

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 65/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/23135 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1999 (14.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06689 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1998 (21.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 48 359.3 3. November 1997 (03.11.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÄFER, Walter [DE/DE]; In den Weiden 25, D-42799 Leichlingen (DE). HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarckstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE). MÜLLER, Hanns-Peter [DE/DE]; Hollweg 20, D-51519 Odenthal (DE). PIELARTZIK, Harald [DE/DE]; Bethelstrasse 37, D-47800 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PARTIALLY CRYSTALLINE POLYETHER POLYOLS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG TEILKRISTALLINER POLYETHERPOLYOLE (57) Abstract The invention relates to a method for producing novel, partially crystalline polyether polyols with a functionality of ≥ 2 and an average molecular weight $\bar{M}_n$ of 500 to 100,000. The mole proportion of isotactic triads determining the crystallinity is $> 28\%$. The novel polyether polyols are produced by polymerising alkylene oxide in the presence of a bimetallic μ -oxoalkoxide modified with hydroxyl compounds. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen, teilkristallinen Polyetherpolyolen mit einer Funktionalität von ≥ 2 , einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 500 bis 100.000 und einem die Kristallinität bestimmenden Mol-Anteil an isotaktischen Triaden von $> 28\%$. Die neuen Polyetherpolyole werden hergestellt, indem man Alkylenoxide in Gegenwart eines mit Hydroxylverbindungen modifizierten bimetalischen μ -Oxoalkoxids polymerisiert.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung teilkristalliner Polyetherpolyole

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen, teilkristallinen Polyetherpolyolen einer Hydroxyl-Funktionalität ≥ 2 sowie die neuen Polyetherpolyole und deren Verwendung.

Aus der Literatur ist bekannt, daß mit kristallisierenden Polyetherpolyolen auf Basis von Propylenoxid einer Funktionalität von 2 nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren Produkte mit verbesserten mechanischen Eigenschaften synthetisiert werden können (J. of Polymer Sci. (Polym. Chem. Ed.) Vol. 15, 1655ff (1977)). Die Herstellung der kristallinen hydroxylfunktionellen Dihydroxypolyether aus isotaktischen Polypropylenglykolen durch Ozonolyse mit anschließender Hydrierung mit feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Reagenzien und Fraktionierung ist äußerst aufwendig und wenig variabel. Es bestand daher die Aufgabe, nach einem weniger aufwendigen Verfahren mit großen Variationsmöglichkeiten eine breite Palette kristalliner Hydroxypolyether einer Funktionalität ≥ 2 , die z.B. für die PUR-Synthese geeignet sind, zur Verfügung zu stellen.

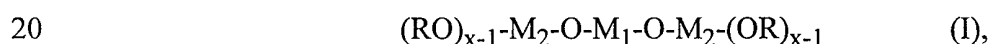
Weiterhin ist bekannt, daß sich bimetallische μ -Oxoalkoxide für die Polymerisation von Propylenoxid zu kristallisierenden Polypropylenoxiden eignen (US-P 3 432 445, Polym. Preprints 218 (1984)). Hinweise auf die Herstellung von Polyetherpolyolen einer geeigneten Hydroxyl-Funktionalität, die als Kettenverlängerer und Vernetzer für die Isocyanat-Polyaddition geeignet sind, sind der Veröffentlichung nicht zu entnehmen.

Diese für die Propylenoxid-Polymerisation eingesetzten bimetallischen Katalysatoren enthalten Monoalsubstituenten, die dann während des Polymerisationsprozesses in das Polypropylenoxid eingebaut werden, was zu Polypropylenoxiden mit einer Hydroxyl-Funktionalität weit unter 2 führt, die z.B. als Kettenverlängerer zur Herstellung von Polyurethanen ungeeignet sind.

Überraschend wurde nun gefunden, daß durch Umsetzung bimetallischer Katalysatoren mit Hydroxylverbindungen einer Funktionalität ≥ 2 Katalysatoren entstehen, die die Polymerisation von Alkylenoxid zu Polyetherpolyolen, einer Funktionalität ≥ 2 ermöglichen. Überraschend ist hierbei, daß die katalytisch aktiven bimetallischen Ausgangsverbindungen, die nach der Literatur (J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 24, 1423 (1986) empfindlich gegen Verunreinigungen sind, nach der Umsetzung mit Hydroxylverbindungen auch bei Temperaturen von 100 - 160°C für die Alkylenoxid-Polymerisation noch aktiv sind.

Es war auch nicht vorauszusehen, daß die bimetallischen Katalysatoren, die gegenüber Hydroxylverbindungen als polyfunktionell anzusehen sind, in Gegenwart von Hydroxylverbindungen einer Funktionalität ≥ 2 nicht vernetzen bzw. verquallen und katalytisch aktiv bleiben.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen, teilkristallinen Polyetherpolyolen einer Hydroxyl-Funktionalität ≥ 2 , das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkylenoxide in Gegenwart bimetallischer μ -Oxoalkoxide entsprechend der Formel (I)



wobei

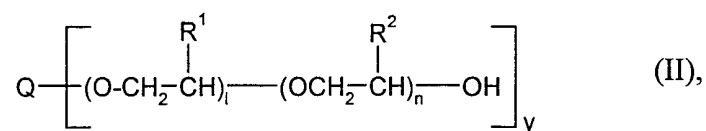
R für einen C_1 - C_{10} -Alkylrest steht,

M_1 für Zink, Cobalt, Molybdän, Eisen, Chrom oder Mangan steht,

M_2 Aluminium oder Titan bedeutet und

x für 3 bis 4 steht,

polymerisiert, wobei die μ -Oxoalkoxide (I) zuvor mit Hydroxylverbindungen der Formel (II)



5

in welcher

Q für eine C_2 - C_{20} -Alkylgruppe steht,

10 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoff-Reste bedeuten,

l und n unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 40 stehen und

15 y eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

umgesetzt wurden.

Als bimetallische μ -Oxoalkoxide kommen bevorzugt solche in Frage, in denen M_1
 20 für Zink und M_2 für Aluminium stehen, x die Zahl 3 ist und R für n- und iso-Propyl sowie n-Butyl steht.

Die für den Einsatz in das erfindungsgemäße Verfahren in Frage kommenden bime-
 tallischen μ -Oxoalkoxide sind bekannt und beispielsweise im zuvor genannten
 25 US-Patent 3 432 445 näher beschrieben.

Als Hydroxylverbindungen der Formel (II), die mit den eingesetzten bimetallischen μ -Oxoalkoxiden umgesetzt werden, kommen insbesondere solche in Frage mit einer Funktionalität von ≥ 2 , bevorzugt 2 bis 6, die ein mittleres Molekulargewicht von 90

bis 6000, bevorzugt 90 bis 2000 besitzen. Das mittlere Molekulargewicht wird in üblicher Weise bestimmt durch Messung der OH-Zahl bzw. durch GPC gegen Polystyrol als Vergleich.

- 5 Als Hydroxyverbindungen der Formel (II) werden insbesondere Polypropylenglykole, Polyethylenglykole, Polyethylenoxidpolypropylenoxid-Blockcopolymere und statistische C-O-PO-Copolymere genannt neben den bekannten niedermolekularen Polyhydroxyverbindungen. Derartige Verbindungen werden z.B. in Kirk-Othmer (3) 1, 754 bis 789 beschrieben.

10

Ganz besonders bevorzugt werden als Hydroxylverbindungen genannt:

- 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, sowie auf Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Sorbit gestartete
15 Polypropylenglykole eines $\bar{M}_n$ von 200 bis 2000 oder Mischpolymere aus Propylenoxid und Ethylenoxid gestartet auf Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Glycerin oder Trimethylolpropan eines $\bar{M}_n$ von 220 bis 2000.

- Die Umsetzung des eingesetzten bimetallischen μ -Oxoalkoxids der Formel (I) mit
20 einer Hydroxylverbindung der Formel (II) geschieht in der Weise, daß man 1 mol Polyol (II), mit $5 \cdot 10^{-4}$ bis 0,6, bevorzugt $1 \cdot 10^{-3}$ bis 0,3 mol μ -Oxoalkoxid vermischt und die Mischung etwa 0,5 bis 10 Stunden, bevorzugt 2 bis 5 Stunden auf ca. 100 bis 150°C, bevorzugt 110 bis 130°C heizt.

- 25 Anschließend wird die Reaktionsmischung, gegebenenfalls unter Vakuum, bei erhöhter Temperatur (ca. 100 bis 150°C) einige Zeit gerührt (etwa 0,5 bis 5 Stunden).

- Danach wird die Reaktionsmischung mit einem organischen Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel, z.B. einem geeigneten Kohlenwasserstoff, wie Xylol und/oder
30 Ligroin, verdünnt, bevorzugt auf 80 bis 50 Gew.-%, und danach das Lösungs-

und/oder Verdünnungsmittel bei vermindertem Druck (etwa 0,01 bis 1013 mbar) wieder abdestilliert.

5 Das so mit den Polyolen modifizierte bimetallische μ -Oxoalkoxid wird zur Herstellung der teilkristallinen Polyetherpolyole anschließend mit geeigneten Alkylenoxiden umgesetzt. Die Umsetzung wird bevorzugt bei 20 bis 200°C, insbesondere bei 80 bis 150°C, unter Normal- oder erhöhtem Druck bis 20 bar durchgeführt.

10 Als Alkylenoxide kommen die für solche Reaktionen bekannten Alkylenoxide in Frage, bevorzugt Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, Epichlorhydrin, Alkylglycidether sowie deren Mischungen. Bevorzugt wird Propylenoxid und/oder Ethylenoxid eingesetzt. Vor der Umsetzung mit Alkylenoxiden kann das modifizierte μ -Oxoalkoxid noch mit Hydroxylverbindungen einer Funktionalität ≥ 2 verdünnt werden, bevorzugt mit Hydroxylverbindungen der Formel (II)

15 Die Umsetzung des modifizierten Katalysators mit den Alkylenoxiden kann in Substanz oder in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol und/oder Tetrahydrofuran, durchgeführt werden. Die Konzentration und Menge des Lösungsmittels wird so gewählt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen
20 eine gute Beherrschung der Umsetzungsreaktion möglich ist.

Das modifizierte bimetallische μ -Oxoalkoxid wird dabei im allgemeinen in Mengen von $5 \cdot 10^{-2}$ bis 60 Mol-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols, eingesetzt.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten neuen, teilkristallinen Polyetherpolyole mit einer Funktionalität von ≥ 2 , bevorzugt 2 bis 6, besitzen mittlere Molekulargewichte $\bar{M}_n$ von 500 bis 100.000, bevorzugt von 1000 bis 10.000, bestimmt nach GPC gegen Polystyrol bzw. über den Gehalt an Hydroxyl-Endgruppen
30 (OH-Zahl), und einen die Kristallinität bestimmenden Mol-Anteil an isotaktischen Triaden von $>28\%$, bevorzugt $>33\%$, bestimmt mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach auch die neuen, teilkristallinen Polyetherpolyole der oben beschriebenen Art.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden, beispielsweise in einem Batch- oder Semibatch-Verfahren.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Aufarbeitung des Rohprodukts bevorzugt durch Lösen des hergestellten Polyetherpolyols in einem Lösungsmittel,
10 wie Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Essigester und/oder Methylenchlorid.

Der Katalysator wird dann durch angesäuertes Wasser zerstört und die Reaktionsprodukte werden mit wäßriger Säure (<25 Gew.-%), bevorzugt mit Wasser, extrahiert. Zur Zerstörung des Katalysators werden bevorzugt 1 bis 2 Säureäquivalente eingesetzt.
15 Als Säuren kommen u.a. Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Benzoesäure, Essigsäure und/oder Milchsäure in Frage. Selbstverständlich können auch andere Säuren benutzt werden.

Nach dem intensiven Ausschütteln mit wäßriger Säure wird die überschüssige Säure
20 durch Waschen mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer alkalisch reagierenden Verbindung, wie Natriumbicarbonat, entfernt. Die erhaltene Polyollösung wird vom Wasser abgetrennt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

Durch fraktionierte Fällung in der Kälte aus geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B.
25 Aceton, kann das Produkt weiter gereinigt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, teilkristallinen Polyetherpolyole eignen sich hervorragend für die Herstellung von Polyurethanwerkstoffen, wie PUR-Elastomere, PUR-Schäume und PUR-Beschichtungen. Die Herstellung der
30 genannten PUR-Werkstoffe ist bekannt und wird beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band 7, 3. Auflage, Carl-VerlagVerlag, 1993, beschrieben.

Beispiele

Herstellung eines bimetallischen μ -Oxoalkoxids A auf Basis von Zink und Aluminium

5

9 g Zinkacetat und 20,4 g Aluminiumisopropylat wurden in 500 ml Decalin auf Rückfluß erhitzt und der sich bildende Essigsäureisopropylester wurde über eine Kolonne abdestilliert.

- 10 Nachdem kein Essigsäureisopropylester mehr entstand, wurde die Reaktionslösung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 200 ml n-Heptan aufgenommen. Man erhielt eine 0,35 molare Lösung von Di- μ -oxo-[bis(1-methylethoxy)-aluminium]zink.

15 Beispiel 1

- a. 1,3 g des bimetallischen μ -Oxoalkoxids A, gelöst in 10 ml Heptan, wurden zu 100 g eines Polypropylenglykols der OH-Zahl 112 mg KOH/g gegeben und bei 130°C für 3 Stunden unter einem Druck von 0,2 mbar gerührt.

20

Anschließend wurde die Lösung mit 10 ml Toluol versetzt und die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunden bei 120 - 130°C gerührt. Danach wurde im Hochvakuum das Toluol abdestilliert und die Reaktionsmischung nochmals 1 Stunde auf 130°C erhitzt.

25

- b. Das voraktivierte Polypropylenglykol wurde anschließend in einen Autoklaven überführt und bei einem Druck von 3 bar und einer Temperatur von 130 bis 140°C mit 500 g Propylenoxid umgesetzt. Das Rohprodukt wird in Toluol gelöst und mit 2 n Salzsäure bis zum pH <5 versetzt, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Zur Neutralisation wurde das Produkt noch mit einer wäßrigen Bi-

30

carbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und getrocknet.

5 Das teilkristalline, wachsartige Produkt hat eine OH-Zahl von 20 mg KOH/g und nach GPC ein M_n von 5900 Die kristalline Phase im Polyetherpolyol schmolz bei 55°C auf. Das Produkt enthielt einen Mol-Anteil an isotaktischen Triaden von 64 %.

Beispiel 2

10

a. 2,7 g des bimetallischen μ -Oxoalkoxids A, gelöst in 20 ml Heptan, wurden zu 10 g eines Propylenglykols der OH-Zahl 515 mg KOH/g gegeben und bei 130°C für 5 Stunden unter einem Druck von 0,2 mbar gerührt.

15

Anschließend wurden noch 40 g des Polyethers mit der OH-Zahl 515 zugesetzt, und die Reaktionsmischung wurde noch 3 Stunden bei 130°C unter Vakuum nachgerührt.

20

b. Die Katalysatorlösung wurde in einen Autoklaven überführt und bei einem Druck von 3 bar und einer Temperatur von 130 bis 140°C mit 400 g Propylenoxid umgesetzt. Das Rohprodukt wurde in Methylenchlorid gelöst und mit 20 %iger Phosphorsäure bis zum pH <5 versetzt und mit Wasser ausgeschüttelt. Zur Neutralisation wurde das Produkt noch mit einer wäßrigen Bicarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und getrocknet.

25

Das teilkristalline, wachsartige Produkt hatte eine OH-Zahl von 65 mg KOH/g und nach GPC ein M_n von 1900.

Beispiel 3

- a. 5,5 g des bimetallischen μ -Oxoalkoxids A, gelöst in 40 ml Heptan, wurden zu 100 g eines auf Trimethylolpropan gestarteten Hydroxypolyethers auf Propylenoxid-Basis der OH-Zahl 380 mg KOH/g gegeben und bei 130°C für 5 Stunden unter einem Druck von 0,2 mbar gerührt.

Anschließend wurde die Lösung mit 10 ml Toluol versetzt und die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunden bei 120 - 130°C gerührt. Danach wurde im Hochvakuum das Toluol abdestilliert und die Reaktionsmischung nochmals 1 Stunde auf 130°C erhitzt.

- b. Die Katalysatorlösung wurde anschließend in einen Autoklaven überführt und bei einem Druck von 3 bar bei einer Temperatur von 150°C mit 1 kg Propylenoxid umgesetzt.

Das Rohprodukt wurde in Methylenchlorid gelöst und mit 2 n Salzsäure bis zu einem pH <5 versetzt und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Zur Neutralisation wurde das Produkt noch mit einer wäßrigen Bicarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und getrocknet.

Das teilkristalline, wachsartige Produkt hat eine OH-Zahl von 42 mg KOH/g und nach GPC ein M_n von 4290.

Beispiel 4

6,5 g der bimetallischen μ -Oxoalkoxid-Verbindung A, gelöst in 50 g n-Heptan wurden zu 500 g eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polyethers (50 % Ethylenoxid) der OH-Zahl 56 mit 70 bis 80 % an primären OH-Gruppen gegeben und bei 130°C für 3 Stunden unter einem Druck von 0,2 mbar gerührt.

Anschließend wurde die Lösung mit 50 ml Toluol versetzt und die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunden bei 120 bis 130°C gerührt. Danach wurde im Hochvakuum das Toluol abdestilliert und die Reaktionsmischung nochmals 1 Stunde auf 130°C erhitzt.

5

Die Katalysatorlösung wurde anschließend in einen Autoklaven überführt und bei einem Druck von 3 bar bei 130 bis 140°C mit 1500 g Propylenoxid umgesetzt. Das Rohprodukt wird in Toluol gelöst und mit 2n Salzsäure bei pH <5 versetzt, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Zur Neutralisation wurde das Produkt noch mit einer wäßrigen Bicarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und getrocknet.

10

Das teilkristalline, wachsartige Produkt hat eine OH-Zahl von 14 und nach GPC ein M_n von 7800.

15

Beispiel 5

1,3 g des bimetallischen μ -Oxoalkoxids A, gelöst in 10 ml Heptan, wurden zu 100 g eines auf Sorbit gestarteten Polypropylenglykols der OH-Zahl 450 mg KOH/g gegeben und bei 130°C für 3 Stunden unter einem Druck von 0,2 mbar gerührt.

20

Anschließend wurde die Lösung mit 10 ml Toluol versetzt und die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunden bei 120 bis 130°C gerührt. Danach wurde im Hochvakuum das Toluol abdestilliert und die Reaktionsmischung nochmals 1 Stunde auf 130°C erhitzt.

25

Das voraktivierte Polyol wurde anschließend in einem Autoklaven bei einem Druck von 3 bar und einer Temperatur von 150°C mit 250 g Propylenoxid umgesetzt. Nach dem Reinigungsschritt analog Beispiel 1b hat das teilkristalline Produkt eine OH-Zahl von 135 mg KOH/g und nach GPC ein M_n von 2600.

30

Beispiel 6

1000 g eines analog Beispiel 1a voraktivierten Polypropylenglykols der OH-Zahl
112 mg KOH/g wurden bei 120 bis 130°C unter Normaldruck mit 1000 g Propylen-
5 oxid umgesetzt. Das Rohprodukt wird in Toluol gelöst, mit 150 ml 2n Salzsäure ver-
setzt und mit Wasser ausgeschüttelt. Zur Neutralisation wurde das Produkt noch mit
wäßriger Bicarbonat-Lösung gewaschen.

Die organische Phase wurde abgetrennt und getrocknet. Das teilkristalline Produkt
10 hat eine OH-Zahl von 57 mg KOH/g und nach GPC ein M_n von 2000.

Beispiel 7

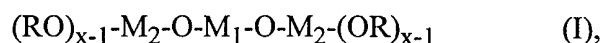
50 g eines analog Beispiel 1a voraktivierten Polypropylenglykols der OH-Zahl
15 112 mg KOH/g wurden mit 50 ml Toluol versetzt und anschließend bei 120°C mit
50 g Propylenoxid umgesetzt. Nach dem Reinigungsschritt analog Beispiel 1b hat
das viskose Produkt eine OH-Zahl von 57,5 mg KOH/g und nach GPC ein M_n von
2000.

Beispiel 8

250 g eines analog Beispiel 1a voraktivierten Polypropylenglykols der OH-Zahl
112 mg KOH/g wurden mit 500 g Xylol versetzt und anschließend im Autoklaven
bei einem Druck von 3 bar und einer Temperatur von 150°C mit 750 g Propylenoxid
25 umgesetzt. Nach dem Reinigungsschritt analog Beispiel 1b hat das bei Raumtempe-
ratur erstarrende Produkt eine OH-Zahl von 32 mg KOH/g und nach GPC ein M_n
von 3700.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von neuartigen, teilkristallinen Polyetherpolyolen einer Hydroxyl-Funktionalität ≥ 2 , dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylenoxide in Gegenwart bimetallischer μ -Oxoalkoxide entsprechend der Formel (I)



10 wobei

R für einen C_1 - C_{10} -Alkylrest steht,

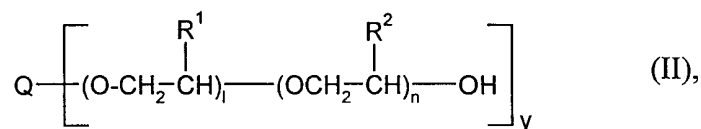
M_1 für Zink, Cobalt, Molybdän, Eisen, Chrom oder Mangan steht,

15

M_2 Aluminium oder Titan bedeutet und

x für 3 bis 4 steht,

20 polymerisiert, wobei die μ -Oxoalkoxide (I) zuvor mit Hydroxylverbindungen der Formel (II)



25 in welcher

Q für eine C_2 - C_{20} -Alkylgruppe steht,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoff-Reste bedeuten,

l und n unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 40 stehen und

5

y eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet,

umgesetzt wurden.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als bimetallische μ -Oxoalkoxide solche einsetzt, in denen M_1 für Zink und M_2 für Aluminium steht, x die Zahl 3 ist und R für n- und iso-Propyl sowie n-Butyl steht.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydroxyverbindungen der Formel (II) solche einsetzt, die eine Funktionalität von ≥ 2 und ein mittleres Molekulargewicht von 90 bis 6000 besitzen.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pro 1 mol der Hydroxyverbindung der Formel (II) mit $5 \cdot 10^{-4}$ bis 0,6 mol bimetallischem μ -Oxoalkoxid vermischt.

25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Vermischung der μ -Oxoalkoxide mit den Hydroxyverbindungen das Gemisch 0,5 bis 10 Stunden bei 100 bis 150°C heizt.

30 6. Teilkristalline Polyetherpolyole mit einer Funktionalität von ≥ 2 , einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 500 bis 100.000 und einem die Kristallinitätsbestimmenden Mol-Anteil an isotaktischen Triaden von $>28\%$, bestimmt mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

7. Verwendung der neuen Polyetherpolyole nach Anspruch 6 zur Herstellung von Polyurethanwerkstoffen aller Art.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G65/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WU B ET AL: "STEROREGULAR POLMERIZATION OF (R,S)-PROPYLENE OXIDE BY AN ALUMOXANE-PROPYLENE OXIDE COMPLEX" MACROMOLECULES, vol. 30, no. 2, 27 January 1997, pages 316-318, XP000637663 see the whole document ---	6
X	US 3 432 445 A (M. OSGAN ET AL.) 11 March 1969 cited in the application ---	6,7
A	see claims ---	1-5
A	EP 0 755 779 A (HOECHST AG) 29 January 1997 see page 8, line 42 - page 11, line 41 -----	6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 1999

Date of mailing of the international search report

15/03/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3432445 A	11-03-1969	BE 680456 A	03-11-1966
		CH 449589 A	
		DE 1595850 A	26-02-1970
		FR 1478334 A	12-07-1967
		GB 1150665 A	30-04-1969
		NL 6606207 A, B	07-11-1966
EP 0755779 A	29-01-1997	DE 19519260 A	05-12-1996
		DE 19548795 A	10-07-1997
		AU 5465296 A	12-12-1996
		AU 5465396 A	12-12-1996
		AU 5465496 A	12-12-1996
		AU 5465596 A	12-12-1996
		AU 5465696 A	12-12-1996
		AU 5465996 A	12-12-1996
		AU 5466096 A	12-12-1996
		BR 9602539 A	27-10-1998
		BR 9602569 A	06-10-1998
		BR 9602574 A	06-10-1998
		BR 9602576 A	06-10-1998
		BR 9602577 A	06-10-1998
		BR 9602578 A	06-10-1998
		BR 9602580 A	06-10-1998
		CA 2178104 A	01-12-1996
		CA 2178108 A	01-12-1996
		CA 2178109 A	01-12-1996
		CA 2178110 A	01-12-1996
		CA 2178111 A	01-12-1996
		CA 2178112 A	01-12-1996
		CA 2178113 A	01-12-1996
		EP 0747211 A	11-12-1996
		EP 0747212 A	11-12-1996
		EP 0745477 A	04-12-1996
		EP 0745637 A	04-12-1996
		EP 0745638 A	04-12-1996
		EP 0745639 A	04-12-1996
		JP 9001649 A	07-01-1997
		JP 9001650 A	07-01-1997
		JP 9001651 A	07-01-1997
		JP 9001652 A	07-01-1997
		JP 9001653 A	07-01-1997
		JP 9001654 A	07-01-1997
		JP 9117994 A	06-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06689

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G65/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WU B ET AL: "STEROREGULAR POLMERIZATION OF (R,S)-PROPYLENE OXIDE BY AN ALUMOXANE-PROPYLENE OXIDE COMPLEX" MACROMOLECULES, Bd. 30, Nr. 2, 27. Januar 1997, Seiten 316-318, XP000637663 siehe das ganze Dokument ---	6
X	US 3 432 445 A (M. OSGAN ET AL.) 11. März 1969 in der Anmeldung erwähnt	6,7
A	siehe Ansprüche ---	1-5
A	EP 0 755 779 A (HOECHST AG) 29. Januar 1997 siehe Seite 8, Zeile 42 - Seite 11, Zeile 41 -----	6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

8. März 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/03/1999

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06689

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3432445 A	11-03-1969	BE 680456 A	03-11-1966
		CH 449589 A	
		DE 1595850 A	26-02-1970
		FR 1478334 A	12-07-1967
		GB 1150665 A	30-04-1969
		NL 6606207 A, B	07-11-1966

EP 0755779 A	29-01-1997	DE 19519260 A	05-12-1996
		DE 19548795 A	10-07-1997
		AU 5465296 A	12-12-1996
		AU 5465396 A	12-12-1996
		AU 5465496 A	12-12-1996
		AU 5465596 A	12-12-1996
		AU 5465696 A	12-12-1996
		AU 5465996 A	12-12-1996
		AU 5466096 A	12-12-1996
		BR 9602539 A	27-10-1998
		BR 9602569 A	06-10-1998
		BR 9602574 A	06-10-1998
		BR 9602576 A	06-10-1998
		BR 9602577 A	06-10-1998
		BR 9602578 A	06-10-1998
		BR 9602580 A	06-10-1998
		CA 2178104 A	01-12-1996
		CA 2178108 A	01-12-1996
		CA 2178109 A	01-12-1996
		CA 2178110 A	01-12-1996
		CA 2178111 A	01-12-1996
		CA 2178112 A	01-12-1996
		CA 2178113 A	01-12-1996
		EP 0747211 A	11-12-1996
		EP 0747212 A	11-12-1996
		EP 0745477 A	04-12-1996
		EP 0745637 A	04-12-1996
		EP 0745638 A	04-12-1996
		EP 0745639 A	04-12-1996
		JP 9001649 A	07-01-1997
		JP 9001650 A	07-01-1997
		JP 9001651 A	07-01-1997
		JP 9001652 A	07-01-1997
		JP 9001653 A	07-01-1997
		JP 9001654 A	07-01-1997
		JP 9117994 A	06-05-1997
