

(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
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014190 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 65/26**,
B01J 27/26, C08G 18/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07887

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2002 (16.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 628.6 3. August 2001 (03.08.2001) DE

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

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

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BAUER, Stephan** [DE/DE]; Heinrich-Witte-Str. 40, 49179 Ostercappeln (DE). **HARRE, Kathrin** [DE/DE]; Silcherstrasse 4, 01109 Dresden (DE). **RUPPEL, Raimund** [DE/DE]; Braunschweiger Strasse 8, 01127 Dresden (DE). **BOHRES, Edward** [DE/DE]; Grünerstr. 3, 67061 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

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

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

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYURETHANE SOFT FOAM MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-WEICHSCHAUMSTOFFEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of polyurethane soft foam materials by reacting: a) polyisocyanates with b) compounds having at least two reactive hydrogen atoms with isocyanate groups in the presence of c) expanding agents. The invention is characterized in that at least one polyether alcohol, which can be produced by reacting alkylene oxides with H-functional starting substances in the presence of DMC catalysts and has a DMC catalyst content ranging between 0.1 to 1000 ppm, in relation to the weight of the polyether alcohol, is used as compounds having at least two reactive hydrogen atoms b) with isocyanate groups.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von a) polyisocyanaten mit b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von c) Treibmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein polyetheralkohol, herstellbar durch Umsetzung von Alkylen-oxiden mit H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von DMC-Katalysatoren, mit einem Gehalt an DMC-Katalysatoren im Bereich zwischen 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf das Gewicht des polyether- 20 alcohols, eingesetzt werden.

WO 03/014190 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyetheralkoholen.

- 10 Die Herstellung von Polyurethanen ist seit langen bekannt und vielfach beschrieben. Sie erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen. Als Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen werden
- 15 zumeist Polyole, insbesondere Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole eingesetzt.

- Die Polyetheralkohole werden üblicherweise durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, zumeist Ethylenoxid und/
- 20 oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Als Katalysator wird bei der technischen Herstellung von Polyetheralkoholen zumeist Kalilauge eingesetzt. Bei der Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen, wie sie besonders beim Einsatz für Polyurethan-Weichschaumstoffe benötigt werden, laufen
- 25 beim Einsatz von Kalilauge als Katalysator Nebenreaktionen ab, die zur Ausbildung der sogenannten ungesättigten Bestandteile im Polyetheralkohol führen. Diese ungesättigten Bestandteile im Polyetheralkohol sind unerwünscht, da sie die Funktionalität der Polyetheralkohole herabsetzen und auch zu Geruchsproblemen der
- 30 Polyetheralkohole führen.

- Zur Behebung dieses Mangels wird der Einsatz alternativer Katalysatoren zur Anlagerung der Alkylenoxide vorgeschlagen. Ein häufig beschriebener Katalysatortyp sind Multimetallcyanid-
- 35 katalysatoren, häufig auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise beschrieben in EP 862 947 oder WO 99/16775. Bei der Verwendung derartiger Katalysatoren wird die Bildung der ungesättigten Bestandteile stark unterdrückt.

40

- Schwierig bei der Verwendung von DMC-Katalysatoren ist deren Abtrennung vom fertigen Polyetheralkohol nach der Umsetzung. Eine Möglichkeit zur Abtrennung ist es, den Katalysator chemisch zu deaktivieren und danach vom Polyetheralkohol abzutrennen.
- 45 Da die Multimetallcyanidkatalysatoren zumeist in sehr feinverteilter Form im Polyetheralkohol vorliegt, ist die Abtrennung sehr schwierig.

In US 5,416,241 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mittels DMC-Katalysatoren beschrieben. Nach der Umsetzung wird der Katalysator durch Zusatz von Alkaliverbindungen unlöslich gemacht und danach filtriert. In dem in US 5,248,833
5 beschriebenen Verfahren wird der DMC-Katalysator mit Chelatbildner ausgefällt und anschließend filtriert.

In EP 759 450 (US 5,811,829) werden mittels DMC-Katalysatoren hergestellte Polyetheralkohole sowie daraus hergestellte Pre-
10 polymere mit einem Gehalt an Doppelmetallcyaniden im Bereich zwischen 10 und 1000 ppm beschrieben. Diese Verbindungen sollten eine bessere Lagerstabilität aufweisen als solche ohne diesen Gehalt an Multimetallcyaniden. Eine Verwendung dieser Polyetheralkohole und Prepolymere zur Herstellung von Polyurethan-Weich-
15 schaumstoffen wird nicht beschrieben.

Im Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Wien, 3. Auflage 1993, Seite 204 wird beschrieben, dass Verunreinigungen in den Rohstoffen, z.B. Buntmetalle und Oxidationsmittel, zu
20 Kernverfärbungen in den daraus hergestellten Polyurethan-Weichschaumstoff führen.

Die Kernverfärbung wird besonders bei niedrigen Dichten von unter 40 kg/m³ und insbesondere von 30 kg/m³ aufgrund der zunehmenden
25 Temperatur bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, insbesondere von Blockweichschaumstoffen, beobachtet. Im ungünstigsten Fall kann es zum Abbrennen der Weichschaumstoffe kommen.

30 Zu den Buntmetallen werden beispielsweise Cadmium, Cobalt, Kupfer, Nickel, Blei, Zinn und Zink gezählt. Diese Metalle sowie ihre löslichen Verbindungen sind für den menschlichen Organismus zumeist stark toxisch.

35 Daher ist es bei der Verwendung von Polyetheralkoholen, die mittels DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, notwendig, dass aus den Schaumstoffen keine Schwermetalle austreten. Dies gilt in besonderem Maße bei der Verwendung der Polyetheralkohole zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen. Da die Polyurethan-
40 Weichschaumstoffe häufig in Matratzen und Liegemöbeln verwendet werden, darf auch es auch bei Einwirkung von Feuchtigkeit, wie sie beispielsweise durch Schweiß entsteht, auf die Schaumstoffe zu keinerlei Exposition von Schwermetallen aus dem Schaumstoff kommen.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanid-Katalysatoren hergestellt wurden, zu entwickeln, bei dem keine Kernverfärbungen auftreten und das zu Schaumstoffen führt, und aus denen keine Schwermetallionen austreten können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polyetheralkohole, die mittels Multimetallcyanid-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt werden können, ohne dass es zu Kernverfärbungen oder anderen Zersetzungsreaktionen kommt, wenn diese einen Gehalt an Multimetallcyanidverbindungen im Bereich zwischen 0,1 bis 1000 ppm, insbesondere 1 bis 500 ppm bevorzugt 10 bis 200 ppm, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, aufweisen.

Dieses entspricht beim Einsatz der üblicherweise verwendeten Zinkhexacyanocobaltate einem Cobaltgehalt von 0,008 ppm bis 80 ppm, bevorzugt 0,8 ppm bis 40 ppm und insbesondere 1,6 bis 16 ppm und einem Zinkgehalt von 0,02 ppm bis 200 ppm, bevorzugt 2 ppm bis 100 ppm und insbesondere von 4 bis 40 ppm, bezogen auf den Standard-Polyether-Polyurethan-Weichschaumstoff mit einer Dichte von ca. 30 kg/m³.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
- reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von
- c) Treibmitteln,

dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Polyetheralkohol, herstellbar durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von DMC-Katalysatoren, mit einem Gehalt an DMC-Katalysatoren im Bereich zwischen 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyurethan-Weichschaumstoffe ohne Kernverfärbung, herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyurethan-Weichschaumstoffe, die extrahierbare Schwermetalle unterhalb der Grenzen des Öko-Tex Standard 100 nach Produktklasse 2 bis 4 aufweisen von:

5	Blei (Pb)	1,0	ppm
	Cadmium (Cd)1	0,1	ppm
	Chrom (Cr)	2,0	ppm
	Cobalt (Co)	4,0	ppm
	Kupfer (Cu)	50,0	ppm
10	Nickel (Ni)	4,0	ppm
	Quecksilber (Hg)	0,02	ppm

und insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffe, die extrahierbare Schwermetalle unterhalb der Grenzen des Öko-Tex-Standard 100 nach 15 Produktklasse 1 aufweisen von:

	Blei (Pb)	0,2	ppm
	Cadmium (Cd)1	0,1	ppm
	Chrom (Cr)	1,0	ppm
20	Cobalt (Co)	1,0	ppm
	Kupfer (Cu)	25,0	ppm
	Nickel (Ni)	1,0	ppm
	Quecksilber (Hg)	0,02	ppm

25 Die Extraktion wird mit einem Schaumkörper mit den Maßen 100 x 100 x 50 mm unter Verwendung von künstlichem Schweiß, gemäß DIN 53160-2 durchgeführt. Das Schweißsimulanz hat einen pH-Wert von $6,5 \pm 0,1$.

30 Die Zusammensetzung Schweißsimulanzes ist wie folgt:

Natriumchlorid	5,0 g/l
Harnstoff	1,0 g/l,
Milchsäure (> 88 % Massenanteil)	1,0 g/l

35

Ammoniumhydroxid-Lösung
(1 % Massenanteil) Zugabe bis $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$

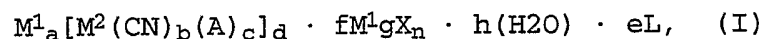
Zur Bestimmung der extrahierbaren Schwermetalle wird der Schaum-
40 körper in ca. 500 ml künstlichem Schweiß in einer Migrations-
zelle mit Abdeckung 24 h bei 40°C gelagert. Nach Lagerung wird
der Schaumkörper von der Migrationslösung getrennt, wobei die
Migrationslösung im Schaumstoff durch Abtropfen entfernt wurde.
Der quantitative Nachweis wird mit einem Atomdesorptionsspektro-
45 meter oder durch Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) bestimmt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Weichschaumstoffe zur Herstellung von Matratzen und Möbeln.

- 5 Überraschenderweise üben die Multimetallcyanidverbindungen keinerlei negativen Einfluss auf die Urethan-Bildungsreaktion aus.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyetheralkohole mit einem Gehalt an Multimetallcyanidverbindungen im
 10 Bereich von 0,1 bis 1000 ppm werden, wie oben beschrieben, durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt, wobei als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden, hergestellt.

- 15 Die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkohole verwendeten Multimetallcyanidverbindungen sind bekannt. Sie haben zumeist die allgemeine Formel (I)



20

wobei

- M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} ,
 Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} ,
 25 V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} ,
 V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} ,

- M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} ,
 Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} ,
 30 Ru^{2+} , Ir^{3+}

bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

- A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,
 35 Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

- X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,
 Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat,
 40 Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe,
 enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester,
 Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone, Lactame und Sulfide,
 45

bedeuten, sowie

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektro-
neutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

e die Koordinationszahl des Liganden oder 0 bedeutet,

5

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
bedeutet, sowie

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

10 bedeutet.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein be-
kannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasser-
löslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyano-
15 metallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure,
im folgenden auch als Eduktlösungen bezeichnet, vereinigt und
gegebenenfalls dazu während oder nach der Vereinigung einen
wasserlöslichen Liganden gibt. Solche Katalysatoren sowie ihre
Herstellung werden beispielsweise in EP 862,947 und DE 197,42,978
20 beschrieben.

Besonders vorteilhaft für den Einsatz als Katalysatoren sind
Multimetallcyanidverbindungen, bei deren Herstellung als Cyano-
metallatverbindung die entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

25

Die Multimetallcyanidverbindungen haben vorzugsweise einen
kristallinen Aufbau. Ihre Partikelgröße liegt vorzugsweise im
Bereich zwischen 0,1 und 100 µm. Ein besonderer Vorteil der
kristallinen DMC-Katalysatoren, insbesondere von solchen, die
30 unter Verwendung von Cyanometallatsäuren hergestellt wurden, be-
steht in ihrer höheren katalytischen Aktivität. Dadurch kann die
Herstellung der Polyetheralkohole mit einer geringeren Menge an
Katalysator durchgeführt werden. Die in diesem Fall eingesetzte
Menge entspricht zumeist der erfindungsgemäßen Menge an Multi-
35 metallcyanidverbindungen im fertigen Polyetheralkohol. Auf die
aufwendige Abtrennung der Multimetallcyanidverbindungen aus dem
Polyetheralkohol nach der Herstellung kann somit verzichtet
werden. Es ist jedoch auch möglich, eine größere Menge an Multi-
metallcyanidverbindungen einzusetzen und nach der Synthese des
40 Polyetheralkohols die Menge der Multimetallcyanidverbindung im
Polyol so weit abzureichern, dass der Polyetheralkohol die für
das erfindungsgemäße Verfahren nötige Menge an Multimetallcyanid-
verbindungen enthält.

45

Die Multimetallcyanidverbindungen werden vorzugsweise in Form von Suspensionen eingesetzt, wobei die Multimetallcyanidverbindungen in organischen Verbindungen, vorzugsweise Alkoholen, suspendiert werden.

5

Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyetheralkohole erfolgt, wie ausgeführt, indem man Alkylenoxide unter Verwendung der beschriebenen Katalysatoren an H-funktionelle Startsubstanzen anlagert.

10

Als Alkylenoxide können alle bekannten Alkylenoxide verwendet werden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, insbesondere werden als Alkylenoxide eingesetzt Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus den genannten

15 Verbindungen.

Als Startsubstanzen kommen H-funktionelle Verbindungen zum Einsatz. Insbesondere werden Alkohole mit einer Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 8, eingesetzt. Zur Herstellung von

20 Polyetheralkoholen, die für Polyurethan-Weichschaumstoffe eingesetzt werden, kommen als Startsubstanzen insbesondere Alkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere von 2 und 3, zum Einsatz. Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit. Bei der Anlagerung
25 der Alkylenoxide mittels DMC-Katalysatoren ist es vorteilhaft, zusammen mit oder an Stelle von den genannten Alkoholen deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid, einzusetzen. Derartige Verbindungen haben vorzugsweise eine Molmasse bis 500 g/mol. Die Anlagerung der Alkylen-
30 oxide bei der Herstellung dieser Umsetzungsprodukte kann mit beliebigen Katalysatoren erfolgen, beispielsweise mit basischen Katalysatoren. Die Polyetheralkohole für die Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen haben zumeist eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 20 und 100 mgKOH/g.

35

Die Anlagerung der Alkylenoxide bei der Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyetheralkohole kann nach den bekannten Verfahren erfolgen. So ist es möglich, dass die Polyetheralkohole nur ein Alkylenoxid enthalten. Bei
40 Verwendung von mehreren Alkylenoxiden ist eine sogenannte blockweise Anlagerung, bei der die Alkylenoxide einzeln nacheinander angelagert werden, oder eine sogenannte statistische Anlagerung, bei der die Alkylenoxide gemeinsam zudosiert werden, möglich. Es ist auch möglich, bei der Herstellung der Polyetheralkohole
45 sowohl blockweise als auch statistische Abschnitte in die Polyetherkette einzubauen.

Vorzugsweise werden zur Herstellung von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen Polyetheralkohole mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen und einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten in der Polyetherkette von maximal 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyetheralkohole am Kettenende einen Propylenoxidblock. Für die Herstellung von Polyurethan-Formweichschaumstoffen werden insbesondere Polyetheralkohole mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen und einem Ethylenoxid-Endblock in einer Menge von < 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, verwendet.

Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt bei den hierfür üblichen Bedingungen, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt zwischen 90 bis 140°C, insbesondere zwischen 100 bis 130°C und Drücken im Bereich von 0 bis 20 bar, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 bar und insbesondere im Bereich von 0 bis 5 bar. Die Mischung aus Startsubstanz und DMC-Katalysator kann vor Beginn der Alkoxylierung gemäß der Lehre von WO 98/52689 durch Strippen vorbehandelt werden.

Nach Beendigung der Anlagerung der Alkylenoxide wird der Polyetheralkohol nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, indem die nicht umgesetzten Alkylenoxide sowie leicht flüchtige Bestandteile entfernt werden, üblicherweise durch Destillation, Wasserdampf- oder Gasstrippen und oder anderen Methoden der Desodorierung. Falls erforderlich, kann auch eine Filtration erfolgen.

Der erfindungsgemäße Gehalt an DMC-Katalysator im Polyetheralkohol kann, wie ausgeführt, durch verschiedene Möglichkeiten eingestellt werden. So ist es möglich, vor Beginn der Reaktion die Menge an DMC-Katalysator zur Reaktion einzusetzen, die dem erfindungsgemäßen Gehalt dieser Verbindung im Endprodukt entspricht. Bei Einsatz einer höheren Menge an DMC-Katalysator bei der Herstellung der Polyetheralkohole kann der überschüssige Anteil nach der Umsetzung aus dem Polyetheralkohol entfernt werden. Hierfür sind die üblichen und bekannten Methoden der Reinigung der Polyetheralkohole geeignet, beispielsweise die Filtration, die als Tiefenfiltration oder mittels einer Membran durchgeführt werden kann, oder die Sedimentation, beispielsweise mittels Zentrifugieren.

Die so hergestellten Polyetheralkohole werden, wie beschrieben, vorzugsweise als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt.

5

Zu den übrigen für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Ausgangsstoffen ist im einzelnen folgendes zu sagen.

Als Polyisocyanate kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uret-dion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate.

20

Für die Herstellung von Blockweichschaumstoffen wird insbesondere TDI eingesetzt, während bei der Herstellung von Formschäumen vorzugsweise MDI und seine höheren Homologen eingesetzt werden.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen eingesetzt werden, können vorzugsweise Polyole verwendet werden. Unter den Polyolen haben die Polyetherpolyole und die Polyesterpolyole die größte technische Bedeutung. Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Polyesterpolyole werden zumeist durch Veresterung von mehrfunktionellen Carbon-säuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt.

35

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gehören auch die Kettenverlängerer und/oder Vernetzer, die gegebenenfalls mit eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich um mindestens zweifunktionelle Amine und/oder Alkohole mit Molekulargewichten im Bereich von 60 bis 400.

40

Als Treibmittel werden zumeist Wasser, bei der Reaktionstemperatur der Urethanreaktion gasförmige, gegenüber den Ausgangsstoffen der Polyurethane inerte Verbindungen, sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel, sowie Gemische daraus eingesetzt. Als physikalisch wirkende Treibmittel werden zumeist Kohlenwasser-

45

stoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ketone, Acetale, Ether, Inertgase wie Kohlendioxid oder Edelgase eingesetzt.

- 5 Als Katalysatoren werden vorzugsweise Aminverbindungen und/oder Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze und/oder metallorganische Verbindungen, eingesetzt. Insbesondere werden als Katalysatoren bekannte tertiäre Amine und/oder mit organische Metallverbindungen verwendet. Als organische Metallverbindungen
- 10 kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbon-
- 15 säuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutyl-zinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Als für diesen Zweck übliche organische Amine seien beispielhaft genannt: Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin,
- 20 Dimethylcyclohexylamin. Die beschriebenen Katalysatoren können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es bevorzugt, organische Metallverbindungen als Katalysatoren einzusetzen, da diese mit
- 25 den Multimetallcyanidverbindungen am besten verträglich sind.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise Trennmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel verwendet.

30

In der Technik ist es üblich, alle Einsatzstoffe mit Ausnahme der Polyisocyanate zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vermischen und diese mit den Polyisocyanaten zum Polyurethan umzusetzen.

35

Die Herstellung der Polyurethane kann nach dem sogenannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren erfolgen. Die Polyurethan-Weichschaumstoffe können sowohl Blockschäume als auch Formschäume sein.

40

Eine Übersicht über die Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanen sowie die dazu angewendeten Verfahren findet sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983

45 und 3. Auflage 1993.

Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen eingesetzt werden, da es bei der Verschäumung von großen Blöcken in verstärktem Maße zu Kernverfärbungen bis hin zur Kernverbrennung 5 kommen kann.

Überraschenderweise zeigen die in Anwesenheit von Multimetallcyanidverbindungen in der erfindungsgemäßen Menge in den Polyetheralkoholen hergestellten Weichschäume gegenüber solchen, die 10 einen geringeren oder höheren Gehalt an Multimetallcyanidverbindungen aufwiesen, auch ein deutlich verbessertes Aushärtverhalten ohne Rißbildung. Es trat keinerlei Kernverfärbung auf. Dies war für den Fachmann nicht vorhersehbar, da allgemein bekannt ist, dass Schwermetalle die Neigung zur Rißbildung verstärken.

15 Überraschenderweise zeigen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Weichschaumstoffe auch bei Einwirkung von Feuchtigkeit keine oder nur eine außerordentlich geringe Exposition von Schwermetallen. Insbesondere bei Verwendung 20 von kristallinen Multimetallcyanidverbindungen als Katalysatoren bei der Herstellung der eingesetzten Polyetheralkohole werden die Metalle wirksam in der Schaummatrix fixiert.

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole können zu Polyurethan- 25 Weichschaumstoffen mit einer hohen Offenporigkeit bzw. hohen Luftdurchlässigkeit und einer störungsfreien Schaumstruktur ohne Rißbildung und Kernverbrennung verarbeitet werden.

Auf Grund ihrer sehr geringen Exposition von Schwermetallen sind 30 sie besonders für die Anwendung als Matratzen und Möbel geeignet.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

35 Beispiel 1 - Herstellung von DMC-Blockweichschaumstoff

Die in der Tabelle 1 genannten Ausgangsprodukte wurden in den aufgeführten Mengenverhältnissen zur Umsetzung gebracht.

40 Alle Komponenten außer dem Isocyanat Lupranat® T80 A wurden zunächst durch intensives Mischen zu einer Polyolkomponente vereinigt. Danach wurde das Lupranat® T80 A unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Form vergossen, worin sie zum Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte.

45

Tabelle 1:

5	Polyetherpolyol	[Gew%]	100,00	100,00
	Wasser	[Gew%]	2,85	2,60
	Dabco® 33LV	[Gew%]	0,05	0,05
	Niax® A1	[Gew%]	0,05	0,03
	Dimethylethanolamin	[Gew%]	0,10	0,10
10	Kosmos® 29	[Gew%]	0,215	0,21
	Tegostab® 8036	[Gew%]	1,00	1,00
	Lupranat® T 80- Index		108	108
	Lupranat® T 80 - Menge	[Gew%]	37,33	35,16
15	Verarbeitbarkeit (Ausbeute / Steigprofil / Zellstruktur / Risse / Schrumpf / Verdichtung / Blockform / Offenzelligkeit)		gut	gut
	Kernverfärbung		keine	keine
20	Dichte	oben [kg/m ³]	30,8	33,7
		Mitte [kg/m ³]	32,2	34,8
		unten [kg/m ³]	32,5	34,9
	Eindruckhärte 40 %	oben [N]	164	167
25		Mitte [N]	173	187
		Unten [N]	162	174
	Stauchhärte 40 %	oben [kPa]	3,9	4,1
		Mitte [kPa]	4,1	4,4
30		unten [kPa]	3,8	4,1
	Luftwiderstand, Mitte [l/min]		125	112
	Rückprallelastizität [%]		57	59
	Zugfestigkeit [kPa]		131	117
	Dehnung ¹² [%]		181	158

Beispiel 2 - Bestimmung der Migration von Cobalt aus dem Schaumstoff, gemäß Beispiel 1

Proben: Schaumwürfel mit den Maßen 100 x 100 x 50 mm

Simulans/

40 Prüfmigrationsmittel: Künstlicher Schweiß gemäß DIN 53160
 Migrationsbedingungen: 24 h bei 40°C; die beiden Prüfkörper
 - werden jeweils in ca. 500 ml künstlichem Schweiß in einer Migrationszelle mit Abdeckung gelagert -.

45

Bestimmungsmethode: Nach Lagerung und abkühlen auf Raumtemperatur wurden Prüfkörper und Migrationslösung getrennt, wobei die Migrationslösung im Schaumkörper via Abtropfen entfernt wurde. Im Migrat wurde Cobalt atomspektroskopisch bestimmt.

Bestimmungsgrenze: $w(\text{Co})$ ca. 0,01 mg/l

Ergebnisse: Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Dabei erfolgt die Angabe in $\mu\text{g/kg}$ unter der Annahme, dass 1 kg Prüfmigrationsmittel mit 6 dm^2 in Kontakt steht:

Tabelle 2

Analyse	Simulans/ Prüfmigrationsmittel:	Migration	
		$\mu\text{g}/\text{dm}^2$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Cobalt	Künstlicher Schweiß	< 1,2	< 7

Aus dem ermittelten Cobaltgehalt (Bestimmungsgrenze), der Einwaage des Prüfmigrationsmittels sowie der Einwaage der Prüfkörper lässt sich der maximale Anteil an extrahierbarem Cobalt $(\text{Co})_{\text{Migration}}$ ableiten. Unter den angegebenen Prüfbedingungen beträgt der Wert $w(\text{Co})_{\text{Migration}} < 0,3 \mu\text{g/kg}$.

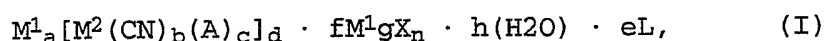
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen
 5 durch Umsetzung von
- a) Polyisocyanaten mit
 - b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
 reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von
 - 10 c) Treibmitteln,

dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens
 zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b)
 mindestens ein Polyetheralkohol, herstellbar durch Umsetzung
 15 von Alkylenoxiden mit H-funktionellen Startsubstanzen in
 Gegenwart von DMC-Katalysatoren, mit einem Gehalt an DMC-
 Katalysatoren im Bereich zwischen 0,1 bis 1000 ppm, bezogen
 auf das Gewicht des Polyetheralkohols, eingesetzt werden.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
 reaktiven Wasserstoffatomen einen Gehalt an Multimetall-
 cyanidverbindungen von 1 bis 500 ppm aufweisen.

- 25 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass die Multimetallcyanidverbindung die allgemeine Formel
 (I)



30

wobei

- M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
 Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺,
 35 Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,
 Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺,

- M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
 Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺,
 40 Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

45

- 5 A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
 Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thio-
 cyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder
 Nitrat,
- X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
 Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thio-
 cyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder
 Nitrat,
- 10 L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der
 Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether,
 Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone,
 Lactame und Sulfide,
- 15 bedeuten, sowie
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektro-
 neutralität der Verbindung gewährleistet ist, und
- 20 e die Koordinationszahl des Liganden oder 0 bedeutet,
- f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
 bedeutet, sowie
- 25 h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
 bedeutet.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 in der Formel M^1 Zink und M^2 Kobalt bedeuten.
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet,
 dass die Multimetallcyanidverbindung kristallin ist.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 als Treibmittel Wasser eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
 Umsetzung der Polyisocyanate a) mit den Verbindungen mit
40 mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoff-
 atomen b) in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als
45 Katalysatoren Zinnverbindungen und oder Amine eingesetzt
 werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethan-Weichschaumstoff ein Blockweichschaumstoff ist.
10. Polyurethan-Weichschaumstoffe ohne Kernverbrennung, herstell-
5 bar nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
11. 11. Polyurethan-Weichschaumstoffe herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethan-Weichschaumstoffe extrahierbare Schwermetalle unterhalb der Grenzen des Öko-Tex Standard 100 nach Produktklasse
10 2 bis 4 aufweisen von:
- | | | | |
|----|------------------|------|-----|
| | Blei (Pb) | 1,0 | ppm |
| | Cadmium (Cd) | 0,1 | ppm |
| | Chrom (Cr) | 2,0 | ppm |
| 15 | Cobalt (Co) | 4,0 | ppm |
| | Kupfer (Cu) | 50,0 | ppm |
| | Nickel (Ni) | 4,0 | ppm |
| | Quecksilber (Hg) | 0,02 | ppm |
- 20 12. Verwendung von Polyurethan-Weichschaumstoffen nach Beispiel 11 zur Herstellung von Matratzen und Möbeln.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International / ation No

PCT/EP 02/07887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/26 B01J27/26 C08G18/48

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B01J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 958 994 A (SLOAN OLIVER D ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) claim 1; table 1 column 7, line 65 -column 8, line 22 ----	1-12
X	WO 00 04071 A (LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NE ;ARCO CHEM TECH (US)) 27 January 2000 (2000-01-27) example 1; table 1 ----	1-12
X	WO 97 23544 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 3 July 1997 (1997-07-03) claims 1-3 example 7 page 1, line 22 page 6, line 17 - line 21 ----- -/--	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

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

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2003

Date of mailing of the international search report

27/01/2003

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

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07887

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9 September 1998 (1998-09-09) examples 3,4 page 1, line 15 - line 17 ---	1-12
X	WO 00 74845 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); BAUER STEPHAN (DE); ERBES JOE) 14 December 2000 (2000-12-14) examples 7-9 page 1, line 20 ---	1-12
A	WO 98 52689 A (ARCO CHEM TECH NL BV ; ARCO CHEM TECH (US)) 26 November 1998 (1998-11-26) table 1 ---	1-12
A	EP 0 759 450 A (ARCO CHEM TECH) 26 February 1997 (1997-02-26) cited in the application table 1 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International / Application No

PCT/EP 02/07887

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5958994	A	28-09-1999	US 6083420 A	04-07-2000
WO 0004071	A	27-01-2000	US 6063309 A	16-05-2000
			AU 5036199 A	07-02-2000
			BR 9912064 A	03-04-2001
			CA 2337206 A1	27-01-2000
			CN 1309679 T	22-08-2001
			WO 0004071 A1	27-01-2000
			EP 1097179 A1	09-05-2001
			HU 0102717 A2	28-11-2001
			JP 2002520460 T	09-07-2002
			PL 345412 A1	17-12-2001
			US 6218444 B1	17-04-2001
WO 9723544	A	03-07-1997	US 5767323 A	16-06-1998
			AU 715766 B2	10-02-2000
			AU 1302797 A	17-07-1997
			BR 9612255 A	13-07-1999
			CA 2241269 A1	03-07-1997
			CN 1208426 A ,B	17-02-1999
			CZ 9801965 A3	13-01-1999
			WO 9723544 A1	03-07-1997
			EP 0868468 A1	07-10-1998
			JP 2000513389 T	10-10-2000
			PL 327313 A1	07-12-1998
			RU 2178426 C2	20-01-2002
			TW 420690 B	01-02-2001
EP 0862947	A	09-09-1998	DE 19709031 A1	10-09-1998
			US 6303533 B1	16-10-2001
			CA 2228651 A1	06-09-1998
			EP 0862947 A1	09-09-1998
			JP 10277398 A	20-10-1998
WO 0074845	A	14-12-2000	US 2002032121 A1	14-03-2002
			AU 5396000 A	28-12-2000
			WO 0074845 A1	14-12-2000
			EP 1194229 A1	10-04-2002
WO 9852689	A	26-11-1998	US 5844070 A	01-12-1998
			AU 7642798 A	11-12-1998
			BR 9809835 A	20-06-2000
			CN 1259887 T	12-07-2000
			WO 9852689 A1	26-11-1998
			EP 0981407 A1	01-03-2000
			JP 2001525878 T	11-12-2001
EP 0759450	A	26-02-1997	US 5811829 A	22-09-1998
			AT 226602 T	15-11-2002
			AU 702431 B2	18-02-1999
			AU 6201496 A	13-02-1997
			BR 9603364 A	12-05-1998
			CA 2182910 A1	11-02-1997
			CN 1151996 A ,B	18-06-1997
			DE 69624424 D1	28-11-2002
			EP 0759450 A2	26-02-1997
			HU 9602195 A2	28-05-1997
			JP 9132630 A	20-05-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07887

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0759450	A	SG 55224 A1	21-12-1998
		TW 440573 B	16-06-2001
		US 5919888 A	06-07-1999
		US 6036879 A	14-03-2000
		ZA 9606792 A	12-02-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale: anzeichen

PCT/EP 02/07887

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/26 B01J27/26 C08G18/48

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 958 994 A (SLOAN OLIVER D ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) Anspruch 1; Tabelle 1 Spalte 7, Zeile 65 - Spalte 8, Zeile 22 ---	1-12
X	WO 00 04071 A (LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NE ; ARCO CHEM TECH (US)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) Beispiel 1; Tabelle 1 ---	1-12
X	WO 97 23544 A (ARCO CHEM TECH NL BV ; ARCO CHEM TECH (US)) 3. Juli 1997 (1997-07-03) Ansprüche 1-3 Beispiel 7 Seite 1, Zeile 22 Seite 6, Zeile 17 - Zeile 21 --- -/--	1-12

☒ 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/2003

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

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Anzeichen
PCT/EP 02/07887

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9. September 1998 (1998-09-09) Beispiele 3,4 Seite 1, Zeile 15 - Zeile 17 ----	1-12
X	WO 00 74845 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); BAUER STEPHAN (DE); ERBES JOE) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) Beispiele 7-9 Seite 1, Zeile 20 ----	1-12
A	WO 98 52689 A (ARCO CHEM TECH NL BV ; ARCO CHEM TECH (US)) 26. November 1998 (1998-11-26) Tabelle 1 ----	1-12
A	EP 0 759 450 A (ARCO CHEM TECH) 26. Februar 1997 (1997-02-26) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales | nzeichen

PCT/EP 02/07887

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5958994	A	28-09-1999	US	6083420 A	04-07-2000
WO 0004071	A	27-01-2000	US	6063309 A	16-05-2000
			AU	5036199 A	07-02-2000
			BR	9912064 A	03-04-2001
			CA	2337206 A1	27-01-2000
			CN	1309679 T	22-08-2001
			WO	0004071 A1	27-01-2000
			EP	1097179 A1	09-05-2001
			HU	0102717 A2	28-11-2001
			JP	2002520460 T	09-07-2002
			PL	345412 A1	17-12-2001
			US	6218444 B1	17-04-2001
WO 9723544	A	03-07-1997	US	5767323 A	16-06-1998
			AU	715766 B2	10-02-2000
			AU	1302797 A	17-07-1997
			BR	9612255 A	13-07-1999
			CA	2241269 A1	03-07-1997
			CN	1208426 A ,B	17-02-1999
			CZ	9801965 A3	13-01-1999
			WO	9723544 A1	03-07-1997
			EP	0868468 A1	07-10-1998
			JP	2000513389 T	10-10-2000
			PL	327313 A1	07-12-1998
			RU	2178426 C2	20-01-2002
			TW	420690 B	01-02-2001
EP 0862947	A	09-09-1998	DE	19709031 A1	10-09-1998
			US	6303533 B1	16-10-2001
			CA	2228651 A1	06-09-1998
			EP	0862947 A1	09-09-1998
			JP	10277398 A	20-10-1998
WO 0074845	A	14-12-2000	US	2002032121 A1	14-03-2002
			AU	5396000 A	28-12-2000
			WO	0074845 A1	14-12-2000
			EP	1194229 A1	10-04-2002
WO 9852689	A	26-11-1998	US	5844070 A	01-12-1998
			AU	7642798 A	11-12-1998
			BR	9809835 A	20-06-2000
			CN	1259887 T	12-07-2000
			WO	9852689 A1	26-11-1998
			EP	0981407 A1	01-03-2000
			JP	2001525878 T	11-12-2001
EP 0759450	A	26-02-1997	US	5811829 A	22-09-1998
			AT	226602 T	15-11-2002
			AU	702431 B2	18-02-1999
			AU	6201496 A	13-02-1997
			BR	9603364 A	12-05-1998
			CA	2182910 A1	11-02-1997
			CN	1151996 A ,B	18-06-1997
			DE	69624424 D1	28-11-2002
			EP	0759450 A2	26-02-1997
			HU	9602195 A2	28-05-1997
			JP	9132630 A	20-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 02/07887

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0759450	A	SG 55224 A1	21-12-1998
		TW 440573 B	16-06-2001
		US 5919888 A	06-07-1999
		US 6036879 A	14-03-2000
		ZA 9606792 A	12-02-1997