

(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  
22. Mai 2008 (22.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/058913 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08G 18/48 (2006.01) C08G 64/34 (2006.01)  
C08G 18/44 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/062143

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. November 2007 (09.11.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
06124124.6 15. November 2006 (15.11.2006) EP

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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 SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIJOLOVIC, Darijo [DE/DE]; Obere Riedstrasse 26, 68309 Mannheim (DE). BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Str. 40, 49179 Ostercappeln (DE). GÖTTKE, Stephan [DE/DE]; Dobbenstrasse 9, 49377 Vechta (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLEXIBLE POLYURETHANE FOAMS

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

(57) Abstract: The invention provides a process for producing flexible polyurethane foams by reacting a) polyisocyanates with b) compounds having at least two hydrogen atoms reactive with isocyanate groups, in the presence of c) blowing agents, characterized in that component b) comprises at least one polyethercarbonatepolyol bi), preparable by adding carbon dioxide and alkylene oxides onto H-functional starter substances using DMC catalysts, which has a functionality of at least 2, a hydroxyl number in the range from 10 to 500 mgKOH/g and a content of incorporated carbon dioxide in the form of carbonate units of at least 2% by weight.

(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 die Komponente b) mindestens ein Polyethercarbonatpolyol bi), herstellbar durch Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, enthält, das eine Funktionalität von mindestens 2, eine Hydroxylzahl im Bereich von 10 bis 500 mgKOH/g und einen Gehalt von eingebautem Kohlendioxid in Form von Carbonateinheiten von mindestens 2 Gew.-% besitzt.

WO 2008/058913 A1

## Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen

## Beschreibung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, die insbesondere eine verringerte Emission von organischen Stoffen und eine gute Flammkaschierbarkeit aufweisen sollen.

10 Polyurethan-Weichschaumstoffe werden in vielen technischen Gebieten, insbesondere zur Polsterung oder Geräuschdämmung, eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von Treibmitteln sowie gegebenenfalls Katalysatoren und üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

- 15 Die meisten Polyurethan-Schaumstoffe emittieren flüchtige organische Verbindungen. Dabei kann es sich beispielsweise um Katalysatoren, Abbauprodukte oder nicht umgesetzte flüchtige Einsatzstoffe handeln. Diese Emissionen werden für viele Einsatzgebiete der Polyurethan-Weichschaumstoffe, beispielsweise beim Einsatz in Kraftfahrzeuginnenräumen oder bei der Anwendung in Möbeln oder Matratzen, als Qualitätsmangel empfunden.

25 Der Markt verlangt daher zunehmend nach emissionsarmen Schaumstoffen. Insbesondere die Automobilindustrie fordert in den nächsten Jahren eine deutliche Reduktion von flüchtigen organischen (VOC) und kondensierbaren Verbindungen (Fogging oder FOG) in Schaumstoffen.

Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die Emissionsneigung der Polyurethan-Weichschaumstoffe zu vermindern.

- 30 In der Automobilindustrie ist es für viele Einsatzgebiete nötig, Flammkaschierungen auf die Schaumstoffe aufzubringen. Für die Flammkaschierung werden insbesondere Polyester-Blockweichschaumstoffe, im besonderen auf Basis von Low-Fogging Polyesterolen, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Lupraphen® 8149 von der BASF Aktiengesellschaft vertrieben werden, eingesetzt. Nachteil dieser Schaumstoffklasse
- 35 ist, dass zum einem immer noch zyklische Verbindungen aus Diethylenglykol und Adipinsäure in den Emissionsmessungen gefunden werden und das die Alterungseigenschaften von Polyesterblockschaumstoffen nicht den Kundenanforderungen genügen.

40 Polyether-Blockschaumstoffe können unter Verwendung von Additiven ebenfalls zur Flammkaschierung verwendet werden. Die Vorteile von Polyetherolen gegenüber den Polyesterolen sind zwar die besseren Alterungseigenschaften, aber die Haftung zwischen Schaumstoff und Textil ist häufig ungenügend.

In Zukunft ist zu erwarten, dass im Automobilbau die Emissionsgrenzen insgesamt deutlich gesenkt werden und die Emission von Aminen nicht mehr akzeptiert wird, ohne dass es Abstriche an der Qualität der Polyurethane geben darf. Weiterhin ist bei  
5 Polyurethanen in Kraftfahrzeuginnenräumen das sogenannte Fogging zu minimieren. Darunter versteht man die Emission von Verbindungen, die anschließend im Fahrzeuginnenraum, beispielsweise an der Windschutzscheibe, kondensieren können. Auch das Fogging wird als Qualitätsmangel angesehen.

10 Die Emissionen werden gemäß VDA 278 gemessen. Gefordert werden vom Markt folgende Grenzwerte: 1. Flüchtige Emissionen (VOC) maximal 100 ppm und 2. Kondensierbare Emissionen (FOG) von maximal 250 ppm

15 Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, einen Polyurethan-Blockweichschaum mit akzeptablen Haftungseigenschaften bei der Flammkaschierung, guten Alterungseigenschaften und einem Minimum an Emissionen bereitzustellen.

20 Die Aufgabe konnte gelöst werden durch die Verwendung von Polyolen, hergestellt durch die Polyaddition von Alkylenoxiden und Kohlendioxid an H-funktionelle Startersubstanzen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, zur Herstellung der Polyurethan-Weichschaumstoffe.

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

a) Polyisocyanaten mit

30 b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, in Gegenwart von

c) Treibmitteln,

35 dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) mindestens ein Polyethercarbonatpolyol bi), herstellbar durch Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an H-funktionelle Startersubstanzen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, enthält, das eine Funktionalität von mindestens 2, eine Hydroxylzahl im Bereich von 10 bis 500 mgKOH/g und einen Gehalt von eingebautem Kohlendioxid in Form von Carbonateinheiten von mindestens 2 Gew.-% besitzt.

40 Dabei bezieht sich die der Gehalt an eingebautem Kohlendioxid auf den durch die Reaktion aufgebauten Molekülteil des jeweiligen Polyethercarbonatpolyols bi) ohne die Startersubstanz.

Zu den erfindungsgemäß eingesetzten Polyethercarbonatpolyolen bi) und ihrer Herstellung ist folgendes zu sagen:

- 5 Die Herstellung der Polyethercarbonatpolyole bi) erfolgt üblicherweise durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden und Kohlendioxid an H-funktionelle Startsubstanzen.

10 Als Alkylenoxide können reine Alkylenoxide, Mischungen aus Alkylenoxiden oder Mischung von Oxiden technisch verfügbarer Raffinatströme verwendet werden. Allgemein können für das erfindungsgemäße Verfahren Alkylenoxide mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Beispielhaft sollen nachfolgende Verbindungen genannt werden: Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 1-Heptenoxid, 1-Octenoxid, 1-Nonenoxid, 1-Decenoxid, 1-Undecenoxid, 1-Dodecenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Butadienmonoxid, Isoprenmonoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloxid, Methylstyroloxid. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können als Alkylenoxide ein- oder mehrfach epoxidierte Fette und Öle als 20 Mono-, Di- und Triglyceride oder epoxidierte Fettsäuren oder deren C1-C24-Ester eingesetzt werden. In einer weiteren besonderen Ausführungsform können als Alkylenoxide, Epichlorhydrin, Glycidol oder Derivate des Glycidols, wie beispielsweise Methylglycidylether, Ethylglycidylether, Allylglycidylether, verwendet werden. Insbesondere werden zur Herstellung von erfindungsgemäßen Polyethercarbonatpolyolen bi) als Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Propylenoxid verwendet.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyethercarbonatpolyole bi) haben, wie beschrieben, eine Funktionalität von mindestens 2, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 4 und insbesondere von 2 bis 3 und eine Hydroxylzahl im Bereich von 10 bis 500 mgKOH/g.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polyethercarbonatpolyole bi) werden Alkylenoxide und Kohlendioxid an H-funktionelle Startersubstanzen angelagert. Als 35 geeignete Startersubstanzen können alle Verbindungen mit für die Alkoxylierung aktiven H-Atomen eingesetzt werden. Für die Alkoxylierung aktive Gruppen mit aktiven H-Atomen sind -OH, -NH, -SH und CO<sub>2</sub>H, bevorzugt sind -OH und -NH, insbesondere -OH. Als geeignete Startersubstanzen können beispielsweise mehrwertige Alkohole, mehrwertige Amine, mehrwertige Thiole, mehrwertige Aminoalkohole, mehrwertige Thioalkohole, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyesteretherpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyethylenimine, hyperverzweigte Polyglycerine, hyperverzweigte Polycarbonatpolyole, hyperverzweigte Polyesterpolyole, hyperverzweigte Polyurethanpolyole,

PolyTHF<sup>®</sup>, Polyetheramine (sog. Jeffamine, BASF Produkte Polyetheramin D230, D400, D200, T403, T5000), Polytetrahydrofuranamine (BASF Produkt Polytetrahydrofuranamin 1700), Polyetherthiole und Polyacrylatole eingesetzt werden. In einer besonderen Ausführungsform können als Startersubstanzen Ricinusöl, das Mono- oder Diglycerid von Ricinolsäure oder Monoglyceride von Fettsäuren verwendet werden. Des weiteren können chemisch modifizierte Mono-, Di-, Triglyceride von Fettsäuren oder C1 – C24 Alkyl-Fettsäureester verwendet werden, bei denen chemisch im Mittel mindestens 2 OH Gruppen pro Molekül eingeführt wurden. Die chemischen Modifikationen zur Einführung von OH-Gruppen in Fette, Öle und deren Derivate sind dem Fachmann bekannt. Beispielhaft für chemische Modifikationen zur Einführung von OH-Gruppen an Mono-, Di-, Triglyceriden oder C1 – C24 Alkyl-Fettsäureestern seien die Ringöffnung von epoxidierten Fett- und Ölderivaten, wie sie in beispielsweise DE 27 11 002 beschrieben sind, oder die Hydroformylierung an Fett- und Ölderivaten, wie sie in WO 2004/096882 oder WO 2004/096883 beschrieben sind, oder andere Modifikationen, wie sie in WO 2004/020497, US 2003/143910 oder US 2003/191274 beschrieben sind, genannt. Beispielhaft seien hierzu Handelsprodukte erwähnt, wie Lupranol Balance<sup>®</sup> (Fa. BASF AG), Merginol<sup>®</sup>-Typen (Fa. Hobum Oleochemicals GmbH), Sovermol<sup>®</sup>-Typen (Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) und Soyol<sup>™</sup>-Typen (Fa. USSC Co.). Als Startersubstanzen kommen alle genannten Verbindungen entweder als Einzelsubstanzen oder als Gemische aus mindestens 2 der genannten Verbindungen zum Einsatz.

Als Startersubstanzen geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielweise: zweiwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol; dreiwertige Alkohole: Trimethylolpropan, Glycerin, Rizinusöl; vierwertige Alkohole: Pentaerythrit; Polyalkohole: Sorbit, Hexit, Saccharose, Stärke, Stärkehydrolysate, Cellulose, Cellulosehydrolysate, hydroxyfunktionalisierte Fette und Öle, insbesondere Rizinusöl. Als Startersubstanzen für die erfindungsgemäße Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen bi) kommen insbesondere Alkohole mit Funktionalitäten von 2 bis 8 entweder als Einzelsubstanz oder als Gemisch aus mindestens 2 der genannten Alkohole zum Einsatz. Bevorzugt werden zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole als Startersubstanzen eingesetzt. Bei Verwendung von hydroxyfunktionalisierten Fetten und Ölen, insbesondere Rizinusöl, als Startersubstanzen ist es möglich, eine größere Menge an Kohlendioxid in die Polyethercarbonatpolyol-Kette einzubauen.

Als Startersubstanzen geeignete mehrwertige Amine sind beispielweise: Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, geradkettige oder verzweigte C3-C18-Monoamine, Ethylendiamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin, Polyethylenimine mit  $M_w = 300$  bis  $5000$  g/mol, Isomere des Toluoldiamins, Polyetheramine, wie Jeffamine, oder Isomere des Diaminodiphenylmethans. Bevorzugt werden Ethylendiamin und die Isomere des Toluoldiamins.

Die Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyetherpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 62 bis 10000 g/mol. Als Polyetherpolyole werden mindestens 2-funktionelle, bevorzugt 2- bis 8-funktionelle, besonders bevorzugt 2- und 3-funktionelle Polyetherpolyole eingesetzt. Bevorzugt sind Polyetherpolyole, die aus sich wiederholenden Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten aufgebaut sind, bevorzugt mit einem Anteil an Einheiten von 35 bis 100 % Propylenoxid-, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 50 bis 100 % Propylenoxideinheiten. Hierbei kann es sich um statistische Copolymere, Gradienten- Copolymere, alternierende oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid handeln. Geeignete Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Propylenoxid- und/oder Etylenoxideinheiten sind beispielsweise die Lupranol®-Marken der BASF AG. Weitere geeignete homo-Polyethylenoxide sind beispielsweise die Pluriol® E-Marken der BASF AG, geeignete homo-Polypropylenoxide sind beispielsweise die Pluriol® P-Marken der BASF AG, geeignete gemischte Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind beispielsweise die Pluriol® PE oder Pluriol® RPE-Marken der BASF AG.

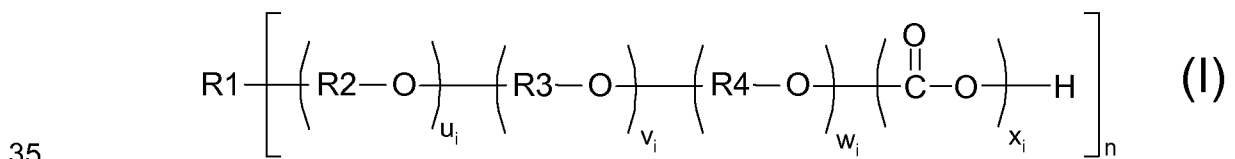
Die Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyesterpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 200 bis 10000 g/mol. Als Polyesterpolyole werden mindestens 2-funktionelle eingesetzt. Bevorzugt bestehen Polyesterpolyole aus alternierenden Säure- und Alkoholeinheiten. Als Säurekomponenten werden bevorzugt Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure oder Gemische aus genannten Säuren und/oder Anhydriden eingesetzt. Als Alkoholkomponenten werden Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol oder Gemische aus den genannten Alkoholen verwendet. Werden als Alkoholkomponente zweiwertige oder mehrwertige Polyetherpolyole eingesetzt, so erhält man Polyesteretherpolyole die ebenfalls als Startersubstanzen zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole bi) dienen können. Bevorzugt werden Polyetherpolyole mit  $M_n = 150$  bis 2000 g/mol zur Herstellung der Polyesteretherpolyole eingesetzt. Falls nicht anders angegeben, handelt es sich bei den Molekulargewichten der Polyole um das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$ .

Des weiteren können als Startersubstanzen Polycarbonate eingesetzt werden, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 150 bis 10000 g/mol, die beispielsweise durch Umsetzung von Phosgen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder Diphenylcarbonat und 2-funktionellen Alkoholen oder Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen hergestellt werden. Beispiele zu Polycarbonaten finden sich beispielsweise in der Anmeldung EP 1 359 177.

Bevorzugt werden als H-funktionelle Startersubstanzen Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Rizinusöl, Sorbit, Glycerin und Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Polyalkylenoxideinheiten, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, 2- bis 4-funktionelle Polyetherpolyole aufgebaut aus Propylenoxid oder aus Propylenoxid und Ethylenoxid. Die Polyetherpolyole haben bevorzugt ein Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 62 bis 10000 g/mol, eine Funktionalität von 2 bis 4, und eine Viskosität von 200 bis 10000 mPa·s und insbesondere ein Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 62 bis 5000 g/mol, eine Funktionalität von 2 bis 3, und eine Viskosität von 300 bis 2000 mPa·s. Die bevorzugten Startersubstanzen werden entweder als Einzelsubstanz oder als Gemisch aus mindestens 2 der genannten Substanzen eingesetzt.

Die Herstellung der Polyethercarbonatpolyole bi) erfolgt durch katalytische Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an Startersubstanzen mit für die Alkoxylierung aktiven H-Atomen. Als Katalysatoren werden Multimetallcyanidverbindungen, auch als DMC Katalysatoren bezeichnet, eingesetzt. Als Alkylenoxide werden, wie beschrieben, bevorzugt Ethylenoxid und Propylenoxid als Einzelsubstanzen oder als Gemisch eingesetzt. Vorzugsweise enthalten die Polyethercarbonatpolyole bi) 2 bis 25 Gew.-% Kohlendioxid in Form von Carbonateinheiten, 0 bis 40 Gew.-% Ethylenoxid und 35 bis 98 Gew.-% Propylenoxid. Dabei beziehen sich die jeweiligen Angaben auf den durch die Reaktion aufgebauten Molekülteil des jeweiligen Polyethercarbonatpolyols bi) ohne die Startersubstanz. Ganz besonders bevorzugt wird als Alkylenoxid ausschließlich Propylenoxid verwendet. Die hergestellten Polyethercarbonatpolyole bi) enthalten dann ganz besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% Kohlendioxid in Form von Carbonateinheiten und 75 bis 98 Gew.-% Propylenoxid, bezogen auf den durch die Reaktion aufgebauten Molekülteil des jeweiligen Polyethercarbonatpolyols bi) ohne die Startersubstanz.

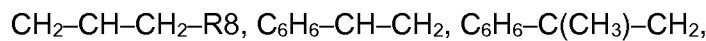
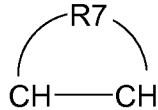
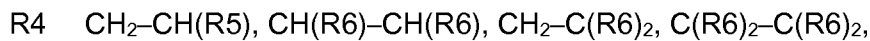
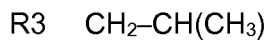
Die erfindungsgemäß beschriebenen Polyethercarbonatpolyole bi) besitzen vorzugsweise eine Struktur, die sich mit der allgemeinen Formel (I) beschreiben lässt.



mit

R1 Startersubstanz-Rest ohne die für die Alkoxylierung aktiven H-Atome, wie beispielsweise Molekülreste von mehrwertigen Alkoholen, mehrwertigen Aminen, mehrwertigen Thiolen, mehrwertigen Aminoalkoholen, mehrwertigen Thioalkoholen, Polyetherolen, Polyesterolen, Polyesteretherolen, Polycarbonaten, Polyethy-

leniminen, hypverzweigten Polyglycerinen, hypverzweigten Polycarbonatpolyolen, hypverzweigten Polyesterolen, hypverzweigten Polyurethanpolyolen, PolyTHF®, Polyetheraminen (sog. Jeffamine, BASF Produkte Polyetheramin D230, D400, D200, T403, T5000), Polytetrahydrofuranaminen (BASF Produkt Polytetrahydrofuranamin 1700), Polyetherthiolen, Polyacrylatolen. Des weiteren dem Molekülrest von Ricinusöl, Mono- oder Diglyceriden von Ricinusöl, Monoglyceriden von Fettsäuren, Mono-, Di-, Triglyceriden oder C1 – C24 Alkyl-Fettsäureestern mit mindestens 2 O-Atomen von Hydroxylgruppen, deren Hydroxylgruppen-Gruppen durch dem Fachmann bekannte chemische Modifikation zuvor eingeführt wurden.



Molekülrest von ein- oder mehrfach epoxidierten Fetten oder Ölen als Mono-, Di- und Triglyceride, Molekülrest von ein- oder mehrfach epoxidierten Fettsäuren oder deren C1-C24-Alkylestern

R5  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{24}$  -Alkylrest, Alkenrest, der linear oder verzweigt sein kann

R6  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{24}$  -Alkylrest, Alkenrest, der linear oder verzweigt sein kann

R7  $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_6$  Alkylrest, der linear angeordnet ist

R8  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ,  $\text{O-CH=CH}_2$

Dem Fachmann ist bekannt, dass durch Reaktion von Alkylenoxiden, die eine weitere für die Alkoxylierung reaktive Gruppe besitzen, Verzweigungspunkte innerhalb der Polymerkette bewirken können. So kann bei Einsatz von Glycidol als Alkylenoxid die OH-Gruppe des Glycidols eine weitere Polymerkette erzeugen, an der sich Alkylenoxid-Einheiten anlagern können. Ähnliches gilt bei Einsatz von mehrfach epoxidierten Fett- oder Ölderivaten.

Des weiteren gilt

$u_i$ ,  $v_i$ ,  $w_i$  ganze Zahlen von 0 – 400; mit mindestens einem der Indizes  $u_i$ ,  $v_i$  oder  $w_i \geq 1$ ;

$x_i$  ganze Zahl von 1 bis 100; wobei zusätzlich gilt, dass in der allgemeinen Formel (I) für Polyethercarbonatpolyole bi) weder eine  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) noch eine  $-C(=O)-OH$  Bindung am Kettenende auftritt.

5

$n$  ganze Zahl von 2 bis 100, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 und 3.

$i$  ganze Zahl mit  $i = 1$  bis  $n$

10

Weiter gelten für die allgemeine Formel (I) vorzugsweise die folgenden Beziehungen

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0,02 \text{ bis } 0,25$$

$$15 \quad \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ bis } 0,4$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ bis } 0,98$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ bis } 0,4$$

20

Die Reihenfolge der Monomerbausteine in den einzelnen Polymerketten 1 bis  $n$  ist beliebig, wobei jedoch weder  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) innerhalb der Polymerketten, noch  $-C(=O)-OH$  Bindungen am Kettenende einzelner Polymerketten auftreten. Zusätzlich gilt, dass die  $n$ -Polymerketten des Polyethercarbonatpolyols bi) voneinander unabhängig zusammengesetzt sein können. Weiterhin kann gelten, dass während der Anlagerung nicht alle oder nur eine der  $n$ -Polymerketten mittels Alkoxylierung wächst.

25

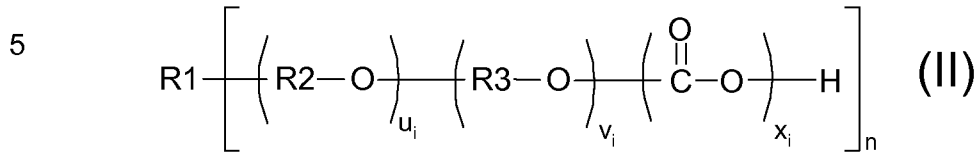
Werden Gemische von Startersubstanzen eingesetzt, so können unterschiedliche Strukturen von Polyethercarbonatpolyolen bi) der allgemeinen Formel (I) nebeneinander vorliegen.

30

Gilt in der allgemeinen Formel (I)  $u, v, w \neq 0$ , oder  $u, v \neq 0$  und gleichzeitig  $w = 0$ , so können die einzelnen Bausteine (R2-O), (R3-O) und (R4-O) oder (R2-O) und (R3-O) unabhängig von (C(=O)-O)-Einheiten entweder in Form von Blöcken, streng alternierend, statistisch oder in Form von Gradienten aneinander gebunden sein.

35

Bevorzugt sind Polyethercarbonatpolyole bi), aufgebaut aus Startersubstanzen, Ethylenoxid, Propylenoxid und CO<sub>2</sub>. Diese lassen sich durch die allgemeine Formel (II) beschreiben.



Wobei R1, R2 und R3 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben.

10

Des weiteren gilt

u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub> ganze Zahlen von 0 – 400; mit mindestens u<sub>i</sub>, oder v<sub>i</sub> ≥ 1;

15 x<sub>i</sub> ganze Zahl von 1 bis 100; wobei zusätzlich gilt, dass in der allgemeinen Formel (II) für Polyethercarbonatpolyole bi) weder eine –C(=O)-O-C(=O)-O- Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) noch eine –C(=O)-OH Bindung am Kettenende auftritt.

20 n ganze Zahl von 2 bis 100, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 und 3.

i ganze Zahl mit i = 1 bis n

25 Weiter gelten für die allgemeine Formel (II) vorzugsweise die folgenden Beziehungen

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + x_i} = 0,02 \text{ bis } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + x_i} = 0 \text{ bis } 0,4$$

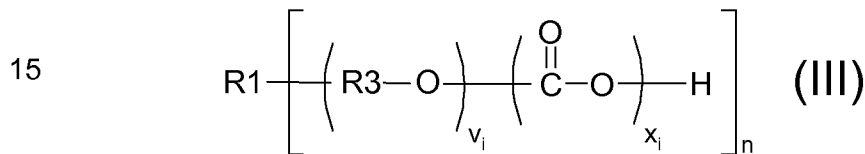
30

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + x_i} = 0,35 \text{ bis } 0,98$$

35 Die Reihenfolge der Monomerbausteine in den einzelnen Polymerketten 1 bis n ist beliebig, wobei jedoch weder –C(=O)-O-C(=O)-O- Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) innerhalb der Polymerketten, noch –C(=O)-OH Bindungen am Kettenende einzelner Polymerketten auftreten. Zusätzlich gilt, dass die n-Polymerketten des Polyethercarbonatpolyols bi) voneinander unabhängig zusammengesetzt sein können. Weiterhin kann gelten, dass während der Anlagerung nicht alle oder nur eine der n-Polymerketten mittels Alkoxylierung wächst.

Werden Gemische von Startersubstanzen eingesetzt, so können nebeneinander unterschiedliche Strukturen von Polyethercarbonatpolyolen bi) der allgemeinen Formel (II) nebeneinander vorliegen.

- 5 Gilt in der allgemeinen Formel (II)  $u_i, v_i \neq 0$ , so können die einzelnen Bausteine (R2-O) und (R3-O) unabhängig von (C(=O)-O)-Einheiten entweder in Form von Blöcken, streng alternierend, statistisch oder in Form von Gradienten aneinander gebunden sein.
- 10 Besonders bevorzugt sind Polyethercarbonatpolyole bi), aufgebaut aus Startersubstanzen, Propylenoxid und CO<sub>2</sub>. Diese lassen sich durch die allgemeine Formel (III) beschreiben.



R1 und R3 haben die gleiche Bedeutung wie in Formel (I).

20

Des weiteren gilt

- $v_i$  ganze Zahl von 4 – 400
- 25  $x_i$  ganze Zahl von 1 bis 100; wobei zusätzlich gilt, dass in der allgemeinen Formel (III) für Polyethercarbonatpolyole bi) weder eine –C(=O)-O-C(=O)-O- Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) noch eine –C(=O)-OH Bindung am Kettenende auftritt.
- 30  $n$  ganze Zahl von 2 bis 100, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 und 3.
- $i$  ganze Zahl mit  $i = 1$  bis  $n$

35 Weiter gelten für die allgemeine Formel (III) vorzugsweise die folgenden Beziehungen

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{v_i + x_i} = 0,02 \text{ bis } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{v_i + x_i} = 0,75 \text{ bis } 0,98$$

40

Die Reihenfolge der Monomerbausteine in den einzelnen Polymerketten 1 bis n ist beliebig, wobei jedoch weder  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) innerhalb der Polymerketten, noch  $-C(=O)-OH$  Bindungen am Kettenende einzelner Polymerketten auftreten. Zusätzlich gilt, dass die n-Polymerketten des Polyethercarbonatpolyols bi) voneinander unabhängig zusammengesetzt sein können. Weiterhin kann gelten, dass während der Anlagerung nicht alle oder nur eine der n-Polymerketten mittels Alkoxylierung wächst.

Werden Gemische von Startersubstanzen eingesetzt, so können nebeneinander unterschiedliche Strukturen von Polyethercarbonatpolyolen bi) der allgemeinen Formel (III) nebeneinander vorliegen.

Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen bi) durch Polymerisation von Kohlendioxid und Alkylenoxiden in Gegenwart von Multimetallcyanidkatalysatoren ist bekannt.

Im folgenden wird ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole beschrieben.

Die Herstellung der Polyethercarbonatpolyole bi) der allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III) erfolgt, wie beschrieben, durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden und Kohlendioxid an H-funktionelle Startersubstanzen. Zur Umsetzung wird die Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei Startersubstanzen vorgelegt und, so weit notwendig, Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen entfernt. Dies erfolgt beispielsweise mittels Strippen mit Stickstoff unter vermindertem Druck oder durch Destillation unter Vakuum bei Temperaturen von 50 – 200 °C, bevorzugt 80 – 160 °C, besonders bevorzugt bei 100 – 130 °C. Bevorzugt ist bei dem hier beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren die Destillation unter Vakuum bei Temperaturen von 100 – 130°C. Diese Vorbehandlung der Startersubstanz oder dem Gemisch der Startersubstanzen wird im folgenden vereinfacht als Trocknung bezeichnet.

Dabei kann der Katalysator bereits in der Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei Startersubstanzen vorgelegt sein, es ist jedoch auch möglich, den Katalysator erst nach der Trocknung der Startersubstanz oder dem Gemisch der Startersubstanzen zuzusetzen. Der Katalysator kann in fester Form oder als konzentrierte Suspension in einer Startersubstanz zugegeben werden. Bevorzugt wird der Katalysator als Suspension in einer Startersubstanz, besonders bevorzugt in der gleichen Startersubstanz oder Startersubstanzmischung, wie der zuvor vorgelegten, zugegeben. Wird der Katalysator als Suspension zugegeben, wird diese bevorzugt vor der Trocknung der Startersubstanz(en) zugefügt. Typische Konzentrationen der Katalysatorsuspension liegen zwischen 2 – 50 Gew.%, bevorzugt 2 – 25 Gew.% und besonders bevorzugt 2 – 10 Gew.%.

Vor der Dosierung der Alkylenoxide und des Kohlendioxids kann der Reaktor mit einem Schutzgas wie zum Beispiel Stickstoff inertisiert werden oder man evakuiert den Reaktor. Bevorzugt wird der Reaktor vor der Dosierung der Alkylenoxide und des Kohlendioxids durch mehrmaliges, wechselweises Anlegen von Vakuum und anschließendes Spülen mit Stickstoff inertisiert, um unerwünschte Reaktionen der Alkylenoxide mit Sauerstoff zu vermeiden.

Dem Fachmann ist bekannt, dass für die Berechnung der einzusetzenden Mengen an Alkylenoxiden und des Kohlendioxids entsprechende Kennzahlen der Startersubstanzen und des Polyethercarbonatpolyols bi), verwendet werden. Wird beispielsweise ein multifunktionaler Alkohol eingesetzt, so dient dessen Hydroxylzahl und die angestrebte Hydroxylzahl des damit zu synthetisierenden Polyethercarbonatpolyols bi) als Grundlage zur Berechnung der Mengen an Alkylenoxiden und des Kohlendioxids. Werden Amine als Startersubstanzen eingesetzt, so dienen die Aminzahlen als Grundlage, bei Säuren die entsprechenden Säurezahlen. Für die Bestimmung einer Hydroxyl-, Amin- oder Säurezahl ist es notwendig, die Funktionalität des gemessenen Stoffes zu kennen. Weiterhin ist hinlänglich bekannt, dass die Funktionalität der eingesetzten Startersubstanz oder das Gemisch mehrerer Startersubstanzen die Funktionalität des damit mittels Alkoxylierung hergestellten Polyols bestimmt. Gleiches gilt hier für die erfindungsgemäßen Polyethercarbonatpolyole bi). Eine trifunktionelle Startersubstanz, wie beispielsweise Glycerin, erzeugt demnach ein trifunktionelles Polyethercarbonatpolyol bi). Es ist weiterhin bekannt, dass Verunreinigungen, wie zum Beispiel Wasser, die Funktionalität beeinflussen können.

Für das bevorzugte Verfahren ist es essentiell, die Menge an nicht abreagierten Alkylenoxiden in der flüssigen Phase während der gesamten Dosierzeit zu kontrollieren. Diese Menge wird im folgenden als Konzentration an freiem Alkylenoxid bezeichnet. Eine Messung der freien Alkylenoxid Konzentration kann beispielsweise mittels ATR-FTIR-Sonde, einer Dichtemessung, GC, GC/MS, HPLC oder sonstiger direkter oder indirekter Methoden erfolgen. Als günstige Konzentrationsbereiche der freien Alkylenoxide haben sich 0 – 40 Gew.%, besonders 0 – 25 Gew.%, insbesondere 0 – 15 Gew.% und ganz besonders 0 – 10 Gew.% herausgestellt.

Die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide und des Kohlendioxids erfolgt nach der optionalen Trocknung einer Startersubstanz oder der Mischung mehrerer Startersubstanzen und der Zugabe des Multimetallcyanidkatalysators, der vor oder nach der Trocknung als Feststoff oder in Form einer Suspension zugegeben wird. Die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide und des Kohlendioxids kann prinzipiell in unterschiedlicher Weise erfolgen. Der Start der Dosierung kann aus dem Vakuum heraus oder bei einem zuvor gewählten Vordruck erfolgen. Der Vordruck wird bevorzugt durch Einleiten eines Inertgases wie beispielsweise Stickstoff eingestellt, wobei der Druck

zwischen 10 mbar – 5 bar, vorzugsweise 100 mbar – 3 bar und bevorzugt 500 mbar – 2 bar eingestellt wird.

- Prinzipiell kann die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide und des Kohlendioxids simultan oder sequentiell erfolgen, wobei die gesamte Kohlendioxidmenge auf einmal oder dosiert über die Reaktionszeit zugegeben werden kann. Vorzugsweise erfolgt eine Dosierung des Kohlendioxids. Die Dosierung ein oder mehrerer Alkylenoxide erfolgt simultan oder sequentiell zur Kohlendioxid Dosierung. Werden mehrere Alkylenoxide zur Synthese der Polyethercarbonatpolyole bi) eingesetzt, so kann deren Dosierung simultan oder sequentiell über jeweils separate Dosierungen erfolgen oder über eine oder mehrere Dosierungen, wobei mindestens zwei Alkylenoxide als Gemisch dosiert werden. Über die Art der Dosierung der Alkylenoxide und des Kohlendioxids ist es möglich, statistische, alternierende, blockartige oder gradientenartige Polyethercarbonatpolyole bi) zu synthetisieren. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wichtig, dass die Konzentration eines oder mehrerer freier Alkylenoxide während der gesamten Dosierzeit zwischen 0 – 40 Gew.%, besonders 0 – 25 Gew.%, insbesondere 0 – 15 Gew.% und ganz besonders 0 – 10 Gew.%, bezogen auf die Masse der flüssigen Phase, beträgt.
- Die für die Synthese der Polyethercarbonatpolyole bi) zu verwendende Menge an Kohlendioxid berechnet sich aus den oben beschriebenen Kennzahlen der eingesetzten Startersubstanzen, der Hydroxylzahl des Produktes und der gewünschten Einbaurate an Kohlendioxid im Polyethercarbonatpolyol bi). Die eingesetzte Menge Kohlendioxid kann von der berechneten Menge abweichen. Vorzugsweise wird ein Überschuss an Kohlendioxid eingesetzt, insbesondere wird die Menge an Kohlendioxid über den Gesamtdruck bei Reaktionsbedingungen bestimmt. Bedingt durch die Reaktionsträgheit von Kohlendioxid ist ein Überschuss von Kohlendioxid von Vorteil. Für das erfindungsgemäße Verfahren hat sich weiterhin gezeigt, dass die Reaktion bei 60 – 150 °C, bevorzugt bei 70 – 140 °C besonders bevorzugt bei 80 – 130 °C und Drucken von 0 – 20 bar, bevorzugt 1 – 15 bar und besonders bevorzugt von 3 – 10 bar gewünschte Polyethercarbonatpolyole bi) erzeugt. Werden Temperaturen unterhalb von 60 °C eingestellt, kommt die Reaktion zum Erliegen. Bei Temperaturen oberhalb von 150 °C steigt die Menge an unerwünschten Nebenprodukten stark an.
- Nachdem die Startersubstanz oder ein Gemisch von mehreren Startersubstanzen zusammen mit dem Multimetallcyanidkatalysator getrocknet und inertisiert wurden, kann entweder aus dem Vakuum oder mit einem eingestellten Vordruck, bevorzugt aus dem Vakuum ein oder mehrere Alkylenoxide und Kohlendioxid dosiert werden. Die Zugabe von Kohlendioxid kann vor, nach oder gleichzeitig mit der Alkylenoxid Zugabe erfolgen. Dabei kann eine berechnete Kohlendioxidmenge, ein Überschuss der berechneten Kohlendioxidmenge oder soviel Kohlendioxid zugegeben werden, dass sich ein bestimmter Reaktordruck einstellt. Bevorzugt erfolgt die Dosierung des Kohlendioxids

nach dem Start der Dosierung einer oder mehrerer Alkylenoxide. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird zunächst ein Teil der Gesamtmenge ein oder mehrerer Alkylenoxide zur Mischung einer oder mehrerer Startersubstanzen und dem Katalysator zugegeben, um das System zu aktivieren. Erst danach wird dem Reaktionsgemisch Kohlendioxid zugeführt. Die Teilmenge kann zwischen 0,1 – 20 %, bevorzugt 0,5 – 10 % und besonders bevorzugt 1 – 5 % bezogen auf die Gesamtmenge der zu dosierenden Alkylenoxide ausmachen.

Wird mehr als ein Alkylenoxid zur Synthese der Polyethercarbonatpolyole bi) verwendet, können die Alkylenoxide entweder separat oder als Mischungen dosiert werden. Dem Fachmann ist verständlich, dass zum Aufbau von blockartigen Strukturen separate Dosierungen notwendig sind. Statistische Strukturen können durch separate Dosierungen einzelner Alkylenoxide oder durch Dosierung von Mischungen von Alkylenoxiden realisiert werden. Weiterhin können Kombinationen unterschiedlicher Strukturtypen in einem Polyethercarbonatpolyol bi) durch die Art, als separate Dosierung oder als Dosierung von Mischungen, und zeitliche Abfolge der Dosierungen, beeinflusst werden. Weiterhin ist es bei der Synthese von Polyethercarbonatpolyolen bi) möglich, den Einbau von Kohlendioxid danach zu steuern, wann und bei welchem Reaktordruck Kohlendioxid im System zugegen ist. Zum Beispiel ist es möglich, während einer Reaktion alle Dosierungen zwischenzeitlich zu stoppen, die im Reaktor befindlichen Mengen an Alkylenoxiden und Kohlendioxid abreagieren zu lassen oder mittels Anlegen von Vakuum zu entfernen, um dann entweder nur mit einem, mehreren oder Gemischen aus mehreren Alkylenoxiden fortzufahren, ohne weiteres Kohlendioxid zuzuführen. Beispielsweise kann als Startersubstanz ein Polypropylenglykol mit  $M_n = 600$  g/mol verwendet werden, das zunächst mit Propylenoxid und Kohlendioxid unter Katalyse zur Reaktion gebracht wird. Nach einer bestimmten Menge an Propylenoxid und Kohlendioxid wird die Zufuhr des Kohlendioxids gestoppt, das System kurz evakuiert und anschließend nur noch Propylenoxid zudosiert. Somit erhält man ein Polyethercarbonatpolyol bi), das im Mittelteil des Moleküls einen reinen Polypropylenblock enthält, nachfolgend an beiden Seiten des Moleküls jeweils eine Kette aufgebaut aus statistisch verteilten Propylenglykol- und Carbonateinheiten enthält und als Endblöcke wieder reine Propylenglykoleinheiten aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung haben die Polyethercarbonatpolyole bi) am Kettenende einen Block aus reinen Alkylenoxideinheiten, insbesondere aus reinen Propylenoxideinheiten.

Vorzugsweise wird die Startersubstanz oder ein Gemisch aus mehreren Startersubstanzen zusammen mit dem Katalysator getrocknet, inertisiert und danach der Reaktor evakuiert. Danach wird eine Teilmenge eines oder mehrerer Alkylenoxide zur Aktivierung des Systems dosiert. Die Teilmenge kann zwischen 0,1 – 20 %, bevorzugt 0,5 – 10 % und besonders bevorzugt 1 – 5 % bezogen auf die Gesamtmenge der zu

dosierenden Alkylenoxide ausmachen. Die dosierte Teilmenge zur Aktivierung kann entweder nur aus einem Alkylenoxid, aus mehreren separat dosierten Alkylenoxiden oder aus einer Mischung aus mindestens zwei Alkylenoxiden bestehen. Bevorzugt besteht die Teilmenge aus einem Alkylenoxid oder aus einer Mischung aus mindestens  
5 zwei Alkylenoxiden, besonders bevorzugt aus einem Alkylenoxid und insbesondere aus Propylenoxid. Die Aktivierung des Systems ist an einer exothermen Reaktion und/oder einem Druckabfall im Reaktor zu beobachten.

Nach der Aktivierung des Starter-Katalysator-Systems wird Kohlendioxid zugeführt,  
10 wobei die gesamte einzusetzende Menge auf einmal oder geregelt über eine eingestellte Durchflussmenge zugegeben werden kann. In einer weiteren Ausführungsform wird das Kohlendioxid über ein Regelventil und einem eingestellten Druck dosiert. Fällt der Reaktordruck unter einen eingestellten Regeldruck, so wird so lange Kohlendioxid dosiert, bis der Regeldruck wieder erreicht wird. Die gesamte eingesetzte Menge an  
15 Kohlendioxid ist vorzugsweise größer als die über die gewünschte Einbaurrate von Kohlendioxid im Polyethercarbonatpolyol bi) berechnete Menge. Bevorzugt wird Kohlendioxid über eine eingestellte Durchflussmenge oder einen eingestellten Druck dosiert, besonders bevorzugt über einen eingestellten Druck dosiert. Dem Fachmann ist verständlich, dass abhängig vom Reaktorvolumen, der Füllhöhe des Reaktors, den Eigen-  
20 schaften der flüssigen Phase, der Zusammensetzung der Gasphase und weiteren Parametern bei einem voreingestellten Druck und einer eingestellten Temperatur eine bestimmte Menge an Kohlendioxid im Reaktor ergibt. Das bedeutet, dass während der Reaktion die verfügbaren Mengen von Kohlendioxid bei konstantem Druck und konstanter Temperatur dennoch unterschiedlich sind, da sich die sonstigen Parameter  
25 während der Reaktion ändern.

Für das bevorzugte Verfahren hat sich gezeigt, dass die Reaktion bei 60 – 150 °C, bevorzugt bei 70 – 140 °C besonders bevorzugt bei 80 – 130 °C und Drucken von  
0 – 20 bar, bevorzugt 1 – 15 bar und besonders bevorzugt von 3 – 10 bar gewünschte  
30 Polyethercarbonatpolyole bi) erzeugt. Dabei können sowohl die Temperatur als auch der Druck während der Reaktion in den angegebenen Grenzen konstant bleiben oder variieren. Es können Temperatur- und/oder Druckprofile realisiert werden, wobei stufenweise oder kontinuierlich Temperatur und/oder Druck während der Reaktion gesenkt oder erhöht werden. Ebenfalls können während der Reaktion ein oder mehrere  
35 Dosierungen von einem oder mehreren Alkylenoxiden und Kohlendioxid variiert werden, wobei Dosierungen eingeschaltet, abgeschaltet oder Dosierraten erhöht oder erniedrigt werden. Dies ist insbesondere von Wichtigkeit, als dass überraschenderweise gefunden wurde, dass die erfindungsgemäßen Polyethercarbonatpolyole bi), mit einem Gehalt von eingebauten Kohlendioxid in Form von Carbonateinheiten, bezogen auf den  
40 durch die Reaktion aufgebauten Molekülteil ohne die Startersubstanz, von 2 – 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 – 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 – 15 Gew.-% mit einem besonders niedrigen Gehalt an Nebenprodukten in Form von zyklischen

Carbonaten synthetisiert werden können, in dem während der Reaktion auf den Gehalt der freien Alkylenoxide geachtet wird. Das bedeutet, dass bei der Synthese darauf zu achten ist, dass die angegebenen oberen Grenzen an freien Alkylenoxiden nicht überschritten werden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass zu hohe freie Alkylenoxid Konzentrationen höhere Anteile an unerwünschten Nebenprodukten erzeugen.

5 Während der Dosierzeit kann dies bedeuten, dass Zuläufe von Alkylenoxiden zwischenzeitlich heruntergeregelt oder ganz abgeschaltet werden, oder die Reaktortemperatur erhöht werden muss, um eine weitere Akkumulation von Alkylenoxiden zu vermeiden. Auch durch den Einbau eines Blocks aus reinen Alkylenoxideinheiten am Kettenende kann die Bildung von cyclischen Nebenprodukten vermindert werden.

10

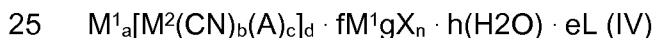
Falls es bei der Herstellung der Polyethercarbonatpolyole bi) zur Bildung von zyklischen Nebenprodukten kommt, müssen diese vor der Verarbeitung zum Polyurethanschaum entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Destillation erfolgen.

15

Die Regelung der Kohlendioxid Dosierung während der Reaktion bewirkt, dass die Reaktion besser gesteuert wird und die Reaktion nicht einschläft. Dabei gilt, dass eine größere Menge Kohlendioxid einen höheren Druck und eine langsamere Reaktion bewirkt, eine kleinere Menge Kohlendioxid einen niedrigen Druck und eine schnellere Reaktion bewirkt.

20

Die für die Herstellung der Polyethercarbonatpolyole bi) eingesetzten Multimetallcyanidkatalysatoren haben vorzugsweise die allgemeine Formel (IV)



wobei

30  $M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,

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

35

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

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

40

- X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, 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, und Sulfide,
- 5 bedeuten, sowie
- 10 a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und
- e die Koordinationszahl des Liganden,
- 15 f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeuten.
- Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wässrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wässrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyetheralkohols werden vorzugsweise solche Multimetallcyanidkatalysatoren eingesetzt, bei denen als Hexacyanometallatverbindung die entsprechende Säure eingesetzt wurde.
- 20
- 25
- Der Katalysator wird zumeist in einer Menge von kleiner 1 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von kleiner 500 ppm und insbesondere in einer Menge von kleiner 100 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyethercarbonatpolyols bi), eingesetzt.
- 30
- In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Polyethercarbonatpolyole bi) nach ihrer Herstellung mit Stabilisatoren gegen thermooxidativen Abbau versetzt.
- 35 Besonders bevorzugt werden aminfreie Stabilisatoren gegen thermooxidativen Abbau verwendet, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
- i) sterisch gehinderte Phenole,
- ii) Lactone, insbesondere Benzofuran-2-on-derivate
- 40 iii) weitere aminfreie Antioxidantien, die kein Phenol abspalten, wie beispielsweise sterisch gehinderte Phosphite,

sowie beliebige Gemische dieser Verbindungen untereinander.

Beispiele für sterisch gehinderte Phenole i) sind Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylpropionat) (Irganox® 1076 der Firma CIBA), 3,5-Bis-(1,1-dimethylethyl-4-hydroxy-C7-C9-alkylverzweigte Ester (Irganox® 1135 der Firma CIBA), Ethylen(bisoxoethylen)bis-(3-(5-t-butylhydroxy-4-tolyl)-propionat) (Irganox® 245 der Firma CIBA).

Beispiele für Lactone ii), insbesondere Benzofuran-2-on-derivate sind beschrieben in EP 1 291 384 und DE 196 18 786.

Beispiele für die aminfreien Antioxidantien, die kein Phenol abspalten iii) sind beispielsweise beschrieben im Patent EP 905 180, wie zum Beispiel Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit.

Wie ausgeführt, werden die Polyethercarbonatpolyole bi) mit Polyisocyanaten zu Polyurethan-Schaumstoffen, insbesondere zu Polyurethan-Weichschaumstoffen, umgesetzt. Dabei können die erfindungsgemäßen Polyethercarbonatpolyole bi) einzeln, als Gemisch aus mindestens zwei erfindungsgemäßen Polyethercarbonatpolyolen bi) oder im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polyethercarbonatpolyole bi) zu 10 bis 100, insbesondere zu 50 bis 100 und ganz bevorzugt von 80 bis 100 Gew.-% in der Komponente b) eingesetzt.

Als Polyisocyanate a) kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (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-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate.

Besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten verwendet.

Als Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b), die gemeinsam mit den erfindungsgemäß verwendeten Polyethercarbonatpolyolen bi) eingesetzt werden können, kommen insbesondere Polyesterpolyole und vorzugsweise Polyetherpolyole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3 und einem Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 400 bis 8500, vorzugsweise 1000 bis

6000 g/mol in Betracht. Die Polyetherpolyole können nach bekannten Verfahren, zu-  
meist durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid  
und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen, oder durch Kondensation  
von Tetrahydrofuran, hergestellt werden. Als H-funktionelle Startsubstanzen kommen  
5 insbesondere mehrfunktionelle Alkohole und/oder Amine zum Einsatz. Bevorzugt ein-  
gesetzte Alkohole sind zweiwertige Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylen-  
glykol, oder Butandiole, dreiwertige Alkohole, beispielsweise Glycerin, Trimethylolpro-  
pan oder Ricinusöl oder Pentaerythrit, sowie höherwertige Alkohole, wie Zuckeralkohole,  
10 beispielsweise Saccharose, Glucose oder Sorbit. Bevorzugt eingesetzte Amine sind  
aliphatische Amine mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethylendiamin, Di-  
ethylentriamin, Propylendiamin, aromatische Amine, beispielsweise Toluylendiamin  
oder Diaminodiphenylmethan, sowie Aminoalkohole, wie Ethanolamin oder Diethano-  
amin.

15 Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt üblicherweise durch katalytische Anlage-  
rung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funk-  
tionelle Startsubstanzen. Als Katalysatoren werden vorzugsweise basische Verbindun-  
gen, insbesondere Hydroxide von Alkalimetallen, eingesetzt. In jüngerer Zeit werden  
häufig auch Multimetallcyanidverbindungen, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet,  
20 eingesetzt.

Als Polyetherpolyole können auch polymermodifizierte Polyetherpolyole eingesetzt  
werden. Diese werden zumeist durch in-situ-Polymerisation von olefinisch ungesättig-  
ten Monomeren, insbesondere Acrylnitril und/oder Styrol in den Polyetherpolyolen her-  
25 gestellt. Zu den polymermodifizierten Polyetherpolyolen gehören auch Polyharnstoff-  
dispersionen enthaltende Polyetherpolyole.

Die polymermodifizierten Polyetherpolyole haben vorzugsweise eine Hydroxylzahl im  
Bereich 10 bis 100 mgKOH/g, bevorzugt 15 bis 60 mgKOH/g, und vorzugsweise einen  
30 Feststoffanteil von 2 – 60 Gew.-%, bevorzugt von 5 – 50 Gew.-%.

Für bestimmte Einsatzgebiete kann es zweckmäßig sein, zur Herstellung der Polyure-  
than-Weichschaumstoffe neben den genannten Polyhydroxylverbindungen zusätzlich  
sogenannte Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel mitzuverwenden.  
35 Als derartige Mittel kommen polyfunktionelle, insbesondere di- und trifunktionelle Ver-  
bindungen mit Molekulargewichten von  $M_n$  62 bis 600, vorzugsweise 62 bis 300 g/mol,  
in Betracht. Verwendet werden beispielsweise Di- und Trialkanolamine, wie Diethanol-  
amin und Triethanolamin, aliphatische und aromatische Diamine, wie z. B. Ethylendia-  
min, Butylendiamin, Butylendiamin-1,4, Hexamethylendiamin-1,6, 4,4'-Diamino-  
40 diphenylmethan, 3,3'-dialkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane, 2,4- und 2,6-  
Toluylendiamin und vorzugsweise aliphatische Diole und Triole mit 2 bis 6 Kohlenstoff-

atomen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4'-Butylenglykol, 1,6-Hexamethylenglykol, Glycerin und Trimethylolpropan.

5 Sofern Kettenverlängerungs- oder Vernetzungsmittel eingesetzt werden, kommen diese in Mengen von 1 bis 20 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 3 bis 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindungen zur Anwendung.

10 Die Umsetzung erfolgt üblicherweise in Gegenwart von Treibmitteln, Katalysatoren sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffen statt.

15 Als Treibmittel für das erfindungsgemäße Verfahren wird zumeist Wasser, das mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid reagiert, eingesetzt. Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden, betragen, abhängig von der angestrebten Dichte der Schaumstoffe, 0,1 bis 8 Gewichtsteile, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b).

20 Im Gemisch mit Wasser können gegebenenfalls auch sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel eingesetzt werden. Dies sind Flüssigkeiten, welche gegenüber den Rezepturbestandteilen inert sind und Siedepunkte unter 100 °C, vorzugsweise unter 50 °C, insbesondere zwischen -50 °C und 30 °C bei Atmosphärendruck aufweisen, so dass sie unter dem Einfluss der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendbarer Flüssigkeiten sind Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n- und iso-Butan und Propan, Ether, wie Dimethylether und Diethylether, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ethylacetat und vorzugsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlormonofluormethan, Dichlortetrafluorethan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan. Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden.

30 Als Treibmittel kann auch Kohlendioxid eingesetzt werden, das vorzugsweise als Gas in den Ausgangskomponenten gelöst wird.

35 Bevorzugt werden Wasser und/ oder Kohlendioxid als Treibmittel verwendet.

Die neben Wasser erforderliche Menge an physikalisch wirkenden Treibmitteln kann in Abhängigkeit von der gewünschten Schaumstoffdichte auf einfache Weise ermittelt werden und beträgt ungefähr 0 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0 bis 20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Polyhydroxylverbindung.

40 Der Reaktionsmischung können auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise äußere und innere Trennmittel, Schaumstabil-

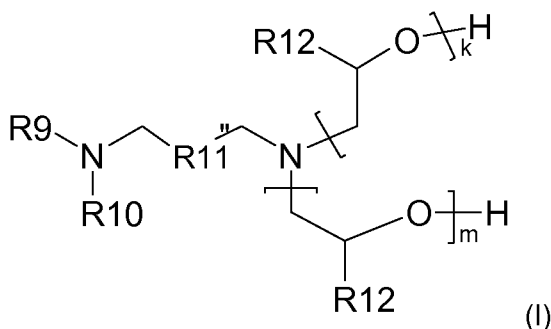
satoren, Hydrolyseschutzmittel, Porenregler, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, oberflächenaktive Stoffe und Flamm-  
schutzmittel und Verbindungen zur Verbesserung der Haftfestigkeit bei der Flammka-  
schierung.

5

Als Verbindungen, die die Haftfestigkeit bei der Flammkaschierung verbessern, sind  
beispielsweise phosphorhaltige Flammenschutzmittel und Polyole mit aromatischen  
Struktureinheiten zu nennen. Bevorzugt werden einbaubare oder hochmolekulare  
Flammenschutzmittel eingesetzt, wie Fyrol PNX von AKZO und Exolit OP 560 von  
10 Clariant, sowie Bisphenol-A-Alkyoxylate. Bei Einsatz der Polyethercarbonatpolyole bi)  
kann auf den Einsatz von Zusatzmitteln zur Verbesserung der Haftung bei der Flamm-  
kaschierung verzichtet werden.

Als Katalysatoren werden bevorzugt einbaubare oder hochmolekulare Katalysatoren  
15 für die Herstellung von Blockweichschaumstoffe verwendet, wie metallorganische Ver-  
bindungen, insbesondere Zinn(II)- und Zinksalz der Rizinolsäure, Dimethylaminoetha-  
nol, N,N-Dimethyl-N',N'-di(2-hydroxypropyl)-1,3-diaminopropan, N,N-Dimethylamino-  
propylamin, N,N,N'-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bis(aminoethyl)-ether, 6-Dimethylamino-  
ethyl-1-hexanol, N-(2-Hydroxypropyl)imidazol, N-(3-Amino-propyl)imidazol, Aminopro-  
20 pyl-2-methyl-imidazol, N,N,N'-Trimethylaminoethanolamin, 2-(2-(N,N-Dimethylamino-  
ethoxy)ethanol, N-(Dimethyl-3-aminopropyl)harnstoff-derivate und Alkylaminooxamide,  
wie Bis-(N-(N',N'-dimethylaminopropyl))oxamid, Bis-(N-(N',N'-dimethylaminoethyl))-  
oxamid, Bis-(N-(N',N'-Imidazolidinylpropyl)ox-amid, Bis-(N-(N',N'-diethylaminoethyl))-  
oxamid, Bis-(N-(N',N'-diethylaminopropyl)ox-amid, Bis-(N-(N',N'-diethylaminoethyl)ox-  
25 amid, Bis-(N-(N',N'-diethylimino-1-methylpropyl)oxamid, Bis-(N-(3-Morpholinopropyl)-  
oxamid und deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, vorzugsweise mit einem  
Molgewicht im Bereich zwischen 160 und 500 g/mol, sowie Verbindungen der allge-  
meine Formel:

30



mit

R9, R10 =  $-C_aH_{2a+1}$  mit  $a = 1 - 4$  für acylische Gruppen

R9-R10 =  $-C_bH_cN_d-$  mit  $b = 3 - 7$ ,  $c = 6 - 14$ ,  $d = 0 - 2$  für cyclische Gruppen

R11 =  $C_eH_fO_g$  mit  $e = 0 - 4$ ,  $f = 0 - 8$ ,  $g = 0 - 2$

5

R12 =  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$

k, m = gleich oder verschieden 1 – 5

10 Diese können einzeln oder in beliebigen Gemischen untereinander eingesetzt werden.

Derartige Katalysatoren und/oder Mischungen werden beispielsweise unter dem Namen Lupragen® DMEA, Lupragen® API, Toyocat® RX 20 und Toyocat® RX 21, DABCO® NE 400, DABCO® NE 500, DABCO® NE 600, DABCO® NE 1060 und DABCO® NE  
15 2039, Niox® EF 860, Niox® EF 890, Niox® EF 700, Niox® EF 705, Niox® EF 708, Niox® EF 600, Niox® EF 602, Kosmos® 54, Kosmos® EF, und Tegoamin® ZE 1 im Handel angeboten.

20 Bei der technischen Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen ist es üblich, die Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen und die weiteren Einsatzstoffe sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe vor der Umsetzung zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vereinigen.

25 Weitere Angaben über die verwendeten Ausgangsstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993.

30 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die organischen Polyisocyanate mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen im Beisein der genannten Treibmittel, Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, die vorzugsweise mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen zu einer sogenannten Polyolkomponente vereinigt werden, zur Reaktion gebracht.

35 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden Isocyanat- und Polyolkomponente in einer solchen Menge zusammengebracht, dass der Index vorzugsweise zwischen 50 und 200, bevorzugt zwischen 70 bis 150 und insbesondere zwischen 80 bis 120 liegt.

40 Die Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe erfolgt vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdrucktechnik. Die Schaumstoffe können in offenen oder geschlossenen metallischen Formwerkzeugen

oder durch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken hergestellt werden.

5 Besonders vorteilhaft ist es, nach dem sogenannten Zweikomponentenverfahren zu arbeiten, bei dem, wie oben ausgeführt, eine Polyol- und eine Isocyanatkomponente hergestellt und verschäumt werden. Die Komponenten werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 15 bis 120 °C, vorzugsweise 20 bis 80 °C vermischt und in das Formwerkzeug beziehungsweise auf die Bandstraße gebracht. Die Temperatur im Formwerkzeug liegt zumeist im Bereich zwischen 15 und 120 °C, vorzugsweise  
10 zwischen 30 und 80 °C.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Weichschaumstoffe weisen, wie beschrieben, eine sehr niedrige Emission (VOC und FOG) bei den vom Markt geforderten mechanischen Eigenschaften und Alterungseigenschaften auf.  
15 Der Wert für VOC-Emissionen, bestimmt nach VDA 278, liegt bei maximal 100 ppm, der Wert für FOG-Emissionen, bestimmt nach VDA 278, liegt bei maximal 250 ppm.

Sie zeigen bei Block bzw. Forminnentemperaturen von bis zu 165 °C während dem Schäumprozess keine Kernverfärbungen und eine bessere Lichtstabilität.  
20

Ihr Einsatz erfolgt beispielsweise in Kraftfahrzeuginnenräumen, Möbeln, Matratzen, Kissen, Schwämmen, Kleidung und Schuhen, vorzugsweise in Kraftfahrzeuginnenräumen sowie zur Herstellung von Möbeln und Matratzen.

25 Bei der Flammkaschierung weisen die erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschaumstoffe ohne Mitverwendung von Verbindungen, welche die Haftfestigkeit bei der Flammkaschierung verbessern, eine Haftfestigkeit von mindestens 6 N / 50mm auf.

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher beschrieben werden.  
30

Analytik:

ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection) zur IR-online Messung;

35 Während der Reaktion werden die Gehalte von freiem Propylenoxid (828 cm<sup>-1</sup>), der Carbonatgehalt im Polyethercarbonatpolyol (1745 cm<sup>-1</sup>) und der Carbonatgehalt im Propylencarbonat (1814 cm<sup>-1</sup>) detektiert. Die Flächenintegrale der Absorptionen bei angegebenen Wellenzahlen dienen zur Bestimmung der Massengehalte der entsprechenden Spezies. Zuvor erfolgte eine Kalibrierung der ATR-FTIR Sonde.

40 Zur genauen Bestimmung der Carbonatgehalte der Polyethercarbonatpolyole bi) diene die quantitative <sup>13</sup>C-NMR. Als Grundlage zur Auswertung dienen die Carbonatsignale

im Bereich 150 – 160 ppm. Die Auswertung liefert die Summe der Carbonatgehalte von Polyethercarbonatpolyol und Propylencarbonat des isolierten Produktes.

5 Mit einer zusätzlichen GC-Messung kann der Propylencarbonatgehalt bestimmt werden und somit auch indirekt der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Polyethercarbonatpolyol bi).

Beispiel 1:

Herstellung eines Polyethercarbonatpolyols (110 °C, 7,5 bar) ohne Propylenoxid-Endblock und Funktionalität von 2,75

10

In einem 20-l-Druckreaktor wurden 5755 g Starterpolyol (Glycerin/Diethylenglycol 3/1 basiertes Polyetherpolyol, OHZ = 139 mgKOH/g) und 262 g einer 6,6 %igen Suspension eines DMC-Katalysators in Starterpolyol bei 130 °C 2 Stunden unter Vakuum (20 mbar) getrocknet. Danach wurde die Mischung auf 110 °C abgekühlt. Bei einer  
15 Dosiergeschwindigkeit von 1 kg/h wurden 200 g Propylenoxid aus dem Vakuum dosiert und danach die Dosierung gestoppt. Nach der Aktivierung des Katalysators wurde Kohlendioxid dosiert, bis der Reaktordruck nach 10 Minuten auf 7,5 bar gestiegen war. Nach 40 Minuten wurde Propylenoxid weiterdosiert. Die Propylenoxid Dosierung wurde  
20 sukzessive von 0,5 kg/h auf 4,0 kg/h erhöht, wobei mittels ATR-FTIR darauf geachtet wurde, dass die Konzentration an freiem Propylenoxid nicht über 5 % stieg. Die Kohlendioxid Dosierung erfolgte während der gesamten Reaktion mittels eines Regelventils, das den Gesamtdruck bei 7,5 bar hielt. Die Menge von 10520 g Propylenoxid wurde somit innerhalb von 4,5 h dosiert, wobei 1950 g Kohlendioxid verbraucht wurden. Nach beendeter Reaktion wurde der Reaktor entspannt und eine Probe des Rohproduktes entnommen. Danach wurde das Produkt bei 150 °C / 50 mbar 3 Stunden mit  
25 Stickstoff gestrippt.

Auswaage: 17,1 kg

30

Produktdaten:

OHZ = 50,1 mgKOH/g

Viskosität (25 °C) = 1869 mPas

Carbonatgehalt des Polyethercarbonatpolyols:

35

a) Bezogen auf das Gesamtmolekül: 6,8 Gew.-%

b) Bezogen auf den polymersierten Teil ohne Starterpolyol: 10,6 Gew.-%

GPC: Mn = 3066 g/mol; P<sub>D</sub>=1,98

40

Aus der Analytik des Rohproduktes ließ sich der Propylengehalt im Rohprodukt bestimmen.

Propylencarbonatgehalt: 4,9 Gew.-%

## Beispiel 2:

Herstellung eines Polyethercarbonatpolyols (110 °C, 7,5 bar) mit Propylenoxid-Endblock und einer Funktionalität von 2,75

5

In einem 20-l-Druckreaktor wurden 5877 g Starterpolyol (Glycerin/ Diethylenglycol 3/1 basiertes Polyetherpolyol, OHZ = 139 mgKOH/g) und 131 g einer 6,6 %igen Suspension eines DMC-Katalysators in Starterpolyol bei 130 °C 2 Stunden unter Vakuum (20 mbar) getrocknet. Danach wurde die Mischung auf 110 °C abgekühlt. Bei einer Dosiergeschwindigkeit von 1 kg/h wurden 150 g Propylenoxid aus dem Vakuum dosiert. Nach der Aktivierung des Katalysators wurde Kohlendioxid parallel dosiert bis der Reaktordruck nach 10 Minuten auf 7,5 bar gestiegen war. Die Propylenoxid Dosierung wurde sukzessive von 1,0 kg/h auf 4,0 kg/h erhöht, wobei mittels ATR-FTIR geachtet wurde, dass die Konzentration an freiem Propylenoxid nicht über 5 % stieg. Die Kohlendioxid Dosierung erfolgte mittels eines Regelventils, das den Gesamtdruck bei 7,5 bar hielt. Nachdem 6500 g Propylenoxid dosiert waren, wurde die Kohlendioxid Dosierung gestoppt ohne die Propylenoxid Dosierung zu unterbrechen. Die Gesamtmenge von 10520 g Propylenoxid wurde innerhalb von 4 Stunden dosiert. Die Gesamtmenge Kohlendioxid betrug 1253 g. Nach beendeter Reaktion wurde der Reaktor entspannt. Das Produkt wurde bei 150 °C / 50 mbar 3 Stunden mit Stickstoff gestrippt.

20

Auswaage: 16,7 kg

Produktdaten:

25

OHZ: 49,6 mgKOH/g

Viskosität (25 °C) = 1280 mPas

Carbonatgehalt des Polyethercarbonatpolyols:

a) Bezogen auf das Gesamtmolekül: 5,3 Gew.-%

b) Bezogen auf den polymersierten Teil ohne Starterpolyol: 8,4 Gew.-%

30

GPC:  $M_n = 2989$  g/mol;  $P_D = 1,58$

Aus der Analytik des Rohproduktes ließ sich der Propylengehalt im Rohprodukt bestimmen.

35

Propylencarbonatgehalt: 3,3 Gew.-%

## Beispiel 3:

Herstellung eines Polyethercarbonatpolyols (110 °C, 4,0 bar) mit Propylenoxid-Endblock und einer Funktionalität von 2,75

40

In einem 20-l-Druckreaktor wurden 5939 g Starterpolyol (Glycerin/ Diethylenglycol 3/1 basiertes Polyetherpolyol, OHZ = 141 mgKOH/g) und 62 g einer 5,7 %igen Suspension

eines DMC-Katalysators in Starterpolyol bei 130 °C 2 Stunden unter Vakuum (20 mbar) getrocknet. Danach wurde die Mischung auf 110 °C abgekühlt. Bei einer Dosiergeschwindigkeit von 1,5 kg/h wurden 450 g Propylenoxid aus dem Vakuum dosiert und danach die Dosierung gestoppt. Nach der Aktivierung des Katalysators wurde Kohlendioxid dosiert bis der Reaktordruck auf 4,0 bar gestiegen war (5 min). Nach 20 min wurde Propylenoxid weiterdosiert. Die Propylenoxid Dosierung wurde sukzessive von 1,0 kg/h auf 3,5 kg/h erhöht, wobei mittels ATR-FTIR geachtet wurde, dass die freie Propylenoxid-Konzentration nicht über 5 % stieg. Die Kohlendioxid Dosierung erfolgte während der gesamten Reaktion mittels eines Regelventils, das den Gesamtdruck bei 4,0 bar hielt. Nachdem 8800 g Propylenoxid dosiert waren, wurde die Kohlendioxid Dosierung gestoppt ohne die Propylenoxid Dosierung zu unterbrechen. Die Gesamtmenge von 10463 g Propylenoxid wurde innerhalb von 5,5 Stunden dosiert. Die Gesamtmenge Kohlendioxid betrug 670 g. Nach beendeter Reaktion wurde der Reaktor entspannt. Das Produkt wurde bei 160 °C / 50 mbar 3 Stunden mit Stickstoff gestrippt.

15

Auswaage: 16,4 kg

Produktdaten:

OHZ = 47,0 mgKOH/g

20 

Viskosität (25 °C) =936 mPas

Carbonatgehalt des Polyethercarbonatpolyols:

a) Bezogen auf das Gesamtmolekül: 3,5 Gew.-%

b) Bezogen auf den polymersierten Teil ohne Starterpolyol: 4,9 Gew.-%

25 

GPC:  $M_n = 3851$  g/mol;  $P_D=1,72$

Aus der Analytik des Rohproduktes ließ sich der Propylengehalt im Rohprodukt bestimmen.

Propylencarbonatgehalt: 2,2 Gew.-%

30

Beispiel 4:

Herstellung eines Polyethercarbonatpolyols (110 °C, 3,0 – 8,0 bar) mit Propylenoxid-Endblock und einer Funktionalität von 2,75

35 In einem 20-l-Druckreaktor wurden 5939 g Starterpolyol (Glycerin/ Diethylenglycol 3/1 basiertes Polyetherpolyol, OHZ = 141 mgKOH/g) und 61 g einer 5,7 %igen Suspension eines DMC-Katalysators in Starterpolyol bei 130 °C 2 Stunden unter Vakuum (20 mbar) getrocknet. Danach wurde die Mischung auf 110 °C abgekühlt. Bei einer Dosiergeschwindigkeit von 1,5 kg/h wurden 450 g Propylenoxid aus dem Vakuum dosiert und  
40 danach die Dosierung gestoppt. Nach der Aktivierung des Katalysators wurde Kohlendioxid dosiert, bis der Reaktordruck auf 3,0 bar gestiegen war (3 min). Nach 15 min wurde Propylenoxid weiterdosiert. Die Propylenoxid Dosierung wurde sukzessive von

1,0 kg/h auf 4,0 kg/h erhöht, wobei mittels ATR-FTIR geachtet wurde, dass die Konzentration an freiem Propylenoxid nicht über 5 % stieg. Gleichzeitig wurde innerhalb von 2,5 Stunden der Gesamtdruck mittels Kohlendioxid Regelventil von 3,0 bar auf 8,0 bar durch Kohlendioxid Dosierung erhöht. Nachdem 8600 g Propylenoxid dosiert waren, wurde die Kohlendioxid Dosierung gestoppt ohne die Propylenoxid Dosierung zu unterbrechen. Die Gesamtmenge von 10463 g Propylenoxid wurde innerhalb von 5,5 Stunden dosiert. Die Gesamtmenge Kohlendioxid betrug 1391 g. Nach beendeter Reaktion wurde der Reaktor entspannt. Das Produkt wurde bei 120 °C 50 mbar mit Stickstoff 2 Stunden gestrippt.

10

Auswaage: 17,1 kg

Produktdaten:

OHZ = 45,2 mgKOH/g

15 

Viskosität (25 °C) = 1534 mPas

Carbonatgehalt des Polyethercarbonatpolyols:

a) Bezogen auf das Gesamtmolekül: 6,3 Gew.-%

b) Bezogen auf den polymersierten Teil ohne Starterpolyol: 9,1 Gew.-%

20 

GPC:  $M_n = 3543$  g/mol;  $P_D = 1,63$

Aus der Analytik des Rohproduktes ließ sich der Propylengehalt im Rohprodukt bestimmen.

Propylencarbonatgehalt: 2,3 Gew.-%

25

Beispiel 5:

Herstellung eines Polyethercarbonats (110 °C, 3,0 – 8,0 bar) mit Propylenoxid-Endblock und einer Funktionalität von 2,0

30 

In einem 20-l-Druckreaktor wurden 3732 g Starterpolyol (homo-Polypropylenoxid, OHZ = 250 mgKOH/g) und 68 g einer 5,1 %igen Suspension eines DMC-Katalysators in Starterpolyol bei 130 °C 2 Stunden unter Vakuum (20 mbar) getrocknet. Danach wurde die Mischung auf 110 °C abgekühlt. Bei einer Dosiergeschwindigkeit von 1,5 kg/h wurden 500 g Propylenoxid aus dem Vakuum dosiert und danach die Dosierung gestoppt.

35 

Nach der Aktivierung des Katalysators wurde Kohlendioxid dosiert bis der Reaktor-druck auf 3,0 bar gestiegen war (3 min). Nach 15 min wurde Propylenoxid weiterdosiert. Die Propylenoxid Dosierung wurde sukzessive von 1,0 kg/h auf 4,0 kg/h erhöht, wobei mittels ATR-FTIR geachtet wurde, dass die Konzentration an freiem Propylenoxid nicht über 5 % stieg. Gleichzeitig wurde innerhalb von 3 Stunden der Gesamtdruck mittels Kohlendioxid Regelventil von 3,0 bar auf 8,0 bar durch Kohlendioxid Dosierung erhöht. Nachdem 10500 g Propylenoxid dosiert waren, wurde die Kohlendioxid Dosierung gestoppt ohne die Propylenoxid Dosierung zu unterbrechen. Die Gesamt-

40

menge von 11876 g Propylenoxid wurde innerhalb von 4,5 Stunden dosiert. Die Gesamtmenge Kohlendioxid betrug 1497 g. Nach beendeter Reaktion wurde der Reaktor entspannt. Das Produkt wurde bei 160 °C / 50 mbar 2h mit Stickstoff gestrippt.

5 Auswaage: 16,1 kg

Produkt Daten:

OHZ = 53,9 mgKOH/g

Viskosität (25 °C) = 793 mPas

10 Carbonatgehalt des Polyethercarbonatpolyols:

a) Bezogen auf das Gesamtmolekül: 6,9 Gew.-%

b) Bezogen auf den polymersierten Teil ohne Starterpolyol: 8,8 Gew.-%

GPC:  $M_n = 2107$  g/mol;  $P_D = 1,60$

15

Aus der Analytik des Rohproduktes ließ sich der Propylengehalt im Rohprodukt bestimmen.

Propylencarbonatgehalt: 2,6 Gew.-%

20 Herstellung der Polyurethan-Weichschaumstoffe  
Vergleichsbeispiele 1 und Beispiele 6 bis 8

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

25

Alle Komponenten außer dem Isocyanat Lupranat® T 80 A wurden zunächst durch intensives Mischen zu einer Polyolkomponente vereinigt. Danach wurde das Lupranat® T 80 A unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Form vergossen, worin sie zum Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte. Die Kennwerte der erhaltenen Schäume sind in Tabelle 1 aufgeführt.

30

Die folgenden Kennwerte sind nach den genannten Normen, Arbeits- und Prüfanweisungen bestimmt worden:

35	Raumgewicht in kg/m <sup>3</sup>	DIN EN ISO 845
	Luftdurchlässigkeit in dm <sup>3</sup> /min	DIN EN ISO 7231
	Stauchhärte, 40 % Verformung in kPa	DIN EN ISO 2439
	Eindruckhärte, 40 % Verformung	DIN EN ISO 2439
	Dehnung in % nach	DIN EN ISO 1798
40	Zugfestigkeit in kPa	DIN EN ISO 1798
	Rückprall-Elastizität in %	DIN EN ISO 8307
	Druckverformungsrest in %	DIN EN ISO 3386

	Feuchtwärmelagerung	DIN EN ISO 2240
	Wet-Compression-Set	Arbeitsanweisung AA U10-131-041 vom 06.02.02
	FOG in ppm	VDA 278
5	VOC in ppm	VDA 278

Die Bestimmung des Wet-Compression-Set erfolgte nach der Arbeitsanweisung AA U10-131-041 vom 06.02.02:

- 10 Mittels Messschieber bzw. Messtaster wird die Höhe an einer vorher markierten Stelle der Schaum-Prüflinge der Maße 50 mm x 50 mm x 25 mm bestimmt. Anschließend werden die Prüflinge zwischen zwei Druckplatten gelegt und durch Abstandsstücke von 7,5 mm auf diese Höhe mittels Einspannvorrichtung zusammen gedrückt.
- 15 Die Lagerung im Klimaschrank bei 50 °C und 95 % rel. Luftfeuchtigkeit beginnt unmittelbar nach dem Einspannen. Nach 22 Stunden werden die Schaum-Prüflinge in kürzester Zeit aus der Einspannvorrichtung entfernt und auf einer Oberfläche mit geringer Wärmeleitung (Tablett) zum Entspannen im Normklima 30 min zwischengelagert. Anschließend wird die Resthöhe an der markierten Stelle mit dem gleichen Messmittel
- 20 bestimmt.

Der Wet-Compression-Set bezieht sich auf die Verformung und wird wie folgt berechnet:

25 
$$\text{Wet-Compression-Set} = (h_0 - h_R) \cdot 100 / (h_0 - 7,5 \text{ mm}) \text{ in } \%$$

$h_0$  Ursprungshöhe in mm

$h_R$  Resthöhe des Prüfkörpers in mm

- 30 Bestimmung der Haftfestigkeitsbestimmung erfolgte nach der Arbeitsanweisung AA U-10-131-039 vom 31.01.2002

- 35 Zur Messung der Haftfestigkeit wurden Schaumstoffproben (1,5 m x 100 mm x 5 mm) des Vergleichsbeispiels 1 und der Beispiel 6 - 8 auf einer Laborkaschieranlage, einseitig gelagert mit regelbarer Kaschiergeschwindigkeit, Propangasbalkenbrenner und Misch- und Dosiereinheit für Luft-Brenngasgemisch, von Maria Heller, Labortechnik, 67112 Mutterstadt unter analogen Bedingungen mit einem textilen Polyesterflachgewebe flammkaschiert. Die Kaschiergeschwindigkeit betrug jeweils 15 m/min. Die Messung der Haftfestigkeit nach 24 Stunden erfolgt nach der Arbeitsanweisung AA U-10-
- 40 131-039

- Die Methode dient zur Bestimmung der Haftfestigkeit an entnommenen Prüflingen aus beschichteten Polyurethanschaumstoffen, z. B. mit Folie oder Stoff. Die Haftfestigkeit dient zur Beurteilung des Schälverhaltens der Verbundschichten. Es wird 1 Prüfling pro Richtung des Materials, mit den Abmessungen Breite 50 mm x Länge 300 mm x max. Dicke 15 mm hergestellt. Anschließend wird das Trägermaterial von der Schmalseite auf einer Länge von ca. 40 mm gelöst.

Die Lagerung bzw. Prüfung erfolgt gemäß Normklima DIN 50014-23/50-2.

## 10 Durchführung

- Die Universalprüfmaschine für die Bestimmung der Haftfestigkeit ausrüsten, d. h. Einbau der Einspannvorrichtung. Aufruf der entsprechenden Zwickprüfvorschrift, Traverse positionieren, Kontrolle der Prüfgeschwindigkeit von 125 mm/min. Den Schaum des Prüflings in die bewegliche Traverse und das abgelöste Material in die starre Traverse einspannen. Das Obermaterial wird über eine Strecke von mindestens 100 mm abgeschält.

## Berechnung

20

Die Einzelergebnisse der Spitzenwerte der Kraft, unter Vernachlässigung des 1. Viertels der Prüfstrecke, werden pro Richtung des Materials mit Hilfe der EDV-Anlage als Prüfergebnisse in N/50 mm mit einer Nachkommastelle im Prüfbericht notiert. Des Weiteren wird die Lage der Bruchstelle wie folgt angegeben:

25

- Bruch vor der 100 mm Strecke d. h. der Schaum riss ab = Ja
- Kein Bruch vor der 100 mm Strecke d. h. der Schaum schälte sich gleichmäßig vom Trägermaterial ab

30

A-Komponente	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Lupranol® 2084	100,00			
Polyethercarbonatpolyol aus Beispiel 1		100,00		
Polyethercarbonatpolyol aus Beispiel 3			100,00	
Polyethercarbonatpolyol aus Beispiel 4				100,00
Lupragen® N 201	0,075	0,075		
Lupragen® N 206	0,025	0,025		
DABCO® NE 500			0,32	0,32
Tegostab® B 4900	1,00	1,00	1,00	1,00
Kosmos 29	0,20	0,22		
Kosmos® EF/Kosmos® 54 - 3:1			0,60	0,60
Wasser	3,80	3,80	2,30	2,30
B-Komponente				
Lupranat T 80 A - Index	113	113	110	110
Verschäumung				
Startzeit in s	14	21	20	21
Gelzeit in s	96	126	125	122
Steigzeit in s	113	136	132	133
Beschreibung	bläst leicht ab	bläst kaum ab	bläst leichtab	ab
Mechanik				
Eindruckhärte B 40% in N	203	189	156	166
Raumgewicht in kg/m³	28,5	29,5	38	38,2
Stauchhärte 40% in kPa	5,6	6,0	4,1	4,3
Druckverformungsrest in %	2,7	2,2	4,3	4,2
Druckverformungsrest nach Feuchtwärmelagerung in %	6,2	7,7	7,1	9,2
Wet Compression Set in %	7,1	8,3	8,3	11,3
Zugfestigkeit in kPa	78	79	68	69
Bruchdehnung in %	81	77	102	104

Rückprallelastizität in %	43	36	30	28
LDL in dm <sup>3</sup> /min	91	108	90	70
Flammkaschierung				
Haftfestigkeit in N/50mm	keine Haftung	9,0	5,2	8,1
kohäsiver Bruch	nein	ja	nein	ja
Emmission				
FOG in ppm	109	118	112	124
VOC in ppm	448	76	68	87

## Erläuterungen zur Tabelle

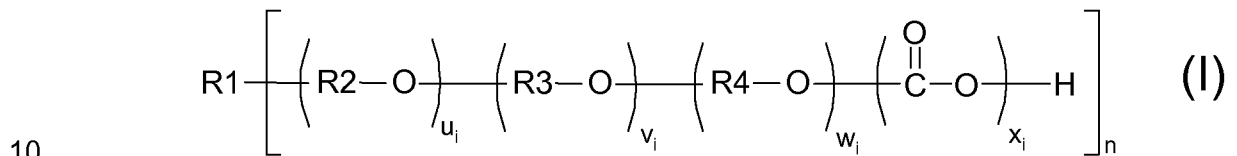
- 5 Lupranol® 2084 Lupranol 2084 ist ein auf Glycerin/ Diethylenglycol (3/1) basierendes Polyetherpolyol der BASF AG mit überwiegend sekundären Hydroxylendgruppen, hergestellt mittels der DMC-Katalyse mit einer Hydroxylzahl von 48 mgKOH/g und einer Viskosität bei 25 °C von 600 mPa·s.
- 10 Lupragen® N201: 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (33 %) in Dipropylenglykol (67 %), (BASF AG)
- 15 Lupragen® N206: Bis-(2-Dimethylaminoethyl)ether (70 %) in Dipropylenglykol (30 %), (BASF AG)
- DABCO® NE 500 einbaubarer Aminkatalysator (Air Products)
- Kosmos® 29: Zinn-II-Salz der Ethylhexansäure (Degussa AG)
- 20 Kosmos® EF und 54 Einbaure Zinn bzw. Zinkkatalysatoren (Degussa AG)
- Tegostab® B 4900: Silikonstabilisator (Degussa AG)
- 25 Lupranat® T 80 A: 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch im Verhältnis 80:20 (BASF AG)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von
- 5 a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, in Gegenwart von
- 10 c) Treibmitteln,
- dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) mindestens ein Polyethercarbonatpolyol bi), herstellbar durch Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, enthält, das eine Funktionalität von mindestens 2, eine Hydroxylzahl im Bereich von 10 bis 500 mgKOH/g und einen Gehalt von eingebautem Kohlendioxid in Form von Carbonateinheiten von mindestens 2 Gew.-% besitzt.
- 15
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethercarbonatpolyol bi) eine Funktionalität von 2 bis 8 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethercarbonatpolyol bi) durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden und Kohlendioxid an H-funktionelle Startsubstanzen herstellbar ist.
- 25
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren für die Herstellung des Polyethercarbonatpolyols bi) DMC-Katalysatoren eingesetzt werden.
- 30
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Startsubstanzen für die Herstellung der Polyethercarbonatpolyole bi) Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Rizinusöl, hydroxyfunktionalisierte Fette und Öle und/oder Glycerin eingesetzt werden.
- 35
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyethercarbonatpolyole bi) am Ende der Polyethercarbonatpolyol-Kette einen Block aus reinen Alkylenoxideinheiten aufweisen.
- 40
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethercarbonatpolyol bi) 2 – 25 Gew.-% Kohlendioxid, 0 -40 Gew.-% Ethylenoxid und 35 – 98

Gew.-% Propylenoxid, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyethercarbonats enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethercarbonat bi) eine Struktur der allgemeinen Formel (I) aufweist,



wobei

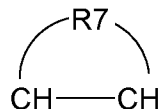
- R1 Startersubstanz-Rest ohne die für die Alkoxylierung aktiven H-Atome, wie beispielsweise Molekülreste von mehrwertigen Alkoholen, mehrwertigen Aminen, mehrwertigen Thiolen, mehrwertigen Aminoalkoholen, mehrwertigen Thioalkoholen, Polyetherolen, Polyesterolen, Polyesteretherolen, Polycarbonaten, Polyethylenimininen, hypervverzweigten Polyglycerinen, hypervverzweigten Polycarbonatpolyolen, hypervverzweigten Polyesterolen, hypervverzweigten Polyurethanpolyolen, PolyTHF<sup>®</sup>, Polyetheraminen (sog. Jeffamine, BASF Produkte Polyetheramin D230, D400, D200, T403, T5000), Polytetrahydrofuranaminen (BASF Produkt Polytetrahydrofuranamin 1700), Polyetherthiolen, Polyacrylatolen. Desweiteren dem Molekülrest von Ricinusöl, Mono- oder Diglyceriden von Ricinusöl, Monoglyceriden von Fettsäuren, Mono-, Di-, Triglyceriden oder C1 – C24 Alkyl-Fettsäureestern mit mindestens 2 O-Atomen von Hydroxylgruppen, deren Hydroxylgruppen-Gruppen durch dem Fachmann bekannte chemische Modifikation zuvor eingeführt wurden.

R2 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

R3 CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)

R4 CH<sub>2</sub>-CH(R5), CH(R6)-CH(R6), CH<sub>2</sub>-C(R6)<sub>2</sub>, C(R6)<sub>2</sub>-C(R6)<sub>2</sub>,

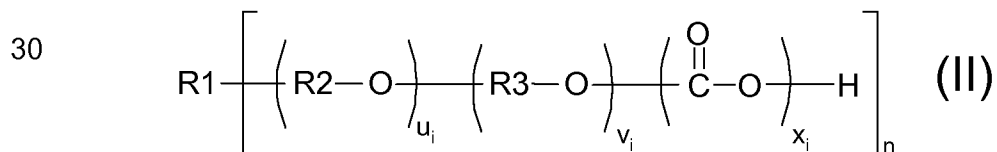
35



CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-R8, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH-CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>,

Molekülrest von ein- oder mehrfach epoxidierten Fetten oder Ölen als Mono-, Di- und Triglyceride, Molekülrest von ein- oder mehrfach epoxidierten Fettsäuren oder deren C1-C24-Alkylestern

- 5 R5 C<sub>2</sub> bis C<sub>24</sub> -Alkylrest, Alkenrest, der linear oder verzweigt sein kann
- R6 C<sub>1</sub> bis C<sub>24</sub> -Alkylrest, Alkenrest, der linear oder verzweigt sein kann
- R7 C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub> Alkylrest, der linear angeordnet ist
- 10 R8 OH, Cl, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, O-CH=CH<sub>2</sub>, und
- u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub>, w<sub>i</sub> ganze Zahlen von 0 – 400; mit mindestens einem der Indizes u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub> oder w<sub>i</sub> ≥ 1;
- 15 x<sub>i</sub> ganze Zahl von 1 bis 100; wobei zusätzlich gilt, dass in der allgemeinen Formel (I) für Polyethercarbonatpolyole bi) weder eine -C(=O)-O-C(=O)-O-Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) noch eine -C(=O)-OH Bindung am Kettenende auftritt.
- 20 n ganze Zahl von 2 bis 100, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 und 3.
- i ganze Zahl mit i = 1 bis n bedeuten.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethercarbonat bi) eine Struktur der allgemeinen Formel (II) aufweist,



wobei

35

R1, R2 und R3 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben.

und

40

u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub> ganze Zahlen von 0 – 400; mit mindestens u<sub>i</sub>, oder v<sub>i</sub> ≥ 1;

$x_i$  ganze Zahl von 1 bis 100; wobei zusätzlich gilt, dass in der allgemeinen Formel (II) für Polyethercarbonatpolyole bi) weder eine  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) noch eine  $-C(=O)-OH$  Bindung am Kettenende auftritt.

5

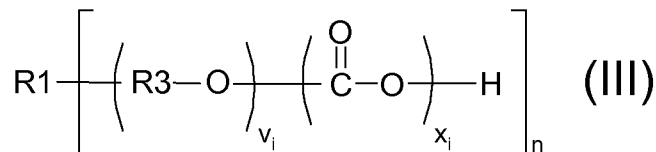
$n$  ganze Zahl von 2 bis 100, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 und 3.

$i$  ganze Zahl mit  $i = 1$  bis  $n$  sind.

10

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethercarbonat bi) eine Struktur der allgemeinen Formel (III) aufweist,

15



wobei R1 und R3 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben,

20

und

$v_i$  eine ganze Zahl von 4 – 400 ist

25

$x_i$  eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist; wobei zusätzlich gilt, dass in der allgemeinen Formel (III) für Polyethercarbonatpolyole bi) weder eine  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  Bindungen (Carbonat-Carbonat Bindung) noch eine  $-C(=O)-OH$  Bindung am Kettenende auftritt.

30

$n$  ganze Zahl von 2 bis 100, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 und 3 ist und

$i$  ganze Zahl mit  $i = 1$  bis  $n$  ist.

35

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate a) Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten eingesetzt werden.

40

12. Polyurethan-Weichschaumstoffe, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung von Polyethercarbonatpolyolen bi) zur Herstellung von Blockweichschaumstoffen.
- 5 14. Verwendung von Polyethercarbonatpolyolen bi) zur Verbesserung der Haftfestigkeit bei der Flammkaschierung von Polyurethan-Weichschaumstoffen.
- 10 15. Verwendung der Polyurethanweichschaumstoffe nach Anspruch 12 in Kraftfahrzeuginnenräumen, Möbeln, Matratzen, Kissen, Schwämmen, Kleidung und Schuhen.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2007/062143

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08G18/48      C08G18/44      C08G64/34

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, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 222 453 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 20 May 1987 (1987-05-20) page 1, lines 1-47 page 4, lines 1-46 page 5, lines 1-21 examples 9,11 page 3, lines 15-52	1-13,15
X	US 2003/149232 A1 (HINZ WERNER [US] ET AL HINZ WERNER [US] ET AL) 7 August 2003 (2003-08-07) paragraphs [0048] - [0052], [0078], [0085], [0086]; example 4; table 1	1-13,15
X	US 4 634 743 A (PRIER DONALD G [US]) 6 January 1987 (1987-01-06) column 11, line 46 - column 12, line 37 examples 4,5	13
	----- -/--	

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.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 Februar 2008

03/03/2008

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

Neugebauer, Ute

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/062143

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 713 399 A (WEBB DANIEL D [US] ET AL) 15 December 1987 (1987-12-15) column 1, line 46 - column 2, line 2 examples 1-4; tables I,II -----	13
A	EP 1 108 736 A (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 20 June 2001 (2001-06-20) paragraphs [0001] - [0003], [0007], [0008], [0011] - [0018], [0029] examples 1-6 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/062143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0222453	A	20-05-1987	CA 1262597 A1	31-10-1989
			DE 3687881 D1	08-04-1993
			DE 3687881 T2	17-06-1993
			ES 2053436 T3	01-08-1994
			JP 2051037 C	10-05-1996
			JP 7076264 B	16-08-1995
			JP 62115024 A	26-05-1987
			US 4826952 A	02-05-1989
			US 4826953 A	02-05-1989
			US 4826887 A	02-05-1989
US 2003149232	A1	07-08-2003	CA 2418435 A1	04-08-2003
			MX PA03001009 A	07-12-2004
US 4634743	A	06-01-1987	NONE	
US 4713399	A	15-12-1987	AU 582034 B2	09-03-1989
			AU 6775587 A	28-07-1987
			BR 8607076 A	05-04-1988
			CA 1276387 C	13-11-1990
			EP 0253834 A1	27-01-1988
			JP 62502970 T	26-11-1987
			SE 8703346 A	28-08-1987
			WO 8704173 A1	16-07-1987
EP 1108736	A	20-06-2001	AT 292156 T	15-04-2005
			BR 0005899 A	17-07-2001
			CA 2328305 A1	17-06-2001
			DE 19961417 C1	19-07-2001
			ES 2239997 T3	16-10-2005
			MX PA00012035 A	23-05-2002
			NO 20006420 A	18-06-2001
			PT 1108736 T	31-08-2005
			US 2001004647 A1	21-06-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/062143

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08G18/48 C08G18/44 C08G64/34

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, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 222 453 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 20. Mai 1987 (1987-05-20) Seite 1, Zeilen 1-47 Seite 4, Zeilen 1-46 Seite 5, Zeilen 1-21 Beispiele 9,11 Seite 3, Zeilen 15-52	1-13,15
X	US 2003/149232 A1 (HINZ WERNER [US] ET AL HINZ WERNER [US] ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) Absätze [0048] - [0052], [0078], [0085], [0086]; Beispiel 4; Tabelle 1	1-13,15
X	US 4 634 743 A (PRIER DONALD G [US]) 6. Januar 1987 (1987-01-06) Spalte 11, Zeile 46 - Spalte 12, Zeile 37 Beispiele 4,5	13

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
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. Februar 2008	03/03/2008

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  Neugebauer, Ute
---	--

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 713 399 A (WEBB DANIEL D [US] ET AL) 15. Dezember 1987 (1987-12-15) Spalte 1, Zeile 46 - Spalte 2, Zeile 2 Beispiele 1-4; Tabellen I,II -----	13
A	EP 1 108 736 A (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Absätze [0001] - [0003], [0007], [0008], [0011] - [0018], [0029] Beispiele 1-6 -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/062143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0222453	A	20-05-1987	CA 1262597 A1	31-10-1989
			DE 3687881 D1	08-04-1993
			DE 3687881 T2	17-06-1993
			ES 2053436 T3	01-08-1994
			JP 2051037 C	10-05-1996
			JP 7076264 B	16-08-1995
			JP 62115024 A	26-05-1987
			US 4826952 A	02-05-1989
			US 4826953 A	02-05-1989
			US 4826887 A	02-05-1989
			US 2003149232	A1
MX PA03001009 A	07-12-2004			
US 4634743	A	06-01-1987	KEINE	
US 4713399	A	15-12-1987	AU 582034 B2	09-03-1989
			AU 6775587 A	28-07-1987
			BR 8607076 A	05-04-1988
			CA 1276387 C	13-11-1990
			EP 0253834 A1	27-01-1988
			JP 62502970 T	26-11-1987
			SE 8703346 A	28-08-1987
			WO 8704173 A1	16-07-1987
EP 1108736	A	20-06-2001	AT 292156 T	15-04-2005
			BR 0005899 A	17-07-2001
			CA 2328305 A1	17-06-2001
			DE 19961417 C1	19-07-2001
			ES 2239997 T3	16-10-2005
			MX PA00012035 A	23-05-2002
			NO 20006420 A	18-06-2001
			PT 1108736 T	31-08-2005
			US 2001004647 A1	21-06-2001