung eines organischen Komplexliganden in Abwesenheit oder Gegenwart von mindestens einem ungesättigten Alkohol gewaschen wird,
- (iv) wobei anschließend der erhaltene Feststoff getrocknet wird,
und wobei im ersten Schritt oder unmittelbar nach der Ausfällung der
10 Doppelmetallcyanidverbindung (zweiter Schritt) ein oder mehrere organische Komplex-
liganden zugesetzt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei im ersten Schritt oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung (zweiter Schritt) ein oder mehrere organische Komplex-
15 liganden und ein oder mehrere ungesättigte Alkohole zugesetzt werden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das eingesetzte cyanidfreie Metallsalz zur Bildung der DMC-Verbindung ausgewählt ist aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkjodid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat,
20 Eisen(II)sulfat, Eisen(II)bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat.

10. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das eingesetzte cyanidfreie Metallsalz zur Bildung der DMC-Verbindung Zinkchlorid, Zinkbromid oder eine Mischung aus Zinkchlorid und
25 Zinkbromid ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das eingesetzte Metallcyanidsalz ausgewählt ist aus mindestens einem der Gruppe bestehend aus Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und
30 Lithiumhexacyanocobaltat(III).

12. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
(a) die H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt und gegebenenfalls Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen entfernt werden („Trocknung“), wobei der DMC-Katalysator, die H-funktionellen Startersubstanz oder das Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der Trocknung zugesetzt wird,
35

(β) Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt werden („Copolymerisation“).

13. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

5

(α) die H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt und Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen durch erhöhte Temperatur und/oder reduziertem Druck entfernt werden („Trocknung“), wobei der DMC-Katalysator der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der Trocknung zugesetzt wird,

10

(β) zur Aktivierung

15

(β1) in einem ersten Aktivierungsschritt eine erste Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Aktivierung und Copolymerisation eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt wird, wobei diese Zugabe der Teilmenge an Alkylenoxid gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ erfolgen kann, vorzugsweise aber unter Abwesenheit von CO₂, und wobei dann die aufgrund der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze („Hotspot“) und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird,

20

(β2) in einem zweiten Aktivierungsschritt nach der im vorangegangenen Aktivierungsschritt erreichten Temperaturspitze eine zweite Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Aktivierung und Copolymerisation eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden zu der aus dem vorangegangenen Aktivierungsschritt resultierenden Mischung zugesetzt wird, wobei diese Zugabe der Teilmenge an Alkylenoxid gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ erfolgen kann, vorzugsweise aber unter Abwesenheit von CO₂, und wobei dann die aufgrund der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze („Hotspot“) und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird,

25

(γ) ein oder mehrere Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (β) resultierenden Mischung zugesetzt werden („Copolymerisation“).

30

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet dass der DMC-Katalysatoren keine Hexanitrometallat-Einheiten [M²(NO₂)₆]³⁻ (M² trivalentes Übergangsmetallion) enthält.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/065364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G65/00 C08G65/26
 ADD.

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)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/149232 A1 (HINZ WERNER [US] ET AL) 7 August 2003 (2003-08-07) the whole document -----	1-14
A	US 2008/021154 A1 (HAIDER KARL W [US] ET AL) 24 January 2008 (2008-01-24) the whole document -----	1-14
A	WO 2006/103214 A1 (BASF AG [DE]; HINZ WERNER [US]; DEXHEIMER EDWARD MICHAEL [US]; BROGE J) 5 October 2006 (2006-10-05) the whole document -----	1-14
A	EP 1 529 566 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 11 May 2005 (2005-05-11) the whole document ----- -/-	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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	Date of mailing of the international search report
24 October 2011	03/11/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kositza, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/065364

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/19063 A1 (BAYER AG [DE]; HOFMANN JOERG [DE]; GUPTA PRAMOD [DE]; KUMPF ROBERT JOS) 22 April 1999 (1999-04-22) the whole document -----	1-14
A	WO 2004/044034 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; WEHMEYER RICHARD M [US]) 27 May 2004 (2004-05-27) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/065364

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 2003149232	A1 07-08-2003	CA 2418435 A1 MX PA03001009 A			04-08-2003 07-12-2004
US 2008021154	A1 24-01-2008	CN 101511909 A EP 2046861 A1 EP 2239291 A1 EP 2287226 A1 JP 2009544801 A KR 20090032086 A US 2010331517 A1 WO 2008013731 A1			19-08-2009 15-04-2009 13-10-2010 23-02-2011 17-12-2009 31-03-2009 30-12-2010 31-01-2008
WO 2006103214	A1 05-10-2006	US 2006223973 A1			05-10-2006
EP 1529566	A1 11-05-2005	BR PI0406100 A CA 2486444 A1 CN 1628905 A HK 1079723 A1 JP 2005139456 A KR 20050044276 A MX PA04010982 A SG 112032 A1 US 2005143606 A1 US 2005101477 A1			08-11-2005 07-05-2005 22-06-2005 21-08-2009 02-06-2005 12-05-2005 26-10-2005 29-06-2005 30-06-2005 12-05-2005
WO 9919063	A1 22-04-1999	AU 9542598 A BR 9813034 A CA 2306378 A1 CN 1275929 A EP 1034035 A1 ES 2201537 T3 ID 24172 A JP 2001519468 A US 6323375 B1			03-05-1999 15-08-2000 22-04-1999 06-12-2000 13-09-2000 16-03-2004 13-07-2000 23-10-2001 27-11-2001
WO 2004044034	A1 27-05-2004	AU 2003301912 A1 BR 0315469 A CA 2504921 A1 CN 1735647 A EP 1562999 A1 JP 2006505673 A KR 20050084970 A MX PA05004922 A ZA 200503601 A			03-06-2004 23-08-2005 27-05-2004 15-02-2006 17-08-2005 16-02-2006 29-08-2005 18-08-2005 29-11-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/065364

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G65/00 C08G65/26
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/149232 A1 (HINZ WERNER [US] ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) das ganze Dokument -----	1-14
A	US 2008/021154 A1 (HAIDER KARL W [US] ET AL) 24. Januar 2008 (2008-01-24) das ganze Dokument -----	1-14
A	WO 2006/103214 A1 (BASF AG [DE]; HINZ WERNER [US]; DEXHEIMER EDWARD MICHAEL [US]; BROGE J) 5. Oktober 2006 (2006-10-05) das ganze Dokument -----	1-14
A	EP 1 529 566 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 11. Mai 2005 (2005-05-11) das ganze Dokument -----	1-14
		-/-



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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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

24. Oktober 2011

03/11/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, Matthias

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/065364

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/19063 A1 (BAYER AG [DE]; HOFMANN JOERG [DE]; GUPTA PRAMOD [DE]; KUMPF ROBERT JOS) 22. April 1999 (1999-04-22) das ganze Dokument -----	1-14
A	WO 2004/044034 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; WEHMEYER RICHARD M [US]) 27. Mai 2004 (2004-05-27) das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/065364

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003149232	A1	07-08-2003	CA MX	2418435 A1 PA03001009 A		04-08-2003 07-12-2004
US 2008021154	A1	24-01-2008	CN EP EP EP JP KR US WO	101511909 A 2046861 A1 2239291 A1 2287226 A1 2009544801 A 20090032086 A 2010331517 A1 2008013731 A1		19-08-2009 15-04-2009 13-10-2010 23-02-2011 17-12-2009 31-03-2009 30-12-2010 31-01-2008
WO 2006103214	A1	05-10-2006	US	2006223973 A1		05-10-2006
EP 1529566	A1	11-05-2005	BR CA CN HK JP KR MX SG US US	P10406100 A 2486444 A1 1628905 A 1079723 A1 2005139456 A 20050044276 A PA04010982 A 112032 A1 2005143606 A1 2005101477 A1		08-11-2005 07-05-2005 22-06-2005 21-08-2009 02-06-2005 12-05-2005 26-10-2005 29-06-2005 30-06-2005 12-05-2005
WO 9919063	A1	22-04-1999	AU BR CA CN EP ES ID JP US	9542598 A 9813034 A 2306378 A1 1275929 A 1034035 A1 2201537 T3 24172 A 2001519468 A 6323375 B1		03-05-1999 15-08-2000 22-04-1999 06-12-2000 13-09-2000 16-03-2004 13-07-2000 23-10-2001 27-11-2001
WO 2004044034	A1	27-05-2004	AU BR CA CN EP JP KR MX ZA	2003301912 A1 0315469 A 2504921 A1 1735647 A 1562999 A1 2006505673 A 20050084970 A PA05004922 A 200503601 A		03-06-2004 23-08-2005 27-05-2004 15-02-2006 17-08-2005 16-02-2006 29-08-2005 18-08-2005 29-11-2006