

(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  
6. Januar 2011 (06.01.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/000546 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**C08G 18/42** (2006.01) **C08G 18/18** (2006.01)

**Klaus** [DE/DE]; Hans-Böckler-Str. 9a, 41539 Dormagen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003935

(74) **Anwalt: BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Juni 2010 (29.06.2010)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 031 218.8 1. Juli 2009 (01.07.2009) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

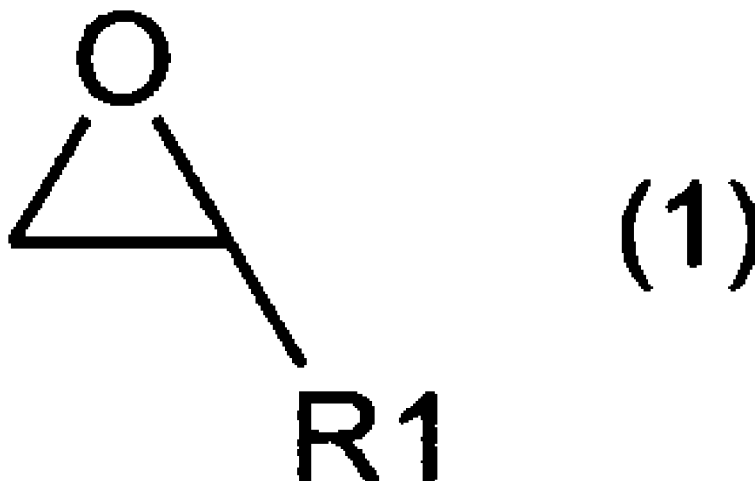
(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **NEFZGER, Hartmut** [DE/DE]; Zu den Fussfällen 24, 50259 Pulheim (DE). **HOFMANN, Jörg** [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, 47829 Krefeld (DE). **KLESCZEWSKI, Bert** [DE/DE]; Vor Selkoren 16, 51069 Köln (DE). **BAUER, Erika** [DE/DE]; Brabanter Str. 8, 41363 Jüchen (DE). **LORENZ,**

(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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF A POLYURETHANE POLYMER COMPRISING POLYESTER POLYOLS THAT CONTAIN TERMINAL SECONDARY HYDROXYL GROUPS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYURETHAN-POLYMERS MIT SEKUNDÄREN HYDROXYL-ENDGRUPPEN UMFASSENDEN POLYESTERPOLYOLEN



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a polyurethane polymer, comprising the step of reacting A) polyester polyols comprising terminal secondary hydroxyl groups which can be obtained from the reaction of a polyester containing terminal carboxyl groups with an epoxide of general formula (1), wherein R1 represents an alkyl group or an aryl group, and wherein the polyester containing terminal carboxyl groups has an acid number ranging from  $\geq 25$  mg KOH/g to  $\leq 400$  mg KOH/g and a hydroxyl number of  $\leq 5$  mg KOH/g, with B) polyisocyanates selected from the group comprising toluylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, polymeric diphenylmethane diisocyanate, xylylene diisocyanate, naphthylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, diisocyanato dicyclohexylmethane, and/or isophorone diisocyanate. The invention further relates to polyurethane polymers produced using such a method.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/000546 A1



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)

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Polymers, umfassend den Schritt der Reaktion von A) Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, welche erhältlich sind aus der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid der allgemeinen Formel (1), wobei R1 für einen Alkylrest oder einen Arylrest steht und wobei der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester eine Säurezahl von  $\geq 25$  mg KOH/g bis  $\leq 400$  mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von  $\leq 5$  mg KOH/g aufweist, mit B) Polyisocyanaten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, polymeres Diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Hexamethylylendiisocyanat, Diisocyanatodicyclohexylmethan und/oder Isophorondiisocyanat. Die Erfindung betrifft weiterhin nach einem solchen Verfahren hergestellte Polyurethan-Polymere.

Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Polymers mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen umfassenden Polyesterpolyolen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Polymers, umfassend den Schritt der Reaktion von

- 5 A) Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen mit  
B) Polyisocyanaten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, polymeres Diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Diisocyanatodicyclohexylmethan und/oder Isophorondiisocyanat. Die Erfindung betrifft weiterhin nach einem solchen Verfahren hergestellte  
10 Polyurethan-Polymere.

Für die Herstellung von Polyurethan-Polymeren technisch relevante Polyesterpolyole weisen als Folge der zu ihrem Aufbau verwendeten  $\alpha,\omega$ -Diole primäre Hydroxyl-Endgruppen auf. Der Einsatz von Diolen mit vollständig oder teilweise sekundären Hydroxyl-Endgruppen wie etwa 1,2-Propylenglykol oder Dipropylenglykol führt zu Polyesterpolyolen, die bezüglich der Endgruppen  
15 in etwa so ausgestattet sind wie die sie aufbauenden Diole. Im Fall von 1,2-Propylenglykol wären circa 50% der Hydroxyl-Endgruppen sekundär.

Diole, welche nur sekundäre Hydroxyl-Endgruppen aufweisen wie zum Beispiel 2,3-Butandiol spielen aufgrund der im Markt zur Verfügung stehenden Mengen und des Preises im technischen Maßstab keine Rolle. Erschwerend kommt bei allen sekundäre Hydroxyl-Gruppen aufweisenden  
20 Diolen in der Polyestersynthese hinzu, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Dicarbonsäuren geringer ist.

Von besonderem Nachteil ist weiterhin, dass die Eigenschaften der aus derartigen Polyestern hergestellten Polyurethane als Folge der zahlreichen kurzen Alkylseitengruppen deutlich schlechter sind als die von solchen Polyurethanen, die aus  $\alpha,\omega$ -Diolen erhalten werden.  
25 Demzufolge sind konventionelle Polyesterpolyole, die mit den erwähnten Diolen mit zumindest teilweise sekundären Hydroxyl-Endgruppen hergestellt werden, sowohl teurer in den Fertigungskosten, zum Teil teurer in den Materialkosten als auch weniger geeignet zur Herstellung von hochwertigen Polyurethanen. Deswegen haben Polyesterpolyole mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen im Gegensatz zu Polyetherpolyolen bislang technisch keine relevante Bedeutung.

30 Es wäre wünschenswert, Polyesterpolyole zur Verfügung zu haben, die in ihrem Inneren  $\alpha,\omega$ -Diol-Einheiten enthalten und an ihrem Kettenende eine Einheit mit sekundären Hydroxyl-Gruppen. Ein derartiger Aufbau hätte eine verringerte Reaktivität gegenüber Polyisocyanaten zur Folge und ermöglicht es beispielsweise im Bereich der Polyurethan-Weichschäume, neben den

Aminkatalysatoren, die hauptsächlich die Wasser-Reaktion treiben, auch zusätzliche Urethanisierungskatalysatoren wie Zinnsalze einzusetzen. Insbesondere eröffnet sich dadurch die im Bereich der Polyether-Polyurethanschäume breit genutzte Möglichkeit, diese beiden Reaktionen besser aufeinander abzustimmen und dadurch zum Beispiel Verarbeitungsvorteile bei  
5 der Herstellung von Polyester-Polyurethan-Weichschäumen zu erhalten.

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

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

30 EP 0 010 805 A1 offenbart eine Pulverbeschichtung auf der Basis von Carboxylgruppen-terminierten Polyestern, einer Epoxyverbindung und einer Cholinverbindung der Formel  $[Y-CH_2-CH_2-N(-CH_3)_3]^+ X^{n-}$ , in der X OR oder  $-O-C(O)-R$  ist und R Wasserstoff oder eine  $C_{1-40}$ -Gruppe ist und  $X^{n-}$  ein Anion ist. Vorzugsweise ist Y OH oder eine Gruppe  $-O-C(O)-R$ . Diese Pulverbeschichtungen sind weniger anfällig für das Vergilben und nicht toxisch. Die

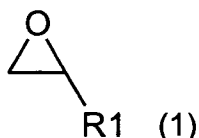
Epoxyverbindung weist gemäß dieser Schrift allerdings im Durchschnitt zwei oder mehr Epoxygruppen pro Molekül auf. Die Epoxyverbindung dient hier dazu, um Polyestermoleküle miteinander zu vernetzen und nicht zum Aufbau von OH-terminierten Polyestermolekülen.

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

Es besteht folglich weiterhin der Bedarf an alternativen Herstellungsverfahren für Polyurethan-Polymere. Insbesondere besteht ein Bedarf an solchen Verfahren unter Verwendung von gemäß alternativen Wegen hergestellten Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Polymers, umfassend den Schritt der Reaktion von

A) Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, welche erhältlich sind aus der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid der allgemeinen  
 20 Formel (1):



wobei R1 für einen Alkylrest oder einen Arylrest steht und wobei der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester eine Säurezahl von  $\geq 25$  mg KOH/g bis  $\leq 400$  mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von  $\leq 5$  mg KOH/g aufweist

25 mit

B1) Polyisocyanaten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI), polymeres Diphenylmethandiisocyanat (PMDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Naphthylendiisocyanat (NDI), Hexamethylenendiisocyanat (HDI), Diisocyanatodicyclohexylmethan (H<sub>12</sub>-MDI) und/oder Isophorondiisocyanat (IPDI);

30 B2) Prepolymeren der in B1) genannten Polyisocyanate;

B3) Allophanaten, Harnstoffen, Biureten, Isocyanuraten, Uretidionen und/oder Carbodiimiden der in B1) genannten Polyisocyanate; und/oder

B4) Carbodiimid/Uretonimin-Derivaten der in B1) genannten Polyisocyanate.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass wegen der geringeren  
5 Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären Hydroxyl-Endgruppen bei den eingesetzten Polyesterpolyolen in der Herstellung von Polyurethan-Polymeren wie Polyurethan-Schäumen und insbesondere Polyurethan-Weichschäumen eine größere Bandbreite an Katalysatorsystemen einsetzbar ist. Insbesondere können teilweise Zinnkatalysatoren als Ersatz für Aminkatalysatoren verwendet werden. Ein geringerer Anteil an Aminkatalysatoren wirkt sich günstig auf  
10 Eigenschaften wie Geruch und Alterungsbeständigkeit der Polyurethane aus. Speziell konnte gezeigt werden, dass auch mit einem kommerziell günstigem Isomerengemisch von 2,4-TDI : 2,6-TDI 80 : 20 (T80) ein brauchbarer Polyurethanweichschaum erhalten wird.

Ausdrücklich mit eingeschlossen im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren durch Reaktion von Polyolen A) mit den Polyisocyanaten B1), B2),  
15 B3) und/oder B4).

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

Vorteilhafterweise ist die Alkoholkomponente, aus der der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester aufgebaut wird, ein  $\alpha,\omega$ -Polyol, insbesondere ein  $\alpha,\omega$ -Diol oder zu mindestens 90 Mol-% ein  $\alpha,\omega$ -Diol.

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

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyester-carboxylate haben überwiegend Carboxyl-Endgruppen. So können die Endgruppen beispielsweise in einem Anteil von  $\geq 90$  mol-%, von  $\geq 95$

- mol-% oder von  $\geq 98$  mol-% Carboxylgruppen sein. Demgegenüber weisen sie nur in einem sehr untergeordnetem Maße Hydroxyl-Endgruppen auf, wie sich aus der erfindungsgemäßen Vorgabe der Hydroxylzahlen ergibt. Unabhängig zum vorher Ausgeführten kann beispielsweise die Anzahl der Carboxyl-Endgruppen die Anzahl der Hydroxyl-Endgruppen um das  $\geq 5$ -fache oder sogar das  $\geq 10$ -fache übersteigen. Geeignete Polyester-carboxylate können Molekulargewichte im Bereich von  $\geq 400$  Da bis  $\leq 10000$  Da, bevorzugt von  $\geq 450$  bis  $\leq 6000$  Da, aufweisen. Ebenfalls unabhängig vom vorher Ausgeführten kann die Anzahl der Carboxyl-Endgruppen im Polyester-carboxylat 2, 3, 4, 5 oder 6 betragen. Die durchschnittliche Funktionalität der Polyester-carboxylate kann beispielsweise  $\geq 2$  bis  $\leq 3$  sein.
- 10 Zur Herstellung der Polyester-carboxylate einsetzbare niedermolekulare Polyole sind insbesondere solche mit Hydroxylfunktionalitäten von  $\geq 2$  bis  $\leq 8$ . Sie haben zum Beispiel  $\geq 2$  bis  $\leq 36$ , bevorzugt  $\geq 2$  bis  $\leq 12$  C-Atome. Allgemein ist es vorteilhaft, wenn die Polyole  $\alpha,\omega$ -Polyole, insbesondere  $\alpha,\omega$ -Diole oder zu mindestens 90 Mol-%  $\alpha,\omega$ -Diole sind. Ganz besonders bevorzugt sind Polyole aus der Gruppe umfassend Ethylenglykol und Diethylenglykol und deren höhere
- 15 Homologe, weiterhin 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol und deren höhere Homologe, weiterhin 2-Methylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 3-Methylpentandiol-1,5, weiterhin Glycerin, Pentaerythrit, 1,1,1-Trimethylolpropan und/oder Kohlenhydrate mit 5 bis 12 C-Atomen, wie Isosorbid.
- 20 Ebenfalls einsetzbar sind weiterhin 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol und dessen höhere Homologe.

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

- Zur Herstellung der Polyester-carboxylate einsetzbare niedermolekulare Polycarbonsäuren oder deren Säureäquivalente wie zum Beispiel Anhydride haben insbesondere 2 bis 36, bevorzugt 2 bis 12 C-Atome. Die niedermolekularen Polycarbonsäuren können aliphatisch oder aromatisch sein. Sie können ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Azelainsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Phthalsäure,
- 30 Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellitsäure und/oder Trimellitsäure.

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

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

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

Das Epoxid der allgemeinen Formel (1) ist ein terminales Epoxid mit einem Substituenten R1,  
welcher ein Alkylrest oder ein Arylrest sein kann. Der Begriff "Alkyl" umfasst allgemein im  
Zusammenhang der gesamten Erfindung Substituenten aus der Gruppe n-Alkyl, verzweigtes Alkyl  
15 und/oder Cycloalkyl. Der Begriff "Aryl" umfasst allgemein im Zusammenhang der gesamten  
Erfindung Substituenten aus der Gruppe einkernige Carbo- oder Heteroarylsubstituenten und/oder  
mehrkernige Carbo- oder Heteroarylsubstituenten. Das molare Verhältnis von Epoxid zu Carboxyl-  
Endgruppe im erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise in einem Bereich von  $\geq 0,9:1$  bis  
 $\leq 10:1$ , bevorzugt von  $\geq 0,95:1$  bis  $\leq 5:1$  und mehr bevorzugt von  $\geq 0,98:1$  bis  $\leq 3:1$  liegen.

20 Die Reaktion der Polyestercarboxylate mit dem Epoxid erfolgt in Gegenwart eines Katalysators,  
welcher mindestens ein Stickstoffatom im Molekül umfasst. Die Menge dieses stickstoffhaltigen  
Katalysators, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, kann beispielsweise  $\geq 10$  ppm  
bis  $\leq 10000$  ppm, bevorzugt  $\geq 50$  ppm bis  $\leq 5000$  ppm und mehr bevorzugt  $\geq 100$  ppm bis  $\leq 2000$   
ppm betragen.

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

30 Die Polyisocyanate der Gruppe B1) sind hinsichtlich der Isomere von einzelnen Mitgliedern der  
Gruppe zunächst nicht weiter beschränkt. So können beispielsweise 2,4-TDI oder 2,6-TDI sowie  
im Fall des MDI die 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Isomere eingesetzt werden. Polymeres MDI kann  
beispielsweise 6, 7, 8, 9 oder 10 MDI-Monomere enthalten.



Die in Gruppe B2) genannten Prepolymere können beispielsweise Reaktionsprodukte der Polyisocyanate B1) mit Polyesterpolyolen A) oder aber beliebigen anderen Polyolen sein.

Die in Gruppe B3) genannten Allophanate, Harnstoffe, Biurete, Isocyanurate, Uretidione und/oder Carbodiimide der Polyisocyanate B1) können Derivate der einzelnen Polyisocyanate oder aber  
5 auch beliebige gemischte Derivate der Polyisocyanate untereinander und miteinander sein.

Die in Gruppe B4) genannten Carbodiimid/Uretonimin-Derivate der Polyisocyanate B1) werden unter Kohlendioxidabspaltung durch Erhitzen der Isocyanate mit geeigneten Katalysatoren erhalten. Üblicherweise werden Katalysatoren aus der Phosphorinoxidreihe eingesetzt. Kommerziell eingesetzt werden beispielsweise Carbodiimide/Uretonimine des 4,4'-MDI  
10 (Desmodur CD-S® der Firma Bayer MaterialScience AG).

Die Herstellung der Polyurethan-Polymere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann unter Zuhilfenahme der dem Fachmann bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe wie beispielsweise Wasser, Treibmittel, Emulgatoren, Schaumstabilisatoren, Füllstoffen, etc. erfolgen. Weiterhin können die üblichen Kennzahlen für das Verhältnis zwischen NCO- und OH-Gruppen wie beispielsweise 95,  
15 100 oder 105 eingestellt werden.

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

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

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der Herstellung der Polyesterpolyole A) der Carboxyl-Endgruppen umfassende Polyester erhältlich aus der Reaktion von

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

mit

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

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

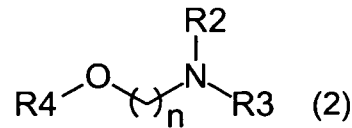
In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet in der Herstellung der Polyesterpolyole A) die Reaktion mit dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) bei einer Temperatur von  $\geq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $\leq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  statt. Die Reaktionstemperatur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

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

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der Herstellung der  
30 Polyesterpolyole A) die Reaktion des Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, welcher pro Molekül mindestens ein Stickstoffatom umfasst.

Hinsichtlich des Katalysators in der Herstellung der Polyesterpolyole A) ist es beispielsweise möglich, dass der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:

- Amine der allgemeinen Formel (2):



wobei gilt:

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

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

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

R4 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

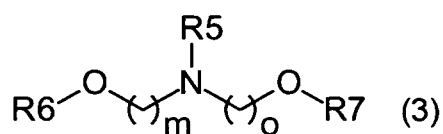
R4 steht für  $-(\text{CH}_2)_x-\text{N}(\text{R41})(\text{R42})$ , wobei gilt:

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

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

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

- Amine der allgemeinen Formel (3):



wobei gilt:

R5 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

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

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

und/oder:

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

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

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

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

Hinsichtlich des Katalysators in der Herstellung der Polyesterpolyole A) ist es bevorzugt, dass in dem Amin der allgemeinen Formel (2) R2 und R3 Methyl sind, R4 Wasserstoff ist und n = 2 ist  
15 oder aber R2 und R3 Methyl sind, R4  $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$  ist und n = 2 ist. Insgesamt ergibt sich also entweder N,N-Dimethylethanolamin oder Bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether.

Hinsichtlich des Katalysators in der Herstellung der Polyesterpolyole A) ist es weiterhin bevorzugt, dass in dem Amin der allgemeinen Formel (3) R5 Methyl ist, R6 und R7 Wasserstoff sind, m = 2 ist und o = 2 ist. Insgesamt ergibt sich also N-Methyldiethanolamin.

20 Solche Verbindungen können in bestimmten Varianten auch als sogenannte Treibkatalysatoren verwendet werden, das heißt, sie katalysieren bevorzugt die Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxid, in geringerem Ausmaß auch deren Reaktion mit Hydroxylgruppen unter Bildung von Urethangruppen. Daher kann diese Zusammensetzung unmittelbar weiter in der Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Bevorzugt sind N,N-  
25 Dimethylethanolamin, Bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether oder N-Methyldiethanolamin.

Die Menge der genannten Katalysator-Verbindungen kann relativ zum erfindungsgemäßen Polyol beispielsweise  $\geq 10$  ppm bis  $\leq 10000$  ppm, bevorzugt  $\geq 50$  ppm bis  $\leq 5000$  ppm und mehr bevorzugt  $\geq 100$  ppm bis  $\leq 2000$  ppm betragen.

30 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in der Herstellung des Polyurethan-Polymers Zinn umfassende Katalysatoren eingesetzt, welche einen Anteil an der insgesamt in der Herstellung des Polyurethan-Polymers verwendeten Katalysatormenge von  $\geq 5$  Gewichts-% bis  $\leq 99$  Gewichts-% aufweisen. Beispiele für solche Urethanisierungskatalysatoren

- sind neben schwefelhaltigen Verbindungen wie Di-n-octyl-zinnmercaptid vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexanoat und Zinn (II)-laurat und die Zinn (IV)-Verbindungen wie Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat. Die Angabe
- 5 der Katalysatormenge in Gewichts-% bezieht sich auf den Katalysator als solchen und nicht auf eine eingesetzte Katalysatorzusammensetzung, beispielsweise einer Lösung des Katalysators in einem Lösungsmittel. Die zu 100 Gewichts-% der Katalysatormenge fehlenden Anteile können beispielsweise in der Herstellung von solchen Polyurethanen verwendeten Aminkatalysatoren ausmachen. Hierbei ist bevorzugt, dass der Gehalt an Aminkatalysatoren möglichst gering ist
- 10 Der Anteil kann auch in einem Bereich von  $\geq 6$  Gewichts-% bis  $\leq 80$  Gewichts-% oder von  $\geq 7$  Gewichts-% bis  $\leq 50$  Gewichts-% liegen. Insbesondere eine Kombination mit Aminkatalysatoren, die hauptsächlich die Wasser-Reaktion treiben, eröffnet auch für Polyester-Polyurethanschäume die im Bereich der Polyether-Polyurethanschäume breit genutzte Möglichkeit, die Urethanisierungs- und die Wasser-Reaktionen besser aufeinander abzustimmen.
- 15 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Polyisocyanat B) Toluylendiisocyanat (TDI) mit einem Anteil des 2,4-Isomers von  $\geq 75$  Gewichts-% bis  $\leq 100$  Gewichts-%. Vorzugsweise handelt es sich um die kommerziell preisgünstig erhältliche Isomerenmischung unter der technischen Bezeichnung T80, also 2,4- und 2,6-TDI im Verhältnis von 80 Gewichts-% zu 20 Gewichts-%.
- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polyurethan-Polymer, welches durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhältlich ist. Vor allem kann es durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhalten sein. Insbesondere der Fall, dass das zur Herstellung verwendete Polyol aus der Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit Propylenoxid stammt, lässt sich mittels einer Isocyanatolyse des Polyurethans analysieren. Hierbei kann das charakteristische
- 25 Signal der aus dem Propylenoxid stammenden Methylgruppe am Kettenende des Polyols, welches nach der Isocyanatolyse in unmittelbarer Nähe zur Urethangruppe steht, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkannt werden (J.T. Mehl, R. Murgasova, X. Dong, D.M. Hercules und H. Nefzger; Analytical Chemistry (2000), 72(11), 2490-2498). Analog können auch Polyester, die durch Ethoxylierung von Carboxyl-Endgruppen erhalten wurden, für die meisten Fälle erkannt werden. Einzige
- 30 Ausnahme bilden solche Polyester, für deren Aufbau Ethylenglykol verwendet oder mit verwendet wurde.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymers liegt dieses als Polyurethan-Weichschaum vor. Polyurethan-Weichschäume in Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Polyurethan-Polymere und insbesondere Schäume, deren Rohdichte gemäß DIN EN

ISO 3386-1-98 im Bereich von  $\geq 10 \text{ kg/m}^3$  bis  $\leq 150 \text{ kg/m}^3$  liegt und deren Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von  $\geq 0,5 \text{ kPa}$  bis  $\leq 20 \text{ kPa}$  (bei 40% Verformung) liegt.

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

- 5 Diethylenglykol (DEG): ex Ineos  
1,1,1-Trimethylolpropan (TMP): ex Aldrich  
Adipinsäure: ex BASF  
N-Methyldiethanolamin (MDEA): ex Aldrich  
Desmophen VP-PU 60WB01: Polyesterpolyol mit ausschließlich primären OH-Endgruppen; ex  
10 Bayer MaterialScience  
Silbyk 9100: Polyethermodifiziertes Polysiloxan; ex Byk  
RCA 117: N,N'-Dimethylpiperazin, vertrieben als RC-PUR Aktivator 117/Addocat 117 ex  
Rheinchemie  
Niax A30: ca. 50 Gew.-%-Lösung von Bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether in  
15 Isononylphenoethoxylat; ex Momentive Performance Materials  
Niax A1: 70 Gew.-%-Lösung von Bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether in Dipropylenglykol; ex  
Momentive Performance Materials  
Dabco 33 LV: 33 Gew.-%-Lösung von 2,2,2-Diazabicyclooctan in Propylenglykol; ex Aldrich  
Addocat SO: Zinn-2-Ethylhexanoat; ex Rheinchemie  
20 Desmodur T80: 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) im Verhältnis von 80 : 20; ex Bayer  
MaterialScience  
Desmodur T65: 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) im Verhältnis von 65 : 35; ex Bayer  
MaterialScience  
25 Die Analysen wurden wie folgt durchgeführt:  
  
Hydroxylzahl: anhand der Norm DIN 53240  
Säurezahl: anhand der Norm DIN 53402  
Viskosität: Rheometer MCR 51 der Firma Anton Paar  
Verhältnis der primären und sekundären OH-Gruppen: mittels  $^1\text{H-NMR}$  (Bruker DPX 400,  
30 Deuteriochloroform)

### **1. Herstellung des Polyestercarboxylates PESC-1:**

In einem 4-Liter 4-Halskolben, ausgestattet mit Heizpilz, mechanischem Rührwerk, Innenthermometer, 40 cm-Füllkörper-Kolonne, Kolonnenkopf, absteigendem Intensivkühler, sowie Membranvakuumpumpe wurden 3184 g (30,04 Mol) Diethylenglykol, 349 g (2,06 Mol) 1,1,1-

Trimethylolpropan und 5667 g (38,82 Mol) Adipinsäure unter Stickstoffüberschleierung vorgelegt und unter Rühren im Verlauf von 1 Stunde auf 200 °C erhitzt, wobei bei einer Kopftemperatur von 100°C Wasser abdestillierte. Man senkte anschließend im Verlauf von 90 Minuten den Innendruck langsam auf 15 mbar ab und vervollständigte die Reaktion für weitere 24 Stunden. Man kühlte ab und bestimmte folgende Eigenschaften:

Analyse des Polyester-carboxylats PESC-1:

Hydroxylzahl: 0,3 mg KOH/g

Säurezahl: 70,3 mg KOH/g

Viskosität: 1620 mPas (75 °C)

**10    2. Herstellung des Polyester-carboxylates PESC-2**

In einem 1000 Liter Rührwerksbehälter, ausgestattet mit Innenthermometer, 250 cm-Füllkörper-Kolonne, Destillationsbrücke, absteigendem Intensivkühler, sowie mit einer Wasserringpumpe wurden 242,6 kg (2287 Mol) Diethylenglykol, 26,5 kg (197,8 Mol) 1,1,1-Trimethylolpropan und 431,8 kg (2957 Mol) Adipinsäure unter Stickstoffüberschleierung vorgelegt und unter Rühren im Verlauf von 5 Stunden auf 200 °C erhitzt, wobei bei einer Kopftemperatur von 100 °C Wasser abdestillierte. Man senkte anschließend im Verlauf von 3 Stunden den Innendruck langsam auf 15 mbar ab und vervollständigte die Reaktion für weitere 24 Stunden. Man kühlte ab und bestimmte folgende Eigenschaften:

Analyse des Polyesters:

20    Hydroxylzahl: 0,4 mg KOH/g

Säurezahl: 67,0 mg KOH/g

Viskosität: 1750 mPas (75 °C)

**3. Herstellung des Polyesterpolyols PESP-1:**

In einem 500 ml Glasdruckreaktor wurden 174,05 g des Polyester-carboxylates PESC-1 aus Beispiel 1 sowie 0,20 g (1000 ppm bezüglich des Gesamtansatzes) an MDEA unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und dann auf 125 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 25,95 g Propylenoxid während 195 Minuten zudosiert, wobei der Reaktordruck auf 4,2 bar (absolut) gehalten wurde. Nach einer Nachreaktionszeit von 60 Minuten unter Rühren bei 125 °C wurden leichtflüchtige Anteile bei 90 °C (1 mbar) abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man bestimmte folgende Eigenschaften:

Analyse des Polyesterpolyols PESP-1:

Hydroxylzahl: 65,8 mg KOH/g

Säurezahl: 0,04 mg KOH/g

Viskosität: 15790 mPas (25 °C)

OH-Gruppen 1°/2° [mol/mol]: 32/68

Bei dem eingesetzten Polyester-carboxylat PESC-1 aus Beispiel 1 liegen praktisch vollständig Carboxyl-Endgruppen und keine Hydroxyl-Endgruppen vor. Dieses lässt sich anhand der Hydroxylzahlen nach der Reaktion zum Polyester ablesen, welche unterhalb von 1 mg KOH/g liegen. Die Umsetzung der Polyester-carboxylate mit dem Epoxid läuft ebenfalls praktisch quantitativ an allen Carboxylgruppen des Polyester-carboxylats ab. Man erkennt den Umsatz an der niedrigen Säurezahl und an der Hydroxylzahl, welche der ursprünglichen Säurezahl des Polyester-carboxylates PESC-1 gut entspricht. Pro Carboxylgruppe wurde also eine OH-Gruppe gebildet. Der Katalysator MDEA ermöglicht es, gewünschte sekundäre OH-Endgruppen in einem Anteil von 68 % zu erhalten.

#### **4. Herstellung des Polyesterpolyols PESP-2:**

In einem 20 l Stahldruckreaktor wurden 12845 g des Polyester-carboxylates PESC-2 aus Beispiel 2 sowie 12,6 g (863 ppm bezüglich des Gesamtansatzes) an MDEA unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und dann auf 125 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 1741 g Propylenoxid während 110 Minuten zudosiert, wobei der Reaktordruck von anfänglich 1,2 bar (absolut) auf 5,1 bar (absolut) anstieg. Nach einer Nachreaktionszeit von 120 Minuten unter Rühren bei 125 °C wurden leichtflüchtige Anteile für 30 Minuten bei 125 °C im Vakuum abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polyesterpolyole sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel Nummer	3 (PESP-1)	4 (PESP-2)
Polyester-carboxylat	PESC-1	PESC-2
Polyester-carboxylat [g]	174,05	12845
Katalysator	MDEA	MDEA
Menge Katalysator [ppm]	1000	863
Propylenoxid [g]	25,95	1741
Dosierzeit [min]	195	110
Nachreaktion [min]	60	120
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	65,8	63,5
Säurezahl [mg KOH/g]	0,04	0,05
Viskosität [mPas, 25 °C]	15790	19895
OH-Gruppen 1°/2° [mol/mol]	32/68	32/68

Tabelle 1



### 5. Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen

- In für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen üblicher Verarbeitungsweise nach dem Einstufenverfahren wurden die in den Beispielen gemäß der Tabelle 2 aufgeführten Einsatzstoffe
- 5 in den Versuchsansätzen PUR-1, PUR-2 und PUR-3 miteinander zur Reaktion gebracht. Ansätze PUR-1 und PUR-3 sind Vergleichsbeispiele. Tabelle 2 zeigt auch die Ergebnisse der Ansätze.

			PUR-1	PUR-2	PUR-3
Formulierung	Desmophen VP.PU 60WB01 (Vergleich)	[Gew.-Tle.]	100		100
	PESP-1 (erfindungsgemäß)	[Gew.-Tle.]		100	
	Wasser eingew.	[Gew.-Tle.]	3,00	3,00	3,00
	Wasser gesamt	[Gew.-Tle.]	3,00	3,00	3,00
	Silbyk 9100	[Gew.-Tle.]	1,00	1,00	1,00
	RCA 117	[Gew.-Tle.]	0,25		
	Niax A30	[Gew.-Tle.]	0,25		
	Niax A1	[Gew.-Tle.]		0,10	0,10
	Dabco 33LV	[Gew.-Tle.]		0,20	0,20
	Addocat SO	[Gew.-Tle.]		0,10	0,10
	TDI gesamt	[Gew.-Tle.]	38,31	39,16	38,31
	Desmodur T80	[Gew.-Tle.]	19,15	39,16	38,31
	Desmodur T65	[Gew.-Tle.]	19,15		
	Kennzahl		100	100	100
Verarbeitung	Startzeit	[s]	15	18	10
	Steigzeit	[s]	85	95	120
Eigenschaften	Zellstruktur		fein	fein	*
	Rohdichte (DIN EN ISO 3386-1-98)	[kg/m <sup>3</sup> ]	42	41	*
	Zugfestigkeit (DIN EN ISO 1798)	[kPa]	137	127	*
	Bruchdehnung (DIN EN ISO 1798)	[%]	190	210	*
	Stauchhärte (DIN EN ISO 3386-1-98)	[kPa]	6.1	5.4	*
	Druckverformungsrest bei 90 % Kompression (DIN EN ISO 1856-2000)	[%]	2.9	3.3	*

Tabelle 2

\*: Bei diesem Ansatz wurde ein Schrumpf des Polyurethanweichschaumstoffes beobachtet. Daher wurden die Eigenschaften nicht bestimmt.

Man erkennt, dass bei den nicht erfindungsgemäßen Schäumen, welche unter Verwendung des Polyols Desmophen VP.PU 60WB01 hergestellt wurden, mit einem 1:1 Gemisch aus 2,4-TDI :  
5 2,6-TDI 80 : 20 (T80) und 2,4-TDI : 2,6-TDI 65 : 35 (T65) ein brauchbarer Polyurethanweichschaumstoff erhalten wird (PUR-1). Dieses ist bei Einsatz von reinem T80 nicht der Fall. Dagegen wird ein erfindungsgemäß hergestellter Polyurethanweichschaum PUR-2 auch bei der Verwendung von reinem T80 erhalten.

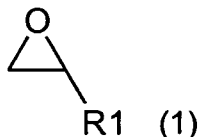
Hier zeigt sich der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, wonach Polyurethanschäume  
10 erhalten werden können, auch wenn nur die Isocyanatqualität T80 verwendet wird anstelle der konventionell bislang erforderlichen zwei Qualitäten von T80 und T65. Es ergibt sich zunächst ein wirtschaftlicher Vorteil, da T80 im Allgemeinen preisgünstiger als T65 ist. Weiterhin bedeutet dieses auch, dass die Flexibilität von Ester-Weichschaumrezepturen insofern größer wird, als dass je nach Verfügbarkeit oder Preis der Isocyanate Alternativen bei der Wahl des Isocyanates eröffnet  
15 werden.

Aufgrund der speziellen Polyole im erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich, eine gewisse Menge an Zinnkatalysatoren als partiellen Ersatz für Aminkatalysatoren einzusetzen. Dieses wirkt sich günstig auf durch hohe Aminkatalysatormengen ausgelöste nachteilige Eigenschaften wie zum Beispiel Geruch oder Alterungsverhalten aus.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Polymers, umfassend den Schritt der Reaktion von

- A) Polyesterpolyolen mit sekundären Hydroxyl-Endgruppen, welche erhältlich sind aus der  
 5 Reaktion eines Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit einem Epoxid der allgemeinen  
 Formel (1):



- wobei R1 für einen Alkylrest oder einen Arylrest steht und wobei der Carboxyl-Endgruppen  
 umfassende Polyester eine Säurezahl von  $\geq 25$  mg KOH/g bis  $\leq 400$  mg KOH/g und eine  
 10 Hydroxylzahl von  $\leq 5$  mg KOH/g aufweist

mit

- B1) Polyisocyanaten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Toluylendiisocyanat,  
 Diphenylmethandiisocyanat, polymeres Diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat,  
 Naphthylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Diisocyanatodicyclohexylmethan und/oder  
 15 Isophorondiisocyanat;

B2) Prepolymeren der in B1) genannten Polyisocyanate;

B3) Allophanaten, Harnstoffen, Biureten, Isocyanuraten, Uretidionen und/oder Carbodiimiden der  
 in B1) genannten Polyisocyanate; und/oder

B4) Carbodiimid/Uretonimin-Derivaten der in B1) genannten Polyisocyanate.

- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in der Herstellung der Polyesterpolyole A) der Carboxyl-  
 Endgruppen umfassende Polyester hergestellt wird, indem pro Mol Hydroxylgruppen eines  
 Alkohols  $\geq 1,03$  Mol bis  $\leq 1,90$  Mol Carboxylgruppen oder Carboxylgruppenäquivalente einer  
 Säurekomponente eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in der Herstellung der Polyesterpolyole A) der Carboxyl-  
 25 Endgruppen umfassende Polyester unmittelbar vor der Reaktion mit dem Epoxid der allgemeinen  
 Formel (1) hergestellt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in der Herstellung der Polyesterpolyole A) der Carboxyl-  
 Endgruppen umfassende Polyester erhältlich ist aus der Reaktion von

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

5 mit

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

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

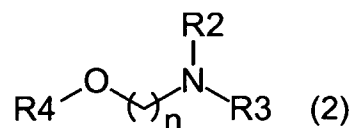
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in der Herstellung der Polyesterpolyole A) die Reaktion mit dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) bei einer Temperatur von  $\geq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $\leq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$   
15 stattfindet.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in den Polyesterpolyolen A) der molare Anteil von sekundären Hydroxylgruppen  $\geq 50\text{ mol-\%}$  bis  $\leq 100\text{ mol-\%}$  beträgt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in der Herstellung der Polyesterpolyole A) die Reaktion des Carboxyl-Endgruppen umfassenden Polyesters mit dem Epoxid der allgemeinen Formel (1) in  
20 Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, welcher pro Molekül mindestens ein Stickstoffatom umfasst.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:

- Amine der allgemeinen Formel (2):



25

wobei gilt:

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

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

R4 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; oder

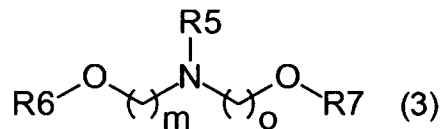
5 R4 steht für  $-(CH_2)_x-N(R41)(R42)$ , wobei gilt:

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

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

x ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

10 - Amine der allgemeinen Formel (3):



wobei gilt:

R5 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

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

15 m und o sind unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10;

und/oder:

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

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei in dem Amin der allgemeinen Formel (2) R2 und R3 Methyl sind, R4 Wasserstoff ist und  $n = 2$  ist oder aber R2 und R3 Methyl sind, R4  $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$  ist und  $n = 2$  ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei in dem Amin der allgemeinen Formel (3) R5 Methyl ist, R6 und R7 Wasserstoff sind,  $m = 2$  ist und  $o = 2$  ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in der Herstellung des Polyurethan-Polymers Zinn umfassende Katalysatoren eingesetzt werden, welche einen Anteil an der insgesamt in der Herstellung des Polyurethan-Polymers verwendeten Katalysatormenge von  $\geq 5$  Gewichts-% bis  $\leq 99$  Gewichts-% aufweisen.

13. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polyisocyanat B) Tolylendiisocyanat mit einem Anteil des 2,4-Isomers von  $\geq 75$  Gewichts-% bis  $\leq 100$  Gewichts-% ist.
14. Polyurethanpolymer, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Polyurethanpolymer gemäß Anspruch 14, vorliegend als Polyurethan-Weichschaum.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/003935

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/42 C08G18/18

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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 108 013 A (ICI LTD) 27 March 1968 (1968-03-27) claims 1-9 examples 1-8	1-15
X	US 4 647 595 A (KOZAWA SHIGEYUKI [JP] ET AL) 3 March 1987 (1987-03-03) claims 1-14 example Polyol B; table 3	1-15
X	EP 0 086 309 A1 (FORD MOTOR CO [GB]; FORD WERKE AG [DE]; FORD FRANCE [FR]) 24 August 1983 (1983-08-24) claims 1-23 examples 10-13	1-5, 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.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2010

Date of mailing of the international search report

01/09/2010

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

Pouilley, Delphine

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/003935

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 502 601 A (CASE LESLIE C ET AL) 24 March 1970 (1970-03-24) claim 1 examples 6-9	1-15
A	NL 9 201 868 A (DSM NV) 16 May 1994 (1994-05-16) claims 1-11 example 1	1-15



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/003935

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1108013	A	27-03-1968	BE 663892 A	
US 4647595	A	03-03-1987	NONE	
EP 0086309	A1	24-08-1983	DE 3272396 D1	04-09-1986
US 3502601	A	24-03-1970	US 3454530 A	08-07-1969
NL 9201868	A	16-05-1994	NONE	

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C08G18/42 C08G18/18

ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter 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, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 108 013 A (ICI LTD) 27. März 1968 (1968-03-27) Ansprüche 1-9 Beispiele 1-8	1-15
X	US 4 647 595 A (KOZAWA SHIGEYUKI [JP] ET AL) 3. März 1987 (1987-03-03) Ansprüche 1-14 Beispiel Polyol B; Tabelle 3	1-15
X	EP 0 086 309 A1 (FORD MOTOR CO [GB]; FORD WERKE AG [DE]; FORD FRANCE [FR]) 24. August 1983 (1983-08-24) Ansprüche 1-23 Beispiele 10-13	1-5, 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

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2010

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

Pouilley, Delphine

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 502 601 A (CASE LESLIE C ET AL) 24. März 1970 (1970-03-24) Anspruch 1 Beispiele 6-9 -----	1-15
A	NL 9 201 868 A (DSM NV) 16. Mai 1994 (1994-05-16) Ansprüche 1-11 Beispiel 1 -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2010/003935**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1108013	A	27-03-1968	BE	663892 A	
US 4647595	A	03-03-1987	KEINE		
EP 0086309	A1	24-08-1983	DE	3272396 D1	04-09-1986
US 3502601	A	24-03-1970	US	3454530 A	08-07-1969
NL 9201868	A	16-05-1994	KEINE		