



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 928 T2** 2005.12.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 054 918 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 928.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/00857**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 910 212.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/040144**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.02.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **12.08.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.12.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 65/32**

**C08G 65/14, C08F 283/06, C08G 18/63**

(30) Unionspriorität:

**98200378      09.02.1998      EP**

(73) Patentinhaber:

**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,  
Den Haag, NL**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**ELEVELD, Barend, Michiel, NL-1031 CM  
Amsterdam, NL; KARZIJN, Willem, NL-1031 CM  
Amsterdam, NL; VAN KEMPEN, Ronald, NL-1031  
CM Amsterdam, NL**

(54) Bezeichnung: **MAKROMERSTABILISATOR FÜR POLYMERPOLYOLE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Verfahren zur Herstellung eines Makromers, das als Stabilisatorvorläufer in Polymerpolyolen sehr nützlich ist. Im Spezielleren bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines als Stabilisatorvorläufer in Polymerpolyolen nützlichen Makromers, auf das nach diesem Verfahren erhältliche Makromer, auf ein Verfahren zur Herstellung von Polymerpolyolen unter Anwendung dieses Makromers und auf die nach diesem Verfahren erhältlichen Polymerpolyole.

**[0002]** Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist ein Makromer eine Verbindung, deren Molekül ein oder mehrere polymerisierbare Doppelbindungen und ein oder mehrere Polyolenden umfaßt. Die Doppelbindung kann mit ethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisieren, wodurch sie Teil der Polymerkette wird. Die sich von der Polymerkette wegerstreckenden Polyolenden sind mit dem flüssigen Polyolmedium kompatibel, in dem das Polymer dispergiert ist, wodurch die Dispersion stabilisiert wird. Das Konzept der Anwendung von Makromeren als Dispersionsstabilisatorvorläufer in Polymerpolyolsystemen ist bekannt, wie beispielsweise aus US-A-4,390,645, US-A-5,364,906 und EP-A-0 461 800 ersichtlich ist.

**[0003]** Polymerpolyole werden allgemein für die Herstellung von flexiblen Polyurethanschaumstoffen verwendet. Flexible Polyurethanschaumstoffe werden in großem Umfang in zahlreichen Anwendungen eingesetzt. Die Hauptanwendungsgebiete sind die Automobil- und Luftfahrtindustrie, Polstermöbel und technische Artikel. Beispielsweise werden Vollschaumsitze, Decklagen für Sitze und Rücken- und Kopfstützen, alle hergestellt aus flexiblem Polyurethanschaumstoff, in großem Umfang in Automobilen und Flugzeugen verwendet. Andere Anwendungen umfassen den Einsatz von flexiblem Polyurethanschaumstoff als Teppichrücken, Bettwaren und Matratzen, geschäumte Sättel für Motorräder, Dichtungen zwischen einer Automobilkarosserie und deren Leuchten, Lippendichtungen von Luftfiltern für Motoren und Isolierschichten auf Kraftfahrzeugeilen und Motorteilen zur Verringerung von Schall- und Vibration. Es versteht sich, daß jede spezifische Anwendung ihre eigenen Anforderungen an den zu verwendenden flexiblen Schaumstoff stellt. Wichtige Eigenschaften in diesem Zusammenhang sind Dichte, Härte, Elastizität und Dämpfungsverhalten des Schaumstoffes, und diese Eigenschaften sollten optimal ausbalanciert und angepaßt werden, um jeder Anwendung zu entsprechen.

**[0004]** Ein generell bei der Herstellung von Polymerpolyolen, das ist ein System, worin ein Polymer stabil in einem Grundpolyol dispergiert wird, auftretendes Problem ist die Erzielung eines Polymerpolyols, das sowohl einen verhältnismäßig hohen Gehalt an festem Polymer aufweist als auch eine genügend niedrige Viskosität für eine einfache Handhabung zeigt. Ein Polymerpolyol, das diese Kombination von Eigenschaften aufweist, ist für die Eigenschaften jedes aus einem derartigen Polymerpolyol hergestellten Polyurethanschaumstoffes günstig. Damit eine stabile Dispersion der Polymerteilchen in dem flüssigen Polyolmedium ermöglicht wird, ist im Allgemeinen ein Dispersionsstabilisatorvorläufer erforderlich.

**[0005]** Die JP-A-02/247208 offenbart ein hochmolekulares Polyetheresterpolyol als einen Dispersionsstabilisator für ein Polymerpolyol. Dieser Dispersionsstabilisator wird durch Polymerisieren eines Allylgruppen enthaltenden Polyetheresterpolyols erhalten, das seinerseits durch Umsetzen eines Polyetherpolyols mit einem Allylglycidylether, einem gesättigten Dicarbonsäureanhydrid und einem Alkylenoxid in einer einzigen Stufe erhalten wird. Das Polymerpolyol wird anschließend durch Auflösen des Dispersionsstabilisators in einem Polyetherpolyol und Polymerisieren des ethylenisch ungesättigten Monomers beziehungsweise der ethylenisch ungesättigten Monomeren darin unter Anwendung eines Radikalpolymerisationsinitiators erhalten.

**[0006]** Obwohl der in JP-A-02/247208 geoffenbarte Dispersionsstabilisator zu Polymerpolyolen führt, die relativ hohe Polymergehalte (rund 45 Gew.% in den Ausführungsbeispielen) in Kombination mit verhältnismäßig niedrigen Viskositäten (rund 5000 bis 5500 mPa·s in den Ausführungsbeispielen) aufweisen, gibt es nach wie vor Platz für Verbesserungen, vielleicht nicht so sehr hinsichtlich der endgültigen Leistung des Dispersionsstabilisators, sondern eher hinsichtlich der Wirksamkeit der Anwendung des Stabilisators. In diesem Zusammenhang sind die Anzahl von Verfahrensstufen zur Erreichung des stabilisierten Polymerpolyolsystems, die zur Herstellung des Stabilisators erforderliche Anzahl von Komponenten, einschließlich Neutralisationsmittel und Polymerisationskatalysatoren, die Verarbeitbarkeit und leichte Handhabbarkeit des Stabilisators und die Art und Weise, in der der Stabilisator hergestellt wird, von Bedeutung. Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, alle diese Aspekte zu optimieren. Darüber hinaus sollte der letztlich erhaltene Stabilisator ein hervorragendes Stabilisierungsverhalten aufweisen, wodurch die Bildung von Polymerpolyolen mit einem hohen Polymergehalt in Kombination mit einer niedrigen Viskosität ermöglicht wird. Wenn ein derartiger Stabilisator erhalten werden könnte, wäre dies sowohl aus technischer als auch aus kommerzieller Sicht attraktiv.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zur Herstellung eines als ein Dispersionsstabilisator-

vorläufer für Polymerpolyole geeigneten Makromers, das ein hervorragendes Stabilisierungsverhalten zeigt.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zur Herstellung eines als ein Stabilisatorvorläufer in einem Polymerpolyol geeigneten Makromers mit einem nominellen Molekulargewicht von wenigstens 4000, welches Verfahren ein Umsetzen eines Polyetherpolyols mit einer mittleren nominellen Funktionalität von 2,5 bis 6,0 und einem nominellen Molekulargewicht im Bereich von 2.500 bis 15.000 mit einem cyclischen Dicarbonsäureanhydrid, das keinerlei polymerisierbare Doppelbindung enthält, und ein anschließendes Umsetzen des so erhaltenen Adduktes mit einer Epoxidverbindung, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, umfaßt.

**[0009]** Ein Hauptvorteil des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß es keine separate Polymerisationsstufe zur Gewinnung eines isolierten Stabilisators vorsieht. Statt dessen wird ein Stabilisatorvorläufer (das heißt das Makromer) erhalten. Der tatsächliche Stabilisator wird während der Ausbildung des dispergierten Polymers gebildet, wenn das Makromer mit den dieses Polymer aufbauenden Monomeren reagiert. Einen weiteren Vorteil stellt daher die Tatsache dar, daß in der Herstellung des Makromers kein gesonderter Polymerisationskatalysator oder kein Neutralisierungsmittel erforderlich sind. Darüber hinaus ist das gemäß dem vorliegenden Verfahren erhaltene Makromer weit weniger viskos als der gemäß JP-A-02/247208 erhaltene polymere Stabilisator, mit dem Ergebnis, daß es leichter zu handhaben ist und eine bessere Verarbeitbarkeit aufweist, das heißt, es kann leichter in das Polymerisationsreaktionssystem eingemischt werden.

**[0010]** In GB-A-1,217,005 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolpolymers geoffenbart, worin ein Polyetherpolyol zunächst mit einem cyclischen Polycarbonsäureanhydrid umgesetzt wird, wonach das solcherart erhaltene Zwischenprodukt mit einem 1,2-Epoxid, wie Ethylenoxid und Propylenoxid, reagiert wird. Eine ethylenische Unsättigung enthaltende Epoxide, um einen Einbau in die Polymerkette eines von ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleiteten Polymers zu ermöglichen, sind nicht geoffenbart. Die GB-A-1,217,005 sagt auch nichts über Polymerpolyolsysteme aus.

**[0011]** In GB-A-1,126,025 wird ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten polymeren Polyols geoffenbart, worin eine ethylenisch ungesättigte Verbindung unter im Wesentlichen wasserfreien Bedingungen in Gegenwart eines frei radikalischen Polymerisationskatalysators und eines polymeren Polyols, das wenigstens 0,7 ethylenisch ungesättigte Gruppen im Molekül enthält, polymerisiert wird. Das polymere Polyol wird zweckmäßig durch Umsetzen eines hydroxylierten Polymers mit einem ungesättigten Epoxid, wie Allylglycidylether, erhalten. Die GB-A-1,126,025 sagt jedoch nichts aus über die Verwendung von cyclischen Anhydriden von Dicarbonsäuren und über die Anwendung der modifizierten polymeren Polyole in Polymerpolyolsystemen.

**[0012]** Das zur Herstellung des Makromers im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Polyol ist zweckmäßig ein Polyetherpolyol, häufig auch als Polyoxyalkylenpolyol bezeichnet. Derartige Polyetherpolyole werden typisch durch Umsetzen einer Ausgangsverbindung, die mehrere aktive Wasserstoffatome enthält, mit einem oder mit mehreren Alkylenoxiden erhalten, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Gemisch von zwei oder mehreren davon. Geeignete Polyetherpolyole sind solche mit einem nominellen Molekulargewicht im Bereich von 2500 bis 15.000. Vorzugsweise hat das Polyol auch einen hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen, zweckmäßig von wenigstens 70 %. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, Polyole mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 14.000, einer nominellen Funktionalität  $F_n$  im Bereich von 2,5 bis 6,0 und mit einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen im Bereich von 70 bis 100 %, stärker bevorzugt von 75 bis 95 %, anzuwenden. Die Hydroxylzahl des Polyols hat zweckmäßig einen Wert von 20 bis 150 mg KOH/g, besser geeignet von 25 bis 75 mg KOH/g.

**[0013]** Das verwendete Dicarbonsäureanhydrid sollte eine cyclische Struktur aufweisen und sollte keinerlei polymerisierbare ethylenische Unsättigung enthalten, das heißt, es muß frei von jeglicher Doppelbindung sein, die mit ethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisieren könnte, die zur Herstellung von Polymeren in einem Polymerpolyolsystem verwendet werden. Geeignete Anhydride umfassen somit Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid, von denen Phthalsäureanhydrid bevorzugt wird.

**[0014]** Die eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltende Epoxidverbindung kann im Prinzip ein beliebiges 1,2-Epoxid sein, das eine ethylenische Unsättigung enthält. Beispiele dafür umfassen Glycidylether, wie Allylglycidylether, und Glycidylester, wie Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat. Glycidylmethacrylat ist, wie sich gezeigt hat, eine Epoxidverbindung, die zu sehr guten Ergebnissen führt.

**[0015]** Es wurde auch gefunden, daß zur Steigerung des Molekulargewichtes des Makromers ein zusätzlicher

Reaktionsschritt angewendet werden kann, der eine Umsetzung mit einer di- oder höherfunktionellen (das heißt polyfunktionellen) Epoxidverbindung oder einer di- oder höherfunktionellen (das heißt polyfunktionellen) Isocyanatverbindung einschließt.

**[0016]** Jedes verwendete polyfunktionelle Epoxid wird mit Säuregruppen reagieren, die auf den Makromervorläuferketten zugegen sind, als Ergebnis der Umsetzung zwischen Polyol und Anhydrid, wodurch die verschiedenen Makromervorläuferketten vernetzt werden. Die Reaktion mit dem polyfunktionellen Epoxid kann entweder unmittelbar vor oder unmittelbar nach der Umsetzung mit der eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Epoxidverbindung vorgenommen werden. Demgemäß kann das durch die Umsetzung des Polyols mit dem cyclischen Anhydrid gebildete Addukt zunächst teilweise mit einer di- oder höherfunktionellen Epoxidverbindung umgesetzt werden, bevor es mit der eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Epoxidverbindung reagiert wird. In alternativer Weise wird dieses Addukt zunächst partiell mit der eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Epoxidverbindung umgesetzt, und das solcherart erhaltene Reaktionsprodukt wird anschließend mit einem di- oder höherfunktionellen Epoxid reagiert.

**[0017]** Jedes verwendete polyfunktionelle Isocyanat wird mit geeigneten reaktionsfähigen Gruppen, zweckmäßig Hydroxylgruppen, reagieren, die auf den Makromervorläuferketten zugegen sind, wodurch ein Vernetzen der verschiedenen Makromervorläuferketten erreicht wird. Das polyfunktionelle Isocyanat kann entweder mit dem Polyol vor der Umsetzung zwischen dem Polyol und dem cyclischen Anhydrid reagiert werden, oder es kann mit dem Reaktionsprodukt aus der Umsetzung zwischen der eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Epoxidverbindung mit dem Addukt aus der Reaktion zwischen dem Polyol und dem cyclischen Anhydrid umgesetzt werden. Das di- oder höherfunktionelle Isocyanat kann somit unmittelbar vor der Umsetzung zwischen Polyol und cyclischem Anhydrid oder unmittelbar nach der Reaktion mit der eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Epoxidverbindung angewendet werden.

**[0018]** Zu geeigneten polyfunktionellen Epoxidverbindungen zählen Epoxyharze mit einer Funktionalität von zwei oder darüber, wie der Diglycidylether von Bisphenol A, der Polyglycidylether von Phenolnovolac oder der Tetraglycidylether von Methyldiphenylamin. Ein geeignetes Diepoxid ist im Handel unter der Handelsbezeichnung EPIKOTE 828 erhältlich. Geeignete polyfunktionelle Isocyanate schließen die üblicherweise in der Herstellung von Polyurethanen angewandten Isocyanate ein und umfassen unter anderem 2,4-Toluoldiisocyanat (2,4-TDI), 2,6-TDI, Gemische von 2,4-TDI und 2,6-TDI und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI).

**[0019]** Die Mengen, in denen die verschiedenen Komponenten eingesetzt werden, können innerhalb breiter Grenzen variieren. Das Polyol und das cyclische Anhydrid werden zweckmäßig in einem Molverhältnis von Anhydrid:Polyol von 0,2:1 bis 4:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 2:1 verwendet. Die Menge an Epoxidverbindung, ausgedrückt in Molverhältnis bezogen auf das Ausgangspolyol, wird normalerweise von 0,2:1 bis 4:1, vorzugsweise von 0,5:1 bis 2:1 variieren. Die Menge an eingesetztem polyfunktionellem Epoxid oder Isocyanat, ausgedrückt als Molverhältnis bezogen auf das Ausgangspolyol, wird ebenfalls normalerweise im Bereich von 1:10 bis 1:1 variieren.

**[0020]** Zusätzlich zu den zuvor angeführten Komponenten kann eine kleine Menge Katalysator angewendet werden, um die Reaktion zwischen dem polyfunktionellen Epoxid, sofern verwendet, und der Makromervorläuferkette zu erleichtern. Derartige Katalysatoren sind in der Technik bekannt und schließen organische Phosphorverbindungen, wie Tetramethylphosphoniumiodid, -bromid oder -hydroxid, Trimethylbenzylphosphoniumbromid oder -chlorid, Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltri(p-tolyl)phosphoniumbromid oder -chlorid und zahlreiche weitere  $(\text{Alkyl})_n(\text{Ar})_m$ -phosphoniumhalogenide mit  $n + m = 4$  und Ar mit der Bedeutung einer aromatischen Gruppe wie Phenyl, Toly oder Benzyl ein. Andere geeignete Katalysatoren umfassen Imidazole, wie 2-Methylimidazol, und tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin.

**[0021]** Die Temperatur, bei der die Herstellung des Makromers ausgeführt wird, kann von 60 °C bis 150 °C, zweckmäßig von 75 °C bis 135 °C betragen.

**[0022]** Das nach der vorstehend beschriebenen Methode hergestellte Makromer hat zweckmäßig ein nominales Molekulargewicht von wenigstens 4000, vorzugsweise im Bereich von 5.000 bis 50.000.

**[0023]** Wie zuvor angegeben, ist dieses Makromer ein hervorragender Stabilisatorvorläufer für Polymerdispersionen in einem flüssigen Polyolmedium. Demgemäß bezieht sich die vorliegende Erfindung in einem weiteren Aspekt auf ein Verfahren, das ein Polymerisieren wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers in einem Grundpolyol in Gegenwart einer Polymerisationsinitiators und eines Makromers, wie hier zuvor beschrieben, umfaßt.

**[0024]** Das Grundpolyol kann ein beliebiges Polyol sein, von dem bekannt ist, daß es als das flüssige Medium in Polymerpolyolsystemen geeignet ist. Demgemäß kann im Prinzip jedes, im Handel für Polyurethansysteme verfügbare Polyol angewendet werden. Beispiele umfassen CARADOL SC46-02, CARADOL MC36-03, CARADOL SC56-02 und CARADOL MH56-03. Das eingesetzte Grundpolyol kann das gleiche Polyol sein, wie das zur Herstellung des Makromers verwendete Polyol, es kann sich aber auch um ein davon verschiedenes Polyol handeln.

**[0025]** Geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere zur Herstellung des dispergierten Polymers umfassen vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Methylstyrol, Methylstyrol und verschiedene andere alkylsubstituierte Styrole. von diesen wird die Verwendung von Styrol bevorzugt. Das vinylaromatische Monomer kann allein oder in Kombination mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomere, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylidenchlorid, verschiedenen Acrylaten und mit konjugierten Dienen wie 1,3-Butadien und Isopren verwendet werden.

**[0026]** Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung verwendet werden sollen, sind Styrol und Acrylnitril in einem Molverhältnis von 50:50 bis 100:0. Es wird jedoch besonders bevorzugt, Styrol allein oder eine Kombination von Styrol und Acrylnitril in einem Molverhältnis Styrol:Acrylnitril von 55:45 bis 80:20 zu verwenden, was zu den dispergierten Polymeren Polystyrol bzw. Styrol-Acrylnitril (SAN)-Copolymeren führt.

**[0027]** Die Menge an eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren kann zwischen 10 und 60 Gew.% variieren, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Grundpolyol, Monomer(en) und Makromer. Vorzugsweise beträgt jedoch die Menge an ethylenisch ungesättigtem Monomer bzw. an ethylenisch ungesättigten Monomeren 20 bis 55 Gew.%, stärker bevorzugt 30 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Grundpolyol, Monomer(en) und Makromer.

**[0028]** Die Polymerisation der Monomere wird durch das Vorliegen eines Polymerisationsinitiators bewirkt. Ein derartiger Initiator wird üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, angewendet. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind in der Technik bekannt und umfassen sowohl Peroxidverbindungen als auch Azoverbindungen. Beispiele für Peroxide sind Dibenzoylperoxid, Lauroylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Benzoylperoxid und Di-t-butylperoxid. Beispiele für geeignete Azoverbindungen sind Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) und Azobis(2-methylbutannitril) (AMBN).

**[0029]** Es können auch Kettenübertragungsmittel in kleinen Mengen in dem Polymerisationsreaktionsmedium zugegen sein oder diesem zugesetzt werden. Die Anwendung von Kettentransfermitteln und deren Art ist in der Technik bekannt. Kettenübertragungsmittel ermöglichen eine Regelung des zwischen den verschiedenen Polymermolekülen auftretenden Vernetzens und können damit eine Stabilität des Polymerpolyols bewirken. Sofern überhaupt verwendet, wird ein Kettenübertragungsmittel zweckmäßig in einer Menge von 0,1 bis 6 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanten, verwendet. Beispiele für geeignete Kettenübertragungsmittel sind 1-Butanol, 2-Butanol, Isopropanol, Ethanol, Methanol, Wasser, Cyclohexan und Mercaptane, wie Dodecanthiol, Ethanthiol, 1-Heptanthiol, 2-Octanthiol und Toluolthiol.

**[0030]** Es können auch weitere Verbindungen angewendet werden, wie Verbindungen, die ein Mischen der verschiedenen Komponenten erleichtern, Verbindungen, die einen Viskositätsniedrigenden Effekt aufweisen und/oder Verbindungen, die ein besseres Auflösen einer oder mehrerer eingesetzter Komponenten in dem Reaktionsmedium ermöglichen. Ein Beispiel für eine Verbindung mit einem Viskositätsniedrigenden Effekt, wodurch ein besseres Mischen der Komponenten ermöglicht wird, ist Toluol.

**[0031]** Die im Verfahren zur Herstellung von Polymerpolyolen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten verschiedenen Komponenten können in unterschiedlicher Weise zusammengemischt werden. Dies kann ansatzweise oder kontinuierlich erfolgen. Im Prinzip ist jede bekannte Weise für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet. Ein Weg zur Herstellung des Polymerpolyols erfolgt beispielsweise dadurch, daß die Monomere, der Polymerisationsinitiator und ein Teil (10-90 %) des Grundpolyols einem Reaktor zudosiert werden, der den Rest des Grundpolyols (90-10 %), das Makromer und gegebenenfalls ein Kettenübertragungsmittel enthält. Andere Hilfsmittel wie Toluol können ebenfalls verwendet werden, und sie können in der Einspeisung und/oder im Reaktor vorliegen.

**[0032]** Das Polymerpolyol gemäß der vorliegenden Erfindung eignet sich sehr gut zur Herstellung von flexiblen Polyurethanschäumen durch Umsetzen desselben mit einem geeigneten Polyisocyanat in Gegenwart

eines geeigneten Polyurethankatalysators, eines geeigneten Treibmittels und gegebenenfalls eines Vernetzungsmittels. Diese Reaktion wird auch üblicherweise als Aufschäumen bezeichnet. Die vorliegende Erfindung bezieht sich somit auch auf einen flexiblen Polyurethanschaumstoff, der durch Aufschäumen einer Zusammensetzung erhältlich ist, die ein Polymerpolyol, wie zuvor spezifiziert, und eine Polyisocyanatkomponente umfaßt.

**[0033]** Polyurethankatalysatoren sind in der Technik bekannt und umfassen zahlreiche verschiedene Verbindungen. Eine umfangreiche Liste von Polyurethankatalysatoren findet sich beispielsweise in der US-Patentschrift 5,011,908. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete Katalysatoren umfassen Katalysatoren auf Zinnbasis, wie Zinnsalze und Dialkylzinnsalze von Carbonsäuren. Spezifische Beispiele sind Zinn(II)octoat, Zinn(II)oleat, Dibutylzinndilaureat, Dibutylzinnacetat und Dibutylzinndiacetat. Andere geeignete Katalysatoren sind tertiäre Amine, wie zum Beispiel Bis(2,2'-dimethylamino)ethylether, Trimethylamin, Triethylamin, Triethylendiamin und Dimethylethanolamin. Beispiele für im Handel erhältliche Tertiäramin-Katalysatoren sind jene, die unter den Handelsnamen NIAX, TEGOAMIN und DABCO (alles Handelsmarken) vertrieben werden. Der Katalysator wird typisch in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Teilen pro hundert Gewichtsteile Polymerpolyol (php) verwendet. Bevorzugte Katalysatormengen betragen 0,05 bis 1,0 php.

**[0034]** Die Anwendung von Vernetzungsmitteln in der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen ist wohl bekannt. Polyfunktionelle Glycolamine sind für diesen Zweck als geeignet bekannt. Das am meisten verwendete funktionelle Glycolamin, das auch in der Herstellung der vorliegenden flexiblen Polyurethanschaumstoffe von Nutzen ist, ist Diethanolamin, häufig als DEOA abgekürzt. Sofern überhaupt verwendet, wird das Vernetzungsmittel in Mengen bis zu 3,0 php angewendet, wenngleich Mengen im Bereich von 0,2 bis 1,5 php am zweckmäßigsten verwendet werden.

**[0035]** Zu geeigneten Treibmitteln zählen Wasser, Aceton, (flüssiges) Kohlendioxid, halogenierte Kohlenwasserstoffe, aliphatische Alkane und alicyclische Alkane. Infolge des Ozonverarmungseffektes der vollständig chlorierten, fluorierten Alkane (CFC) wird die Anwendung dieser Art von Treibmitteln im Allgemeinen nicht bevorzugt, wenngleich es möglich ist, sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Die halogenierten Alkane, worin wenigstens ein Wasserstoffatom nicht durch ein Halogenatom ersetzt worden ist (die sogenannten HCFC), haben keine oder kaum eine Ozonverarmungswirkung, und sind daher die bevorzugten halogenierten Kohlenwasserstoffe zur Verwendung in physikalisch aufgetriebenen Schaumstoffen. Ein sehr geeignetes Treibmittel vom HCFC-Typ ist 1-Chlor-1,1-difluorethan. Die Anwendung von Wasser als ein (chemisches) Treibmittel ist ebenfalls wohl bekannt. Wasser reagiert mit Isocyanatgruppen nach der wohl bekannten NCO/H<sub>2</sub>O-Reaktion, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird, das zum Auftreten des Aufschäumens führt. Die aliphatischen und alicyclischen Alkane wurden schließlich als alternative Treibmittel zu den CFC entwickelt. Beispiele für derartige Alkane sind n-Pentan und n-Hexan (aliphatisch) und Cyclopentan und Cyclohexan (alicyclisch). Es versteht sich, daß die vorstehend angeführten Treibmittel allein oder in Gemischen von zwei oder mehreren eingesetzt werden können. Die Mengen, in denen die Treibmittel eingesetzt werden sollen, sind jene, die üblicherweise angewandt werden, das heißt zwischen 0,1 und 5 php im Falle von Wasser und zwischen etwa 0,1 und 20 php im Falle von halogenierten Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Alkanen und alicyclischen Alkanen.

**[0036]** Zusätzlich können andere wohlbekannte Hilfsstoffe, wie Flammverzögerungsmittel, Schaumstabilisatoren (grenzflächenaktive Mittel) und Füllstoffe ebenfalls eingesetzt werden. Als Schaumstabilisatoren werden in der Polyurethanherstellung meistens Organosilikon-grenzflächenaktive Mittel angewendet. Eine große Vielzahl derartiger Organosilikon-grenzflächenaktiver Mittel ist im Handel verfügbar. Üblicherweise wird ein derartiger Schaumstabilisator in einer Menge bis zu 5 Gew.%, bezogen auf das Reaktionsgemisch aus Polymerpolyolreaktante und Polyisocyanatreaktante, verwendet.

**[0037]** Die Erfindung wird weiterhin durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne den Umfang der Erfindung auf diese spezifischen Ausführungsformen zu beschränken.

**[0038]** In den Beispielen 1-6 wird die Herstellung von sieben verschiedenen Makromeren (d.h. Stabilisatorvorläufern) beschrieben. Im Beispiel 7 wird die Anwendung mehrerer Makromere in der Herstellung von Polymerpolyolen veranschaulicht.

#### Beispiel 1

**[0039]** In einen Ein-Liter-Reaktor, der mit Rührer, Heizung, Thermoelement, Kühler, Einlaß- und Auslaßmitteln ausgestattet war, wurden unter einem Stickstoffpolster die folgenden Komponenten eingebracht:

- 778 g eines mit Ethylenoxid verkappten Polyoxoalkylentriols mit einem OH-Wert von 36 mg KOH/g und

- einem nominellen Molekulargewicht von 4700;
- 38 g Phthalsäureanhydrid; und
- 60 g Methylisobutylketon.

**[0040]** Das erhaltene Gemisch wurde auf 120 °C erhitzt und über Nacht gerührt.

**[0041]** Anschließend wurden 40,1 g Epikote 828 (Bisphenol A-Diglycidylether) zusammen mit 0,3 g Ethyltriphenylphosphoniumiodid in 10 ml Dichlormethan bei 120 °C zugesetzt und über Nacht gerührt. Dann wurden 8,4 g Glycidylmethacrylat zusammen mit 0,1 g Ethyltriphenylphosphoniumiodid in 10 ml Dichlormethan zugesetzt und das erhaltene Gemisch wurde über Nacht gerührt.

**[0042]** Das erhaltene Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 28.100 mPa·s. Dieser Stabilisatorvorläufer wird in der Folge als SP-1 bezeichnet.

#### Beispiel 2

**[0043]** Es wurde ein Stabilisatorvorläufer SP-2 wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit dem Unterschied, daß 34 g Phthalsäureanhydrid verwendet wurden und 39,0 g Epikote 828 und 5,1 g Glycidylmethacrylat anschließend gleichzeitig in der nächsten Stufe zugesetzt wurden.

**[0044]** Das erhaltene Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 37.800 mPa·s.

#### Beispiel 3

**[0045]** Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Stabilisatorvorläufer SP-3 in einem Reaktor hergestellt. Unter einem Stickstoffpolster wurden in diesen Reaktor 3340 g eines Ethylenoxidverkappten Polyoxyalkylenhexaols mit einem OH-Wert von 28 mg KOH/g und einem nominellen Molekulargewicht von 12.000 zusammen mit 40 g Phthalsäureanhydrid (= 1,0 Moläquivalent) und 60 g Methylisobutylketon eingebracht. Nach Rühren bei 120 °C während eine Nacht wurden 37,4 g Glycidylmethacrylat (= 1,0 Moläquivalent) und 0,34 g Ethyltriphenylphosphoniumiodid in 10 ml Dichlormethan zugesetzt und das Gemisch wurde über Nacht gerührt.

**[0046]** Das erhaltene Produkt war eine klare, gelbe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 2300 mPa·s.

#### Beispiel 4 (Vergleich)

**[0047]** Wie in Beispiel 3 beschrieben wurde ein Stabilisatorvorläufer SP-4 hergestellt, mit dem Unterschied, daß in der ersten Stufe 975 g eines Polyoxyalkylentriols mit einem OH-Wert von 46 mg KOH/g und einem nominellen Molekulargewicht von 3600 als Polyol eingesetzt wurden.

**[0048]** Das erhaltene Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 730 mPa·s.

#### Beispiel 5

**[0049]** Wie in Beispiel 4 beschrieben, wurde ein Stabilisatorvorläufer SP-5 hergestellt, mit dem Unterschied, daß vor der ersten Stufe das in Beispiel 4 eingesetzte Polyol einer Kupplungsreaktion mit 0,50 Moläquivalent 4,4'-MDI in Gegenwart eines Zinnoctokatalsators unterworfen wurde. 961 g des resultierenden OH-terminierten Präpolymers wurden anschließend zusammen mit 11,3 g Phthalsäureanhydrid und 11,0 g Glycidylmethacrylat in den Reaktor eingebracht.

**[0050]** Das bräunliche Produkt hatte eine Viskosität von 4990 mPa·s.

#### Beispiel 6

**[0051]** Wie in Beispiel 5 beschrieben wurde ein Stabilisatorvorläufer SP-6 hergestellt, außer daß niedrigere Mengen an Phthalsäureanhydrid und Glycidylmethacrylat verwendet wurden, nämlich 7,2 g Phthalsäureanhydrid und 6,8 g Glycidylmethacrylat.

**[0052]** Das erhaltene klare, hellgelbe Produkt hatte eine Viskosität von 6500 mPa·s.

## Beispiel 7

**[0053]** Die Makromere SP-1 bis SP-6 wurden zur Herstellung von Polymerpolyolen in den Versuchen mit der Bezeichnung PP-1 bis PP-8, wie nachstehend beschrieben, verwendet. Die Versuche PP-1 bis PP-7 erläutern die vorliegende Erfindung, wogegen der Versuch PP-8 zu Vergleichszwecken mit aufgenommen wurde. Das Polymer war Polystyrol (S/AN-Verhältnis = 100/0) oder ein Styrol/Acrylnitrilcopolymer (S/AN-Verhältnis = 60/40).

**[0054]** In einen Ein-Liter-Reaktor, der mit einer Heizung, einem Rührer, einem Thermoelement und mit Einlaß- und Auslaßmitteln ausgestattet war, wurden unter einem Stickstoffpolster die in Tabelle I angegebenen Mengen von Reaktanten eingebracht. Nach dem Erhitzen des Reaktorinhaltes (das heißt eines Teiles des Grundpolyols, des Makromers und von Isopropylalkohol als Kettenübertragungsmittel) auf die Reaktionstemperatur wurde die Beschickungscharge innerhalb von 3 Stunden zugesetzt, ausgenommen den Versuch PP-5, wo die Dauer der Beschickung 2 Stunden betrug. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsprodukt 2 Stunden lang auf der Reaktionstemperatur gehalten und anschließend 5 Stunden lang bei 120 °C unter Vakuum von restlichen Monomeren befreit. Das verwendete Grundpolyol war das in Beispiel 4 beschriebene Polyol.

**[0055]** Die in Tabelle I gebrauchten Abkürzungen AMBN bzw. AIBN stehen für Azobis(2-methylbutannitril) bzw. Azobis(isobutyronitril). Die Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt.

**[0056]** Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß die Makromere gemäß der vorliegenden Erfindung (das sind SP-1, SP-2, SP-3, SP-5 und SP-6) zu stabilen Polymerpolyolen führen, die bei hohen Umwandlungen (bezogen auf die Menge an eingebrachten Monomeren) erhalten werden können und die niedrige Viskositäten aufweisen (das heißt < 10.000 mPa·s) bei hohem Feststoffgehalt (etwa 40 Gew.%, bezogen auf die Menge der verwendeten Monomere). Die mittlere Teilchengröße liegt in allen Fällen unter 2 µm, was ein Hinweis darauf ist, daß die Teilchen in einem stabil dispergierten Zustand bleiben können.

**[0057]** Das Makromer, das nicht der vorliegenden Erfindung entspricht, weil sein Molekulargewicht zu niedrig ist (SP-4), führt nicht zu einem stabilen Polymerpolyolsystem (Versuch PP-8), weil während der Polymerisationsreaktion ein Erstarren des Systems erfolgt.

TABELLE I Herstellung von Polymerpolyolen

Polymerpolyol	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6	PP-7	PP-8
S/AN	100/0	100/0	100/0	60/40	60/40	100/0	100/0	100/0
Makromer	SP-1	SP-2	SP-3	SP-3	SP-1	SP-5	SP-6	SP-4
Reaktionstemperatur (°C)	90	90	90	100	100	90	90	90
Polymerisationsinitiator	AMBN	AIBN	AIBN	AMBN	AMBN	AMBN	AMBN	AIBN
Reaktorinhalt								
Grundpolyol (g)	180	180	160	120	120	161	159	161
Makromer (g)	20	20	40	26	26	23	20	20
Isopropylalkohol (g)	30	30	30	20	20	30	30	30
Einspeisung								
Gesamtmonomer(e) (g)	410	420	410	260	260	471	473	425
Initiator (g)	4,7	4,1	4,0	3,5	3,5	5,4	5,4	4,2
Grundpolyol (g)	390	380	390	240	240	476	476	431
Total (g)	-	-	-	65	65	-	-	-
Makromer (g)	-	-	-	-	-	9,5	10,2	11,7

TABELLE II Eigenschaften der Polymerpolyole

Polymerpolyol	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6	PP-7	PP-8
Umwandlung (%)	98	96	97	99	99	98	99	(*)
Feststoffgehalt (Gew.%)	41	41	40	40	39	40	40	-
Viskosität (mPa·s)	7000	5700	8100	4440	9150	4990	8200	-
Mittlere Teilchengröße (µm)	0,73	1,3	1,4	0,25	0,44	1,7	1,4	-

(\*) Versuch aufgegeben wegen Verfestigung des Reaktionsgemisches während der Umsetzung.



**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines als ein Stabilisatorvorläufer in einem Polymerpolyol geeigneten Makromers mit einem nominellen Molekulargewicht von wenigstens 4.000, welches Verfahren ein Umsetzen eines Polyetherpolyols mit einer mittleren nominellen Funktionalität von 2,5 bis 6,0 und einem nominellen Molekulargewicht im Bereich von 2.500 bis 15.000 mit einem cyclischen Dicarbonsäureanhydrid, das keinerlei polymerisierbare Doppelbindung enthält, und ein anschließendes Umsetzen des so erhaltenen Adduktes mit einer Epoxidverbindung, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, zur Ausbildung eines als ein Stabilisatorvorläufer in einem Polymerpolyol geeigneten Makromers umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Polyol ein nominelles Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 14.000 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das cyclische Dicarbonsäureanhydrid Phthalsäureanhydrid ist.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die Epoxidverbindung Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat ist.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das Addukt zunächst teilweise mit einer di- oder höherfunktionellen Epoxidverbindung umgesetzt wird, bevor es mit der eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Epoxidverbindung reagiert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Polyol vor der Umsetzung zwischen dem Polyol und dem cyclischen Dicarbonsäureanhydrid mit einer di- oder höherfunktionellen Isocyanatverbindung reagiert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Addukt zunächst partiell mit der eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Epoxidverbindung umgesetzt wird und das solcherart erhaltene Reaktionsprodukt anschließend mit einer di- oder höherfunktionellen Epoxidverbindung oder einer di- oder höherfunktionellen Isocyanatverbindung reagiert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welches Verfahren weiterhin ein Polymerisieren wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers in einem Grundpolyol in Gegenwart eines Polymerisationsinitsiators und des Makromers umfaßt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die ethylenisch ungesättigten Monomere Styrol und Acrylnitril in einem Molverhältnis von 50 : 50 bis 100 : 0 sind.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, worin die Menge an ethylenisch ungesättigtem Monomer bzw. an ethylenisch ungesättigten Monomeren 20 bis 55 Gew.% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Grundpolyol, Monomer(en) und Makromer.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen