

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-162925
(P2014-162925A)

(43) 公開日 平成26年9月8日(2014.9.8)

(51) Int.Cl.

C08G 65/26 (2006.01)
C08G 65/10 (2006.01)
C08G 65/28 (2006.01)

F 1

C08G 65/26
C08G 65/10
C08G 65/28

テーマコード(参考)

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2014-31292 (P2014-31292)
 (22) 出願日 平成26年2月21日 (2014.2.21)
 (31) 優先権主張番号 13156351.2
 (32) 優先日 平成25年2月22日 (2013.2.22)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 504037346
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
 ェンゲゼルシャフト
 B a y e r M a t e r i a l S c i e n
 c e A G
 ドイツ連邦共和国デーー51368レーフ
 エルクーゼン
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 車二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100172605
 弁理士 岩木 郁子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエーテルポリオールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】室温で固体のスターターに基づくポリエーテルポリオールの製造方法の提供。
 【解決手段】75重量%以上のオキシエチレン単位を有するE_nブロックn個と60重量%以上のオキシプロピレン単位を有するP_mブロックm個とを有し、活性水素含有スターターに基づくポリエーテルポリオールの製造方法。n及びmは1~10の自然数であり、触媒を添加して活性水素含有スターターをエチレンオキシド(E0)及びプロピレンオキシド(PO)と反応させ、スターターの融点は40℃以上であり、POとの反応は、下記不等式[x_m(PO)はPO量、x(OH)はポリエーテルポリオール中のOH基量、t_m(PO)はPO添加時間、OHZはポリエーテルポリオールの計算OH価、mは1~10の自然数]で表される条件下でP_mブロックの添加中に実施され、添加されるアルキレンオキシドの総量に基づくポリエーテルポリオール中オキシエチレン単位の総含量は、5~90重量%である。

$$\frac{x_m(PO)}{x(OH) \cdot t_m(PO) \cdot OHZ} < 0.0060 \quad \text{単位: g/(h·mgKOH)} \quad (1)$$

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 75 重量% のオキシエチレン単位をそれぞれ有する n 個の E_n ブロックと、少なくとも 60 重量% のオキシプロピレン単位をそれぞれ有する m 個の P_m ブロックとを有し、ツェレウイチノフ活性水素原子含有スターター化合物に基づくポリエーテルポリオールの製造方法であって、n および m はそれぞれ 1 ~ 10 の自然数であり、方法において、触媒の添加を伴って、少なくとも 1 個のツェレウイチノフ活性水素原子を有する少なくとも 1 種のスターター化合物を、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドと反応させ、少なくとも 1 種のスターター化合物は 40 以上的融点を有しており、プロピレンオキシドとの反応は、下記不等式：

10

【数 1】

$$\frac{x_m(PO)}{x(OH) \cdot t_m(PO) \cdot OHZ} < 0.0060$$

単位 : g / (h · mg KOH) (1)

[式中、x_m(PO) は、P_m ブロックのために計量添加されるプロピレンオキシドのモル量 (単位 : mol) と定義され、

x(OH) は、ポリエーテルポリオール中のヒドロキシル基のモル量 (単位 : mol) と定義され、

t_m(PO) は、P_m ブロックのプロピレンオキシドの計量添加時間 (単位 : h) と定義され、

OHZ は、ポリエーテルポリオールの計算 OH 値 (単位 : mg KOH / g) と定義され、m は、先に定義されている]

で表される条件下で P_m ブロックの計量添加中に実施され、計量添加されるアルキレンオキシドの総量に基づくポリエーテルポリオール中オキシエチレン単位の総含量は、5 ~ 90 重量% であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

1 つ以上の P_m ブロックは、P_m ブロックのために計量添加されるアルキレンオキシドの総量に基づいて少なくとも 75 重量% のオキシプロピレン単位を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 3】

ポリエーテルポリオールは、計量添加されるアルキレンオキシドの総量に基づいて 85 重量% までのオキシエチレン単位を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも 1 つの E_n ブロックは、少なくとも 90 重量% のオキシエチレン単位を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

1 つの E_n ブロックは末端ブロックであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 6】

ポリエーテルポリオールの計算 OH 値は 50 mg KOH / g ~ 400 mg KOH / g であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

ポリエーテルポリオールは、スターター由来の構成単位に加えて、E_n ブロックおよび P_m ブロックからもっぱらなることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

40 未満の融点を有する少なくとも 1 種の更なるスターター化合物を、全スターター化合物の総量に基づいて 30 重量% までの割合で使用することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

50

【請求項 9】

スター化物とエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび更なるアルキレンオキシド化物との反応において、溶媒を使用しないことを特徴とする、請求項1～8のいずれに記載の方法。

【請求項 10】

触媒は塩基性触媒であることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

触媒を、最終生成物の量に基づいて0.004～1.0重量%、特に0.05～1.0重量%の濃度で使用することを特徴とする、請求項1～10のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

使用される触媒は水酸化カリウムであることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

少なくとも1種のスター化物とエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドとの反応を、70～170、特に100～160の温度で実施することを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

使用されるスター化物はペントエリスリトール、スクロース、トリメチロールプロパンおよび/またはソルビトールであることを特徴とする、請求項1～13のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

20で特に視覚的に澄明および/または均質である、請求項1～14のいずれかに記載の方法によって製造されるポリエーテルポリオール。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、室温で固体であり、ツェレウイチノフ活性水素原子を有するスター化物へのアルキレンオキシド(エポキシド)の塩基触媒付加によるポリエーテルポリオールの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

室温で固体の高官能性スター化物、例えば、糖類、オリゴ糖類および多糖類、糖アルコール類(例えばマンニトールまたはソルビトール)およびペントエリスリトールに基づくポリエーテルポリオールは一般に、多官能性イソシアネートと反応してポリウレタンを生成し、この場合、発泡または固体ポリウレタン材料は同様に得られる。ポリウレタン材料の物理的性質、易燃性、反応成分の完全硬化(through-curing)性、或いはポリウレタン材料の親水性または疎水性に対する特定の要求は一般に、ポリエーテルポリオールの構成を介して、その中でスター化物と付加アルキレンオキシドの組成とを選択することによって対応される。アルキレンオキシドは、混合物として、または個々に逐次、即ちブロック的に計量添加される。その際、高い親水性を有するポリウレタン材料だけでなく、エチレンオキシドが末端ブロックとして計量添加されるならば高い割合の第一級末端基(これは、イソシアネートに対する高い反応性をポリエーテルポリオールにもたらす)を有するポリエーテルポリオールを得ることもできるので、純ブロックとしてエチレンオキシドを使用すること、またはエチレンオキシド含量が高いブロック、並びにより高級のアルキレンオキシド(例えばプロピレンオキシド)から生成されたブロックを使用することを特に重視しなければならない。

【0003】

室温で固体のスター化物は、例えばU.S. 4,332,936に記載されているように、アルキレンオキシドに対して不活性である溶媒の存在下でアルキレンオキシド付加を実施することによるアルキレンオキシド付加反応に関与しやすい。しかしながら一般

10

20

30

40

50

に、持続可能性および製品衛生の故に、有機溶媒の使用は望ましくない。また、この場合、溶媒のために貴重な反応器容積を提供する必要がある。

【0004】

固体スターター化合物のための懸濁助剤として、室温で液体のスターター化合物および/またはそのアルキレンオキシド付加生成物を使用することもできる。この場合、室温で固体であるスターター化合物のアルキレンオキシド付加生成物を使用するならば、基本的に、溶媒不含有状態の、高融点スターター化合物にもっぱら基づくポリエーテルポリオールを得ることも可能である。そのような製造方法は、例えばFR-A 1285708およびUS 3,190,927に記載されている。しかしながら、最終生成物はしばしば、室温で固体のスターター化合物について不十分な溶解能を示し、この場合も、溶媒を使用する場合のように、懸濁媒体のために相応の反応器容積が必要とされる。

10

【0005】

反応条件下で固体であるスターター化合物のための懸濁媒体/溶媒として水を使用するならば、アルキレンオキシド付加反応は適当な時点で停止することができ、過剰の水は除去される。そのような方法は、DE-A 1443022およびUS 4,430,490に記載されている。しかしながら、この方法では、アルキレンオキシド付加において、懸濁媒体および溶媒として使用した水が部分的に反応することによって、より低い官能価を有する最終生成物が生じる。また、この、いわゆる水法(water method)における反応の制御性は、他のコスターターを使用した場合の制御性より劣る。生じたグリコール含有廃水を浄化するか、または工程に再循環させるときはその中のグリコール含量を一定の値に調節することも必要である。それと同時に、未反応水の中間留去は、時間およびエネルギーの更なる消費をもたらす。

20

【0006】

従って、塩基触媒アルキレンオキシド付加反応に典型的に採用される反応温度70~180で、アルキレンオキシドに対して不活性である溶媒および他の懸濁助剤を最小限しか使用せずに、アルキレンオキシド付加反応を実施することが望ましい。しかしながら、純エチレンオキシドブロックを有するブロック様ポリエーテルポリオール、または75重量%以上の高いオキシエチレン単位割合を有するブロック様ポリエーテルポリオールを製造する場合、溶媒の不存在下で、固体スターター化合物から出発して澄明かつ均質な最終生成物を得ることは困難であることが知られている。

30

【0007】

特に全アルキレンオキシド単位の量に基づいて5~90重量%のオキシエチレン単位の総含量を有するブロック様ポリエーテルポリオールの場合、室温で固体のスターターに関する課題の十分な解決法は、先行技術に開示されている方法によっては提供されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】US 4,332,936

40

【特許文献2】FR-A 1285708

【特許文献3】US 3,190,927

【特許文献4】DE-A 1443022

【特許文献5】US 4,430,490

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、室温で固体であるスターター化合物に基づくポリエーテルポリオールの製造方法であって、得られたポリエーテルポリオールは、75重量%以上のオキシエチレン単位含量を有するブロック、並びに少なくとも60重量%のプロピレンオキシドおよび40重量%以下のエチレンオキシドを有する他のブロックを含み、全オキシア

50

ルキレン単位の量に基づいて5～90重量%のオキシエチレン単位総含量を有する方法を提供することである。本発明では、溶媒、および室温で液体である多量のコスターーの使用は回避しなければならず、最終生成物において濁りまたは不均質が生じてはならない。

【課題を解決するための手段】

【0010】

意外なことに、この目的は、少なくとも75重量%のオキシエチレン単位をそれぞれ有するn個のE_nブロックと、少なくとも60重量%のオキシプロピレン単位をそれぞれ有するm個のP_mブロックとを有し、ツェレウイチノフ活性水素原子含有スターー化合物に基づくポリエーテルポリオールの製造方法であって、nおよびmはそれぞれ1～10の自然数であり、方法において、触媒の添加を伴って、少なくとも1個のツェレウイチノフ活性水素原子を有する少なくとも1種のスターー化合物を、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドと反応させ、少なくとも1種のスターー化合物は40以上融点を有しており、プロピレンオキシドとの反応は、下記不等式：

【数1】

$$\frac{x_m(PO)}{x(OH) \cdot t_m(PO) \cdot OHZ} < 0.0060$$

単位: g / (h · mg KOH) (1)

[式中、x_m(PO)は、P_mブロックのために計量添加されるプロピレンオキシドのモル量(単位: mol)と定義され、

x(OH)は、ポリエーテルポリオール中のヒドロキシル基のモル量(単位: mol)と定義され、

t_m(PO)は、P_mブロックのプロピレンオキシドの計量添加時間(単位: h)と定義され、
OHZは、ポリエーテルポリオールの計算OH価(単位: mg KOH/g)と定義され、
mは、先に定義されている]

で表される条件下でP_mブロックの計量添加中に実施され、計量添加されるアルキレンオキシドの総量に基づくポリエーテルポリオール中オキシエチレン単位の総含量は、5～90重量%であることを特徴とする方法によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

ポリエーテルポリオール中のヒドロキシル基のモル量x(OH)は、下記等式(2)：

【数2】

$$\frac{\sum_i^l (m_i \cdot (OHZ)_i)}{56100} = x(OH)$$

(2)

[式中、m_iはスターー成分iの量(単位: g)であり、(OHZ)_iはスターー成分iのOH価であり、lは使用されるスターー化合物の数である] に従って計算される。

【0012】

当量に対するOH価の関係は、一般式(3)：

【数3】

$$OH\text{価} [\text{mgKOH/g}] = 56100 [\text{mgKOH/mol}] / \text{当量} [\text{g/mol}] \quad (3)$$

で示される。当量とは、活性水素原子含有物質の数平均分子量を、活性水素原子数(官能価)で除したものと意味すると理解される。

【0013】

本発明の方法によって得られるポリエーテルポリオールの計算OH価は、好ましくは5

10

20

30

40

50

0 ~ 4 0 0 m g K O H / g 、より好ましくは 8 0 ~ 3 0 0 m g K O H / g 、最も好ましくは 9 5 ~ 2 2 0 m g K O H / g である。

【 0 0 1 4 】

可算パラメーターに付いている「 a 」は、本発明では、文脈から（例えば用語「ちょうど 1 」によって）明らかな場合に限って「 1 」を意味すると理解すべきである。そうでなければ、「 an epoxide 」、「 a starter compound 」のような表現は常に、 2 つ以上のエポキシド、 2 つ以上のスター化化合物を使用する態様を意味する。

【 0 0 1 5 】

本発明の方法は、溶媒、コスター化化合物または他の懸濁助剤の使用を必要とせずに、室温で固体のスター化化合物とアルキレンオキシドとを反応させてポリエーテルポリオールを生成することを可能にする。このことは、結果的に追加処理および後処理の工程が不要になるので、経済上の理由および処理技術上の理由の両方から有利であり、一般に、再生可能で資源を保護できる工程の発展にとって望ましい。本発明の方法によって、溶媒を使用せずに、室温で固体のスター化化合物に基づく澄明かつ均質なアルキレンオキシド付加生成物を得ることができ、この生成物は、ポリイソシアネートを含んでなるポリウレタン材料の成分として様々なに使用することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明において、スター化化合物とは、少なくとも 1 個のツェレウイチノフ活性水素原子を有する化合物を意味すると理解される。N 、 O または S に結合した水素は、ツェレウイチノフにより見出された方法によるヨウ化メチルマグネシウムとの反応によりメタンを生じる場合、ツェレウイチノフ活性水素（または活性水素）と称される。ツェレウイチノフ活性水素を有する化合物の典型例は、官能基として、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基またはチオール基を有する化合物である。室温で固体のスター化化合物とは、 4 0 以上 の融点を有するスター化化合物を意味すると理解され、液体のスター化化合物とは、 4 0 未満 の融点を有する化合物を意味すると理解される。

【 0 0 1 7 】

以下において、本発明を詳細に説明する。本発明では、当業者にとって相容れないことが文脈から明らかでない限り、様々な態様は、所望通りに互いに組み合わせができる。

【 0 0 1 8 】

本発明では好ましくは、スター化化合物は、 4 0 以下で固体である固体スター化化合物である。その例は、单糖類、オリゴ糖類および多糖類、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトール、トリペントエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、 1,12 - ドデカンジオール、 1,2 - デカンジオール、 1,10 - デカンジオール、環式ポリオール（例えばイノシトール）、芳香族ヒドロキシル化合物（例えば、フェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、 1,3,5 - トリヒドロキシベンゼン、ビスフェノール A またはビスフェノール F ）、ホルムアルデヒドとフェノールまたはメラミンまたはウレアとのメチロール含有縮合物、マンニッヒ塩基、水素化デンプン水解物に基づく高官能性スター化化合物、ポリアミン（例えば、高官能性多環式アニリン / ホルムアルデヒド縮合生成物に基づく化合物（ポリマー M D A ））、トリレンジアミンの異性体または異性体混合物（特に、 2,4 - T D A 、 2,6 - T D A 、 2,3 - T D A 、 3,4 - T D A ）である。カルボン酸基を有する化合物（例えば、マロン酸、グルタル酸またはアジピン酸）或いはヒドロキシル官能基およびカルボン酸官能基を有する化合物（例えば、ヒドロキシ安息香酸の異性体、ヒドロキシメチル安息香酸の異性体、ジヒドロキシ安息香酸の異性体、トリヒドロキシ安息香酸の異性体、マンデル酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸および粘液酸）を使用することもできる。使用されるスター化化合物は好ましくは、ペントエリスリトール、スクロール、トリメチロールプロパンおよび / またはソルビトールであり、ソルビトールを使用することが特に好ましい。

【 0 0 1 9 】

10

20

30

40

50

本発明に従って使用されるスターーター化合物は、混合物であってもよい。本発明では、固体スターーター化合物と一緒に、少量の、全スターーター化合物の総量に基づいて30重量%までの、40未満の融点を有するスターーター化合物を使用することもできる。そのようなスターーター化合物は例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、室温で液体の高級脂肪族モノオール、1,2-プロピレンギリコール、1,3-プロピレンギリコール、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、グリセロールおよびトリエタノールアミン、および水である。

【0020】

10

本発明で使用されるスターーター化合物は、40で固体状である。その取扱いを容易にするために、スターーター化合物を水溶液の形態で使用することができ、実際のアルキレンオキシド付加反応の開始前、または既に開始しているアルキレンオキシド付加反応を中断した後、例えばストリッピング工程によって脱水することができる。本発明の方法の好ましい態様では、スターーター化合物とエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび更なるアルキレンオキシド化合物との反応において、溶媒は使用しない。

【0021】

20

溶媒の使用を必要としない本発明の方法は、アルキレンオキシドに対して不活性である溶媒および/または水の添加を伴わずに通常の反応条件が適用される方法であると理解される。従って、溶媒を使用しない方法は、スターーター化合物およびアルキレンオキシドを使用する工程を含むが、これらの化合物は、その製造方法の故に、意図して混入されたものではない僅かな(5重量%以下の)溶媒、特に2重量%までの水を含むことがある。

【0022】

30

本発明の方法に適したアルキレンオキシドは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドに加えて、例えば、1-ブテンオキシド、2,3-ブテンオキシド、2-メチル-1,2-プロペンオキシド(イソブテンオキシド)、1-ペンテンオキシド、2,3-ペンテンオキシド、2-メチル-1,2-ブテンオキシド、3-メチル-1,2-ブテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、2,3-ヘキセンオキシド、3,4-ヘキセンオキシド、2-メチル-1,2-ペンテンオキシド、4-メチル-1,2-ペンテンオキシド、2-エチル-1,2-ブテンオキシド、1-ヘブテンオキシド、1-オクテンオキシド、1-ノネンオキシド、1-デセンオキシド、1-ウンデセンオキシド、1-ドデセンオキシド、4-メチル-1,2-ペンテンオキシド、ブタジエンモノオキシド、イソブレンモノオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロヘブテンオキシド、シクロオクテンオキシド、スチレンオキシド、メチルスチレンオキシドおよびピネンオキシドである。本発明の方法では、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが好ましい。

【0023】

40

本発明の方法によって製造されたポリエーテルポリオールは、少なくとも1つのE_nブロックおよび少なくとも1つのP_mブロックを含むブロック構造を有する。本発明の方法において計量添加され、オキシエチレン単位に富むE_nブロックは、少なくとも75重量%のオキシエチレン単位含量を有しており、内部ブロックまたは末端ブロックとして計量添加される。末端ブロックがオキシエチレン単位に富むポリエーテルポリオールは第一級末端基の割合が高いことを特徴とし、第一級末端基はイソシアネットに対する高い反応性をポリエーテルポリオールにもたらすので、本発明の方法によって製造されたポリエーテルポリオールが末端ブロックとしてE_nブロックを有することが好ましい。好ましくは、少なくとも1つのE_nブロックは少なくとも90重量%のオキシエチレン単位を含み、より好ましくは、少なくとも1つのE_nブロックは100重量%のオキシエチレン単位を含む。本発明の方法によって製造されたポリエーテルポリオール中のオキシエチレン単位の総含量は、計量添加したアルキレンオキシドの総量に基づいて5~90重量%である。好ましくは、本発明の方法によって製造されたポリエーテルポリオールは、計量添加したア

50

ルキレンオキシドの総量に基づいて 85 重量 %までのオキシエチレン単位を有する。1つ以上のP_m ブロックは、P_m ブロックのために計量添加したアルキレンオキシドの総量に基づいて、好ましくは少なくとも 60 重量 %、より好ましくは少なくとも 75 重量 %のオキシプロピレン単位を有する。本発明の好ましい態様では、本発明の方法によって製造されたポリエーテルポリオールは、スターター由来の構成単位に加えて、E_n ブロックおよびP_m ブロックからもっぱらなる。従って、本発明の方法によって製造されたポリエーテルポリオールは、高いエチレンオキシド含量を有するブロックE_n と高いプロピレンオキシド含量を有するブロックP_m を含んでなるブロックコポリマーである。

【0024】

ブロック組成は、短時間のうちに、エポキシドを不連続または連続で計量添加する間に変えることができる。

【0025】

本発明の方法では、塩基性触媒、例えば、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属カルボン酸塩（例えば、一価カルボン酸のアルカリ金属塩）、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド（例えば一価アルコールのアルカリ金属塩）またはアミンを使用することが好ましい。本発明の方法に適したアミンの概説は、M. Ionescuら、"Advances in Urethanes Science and Technology", 1998, 14, 第 151 ~ 218 頁に記載されている。例えば、N, N - ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノプロパノール、N - メチルジエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、N - メチルピロリジン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1, 4 - ジメチルピペラジン、N - メチルモルホリン、未置換イミダゾールおよび / またはアルキル置換イミダゾール誘導体を使用することができる。本発明の方法において使用される塩基性触媒は、好ましくは、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化セシウム）、一価または多価アルコールのアルカリ金属アルコキシド、イミダゾールまたはアルキル置換イミダゾール誘導体（例えば、N - メチルイミダゾール）である。本発明の方法では、アルカリ金属水酸化物を使用することが特に好ましく、中でも、水酸化カリウムを使用することがとりわけ好ましい。

【0026】

アルカリ金属水酸化物は、固体状または高濃縮水溶液として、室温で固体のスターター化合物に添加することができる。アルキレンオキシドを計量添加する工程の上流にあるストリッピング工程によって、溶解用の水、およびアルカリ金属水酸化物とスターター化合物中ツェレウイチノフ活性水素原子との反応によって生じた水を除去することができる。アルカリ金属水酸化物触媒の場合、室温で固体のスターター化合物の水溶液を使用するならば、ストリッピング工程を1回だけ、即ち例えば、実際のアルキレンオキシドの付加開始前に、またはあまり好ましくはないが既に開始しているアルキレンオキシド付加反応を中断した後に、実施することが適当である。

【0027】

塩基性触媒は、最終生成物の量に基づいて、一般的には 0.004 ~ 1.0 重量 %、好ましくは 0.05 ~ 1.0 重量 % の量で使用する。

【0028】

アルキレンオキシド全量の一部を第一に添加した直後に、触媒量を、アルキレンオキシド付加反応の実施に必要な最終濃度に調節することが有利であり得る。そのような段階によって工程に持ち込まれた水および / またはアルカリ金属水酸化物とスターター化合物中ツェレウイチノフ活性水素原子との反応により生じた水は、後に、アルキレンオキシドの添加再開前に除去することが好ましい。

【0029】

少なくとも 1 種のスターター化合物は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドと、好ましくは 70 ~ 170 、より好ましくは 100 ~ 160 の温度で反応させる。温度は、アルキレンオキシドの計量添加中、前記範囲内で変化させることができる。

10

20

30

40

50

【0030】

影響を受けやすいスター化物（例えばスクロース）を使用する場合に高いアルケンオキシド転化率と低い副生物生成との最適なバランスを達成するために、低い反応温度（例えば70～110）でまずアルコキシリ化し、スター化物の転化率が十分な値に達した時点（例えば、使用したスター化物の少なくとも50重量%が、少なくとも1個のツェレウイチノフ活性水素原子で、アルケンオキシドと反応した直後）、より高い反応温度（例えば110～130）に変更することができる。

【0031】

長鎖ポリエーテルポリオール、即ち500Da超の当量を有するポリエーテルポリオールを製造する場合は、プロピレンオキシドの副反応（特にプロピレンオキシドのアリルアルコールへの転位）を許容できる程度まで低下させるために、例えば500Da以上の当量では、高い当量の達成およびプロピレンオキシド含有ブロックの計量添加の際、反応温度を120以下、好ましくは110以下に制限することが望ましい。この副反応の程度は当然、計量添加されるアルケンオキシド混合物中のプロピレンオキシドの含量に伴って増大する。従って、計量添加されるアルケンオキシド混合物中のプロピレンオキシド含量が30重量%を超える場合、特に50重量%、とりわけ70重量%を超える場合、反応温度を制限することが推奨される。エチレンオキシド含量が高いブロックまたは純エチレンオキシドのブロックの計量添加、および後反応は、より高い温度（即ち、100～170、好ましくは100～150の温度に上昇させた後に）で実施することができる。発熱を伴うアルケンオキシド付加反応の温度を、冷却によって所望の温度に維持することが必要な場合もある。発熱反応用重合反応器の設計に関する先行技術（例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第B4巻、第167頁以下、第5版、1992）によれば、そのような冷却は一般に、反応器壁（例えばジャケット、ハーフコイル管）を介して、並びに反応器内部および/または外部ポンプ循環システムに配置された別の熱交換表面（例えば、冷却コイル、冷却カートリッジ、或いはプレート熱交換器、シェルアンドチューブ熱交換器またはミキサー熱交換器）によって実施される。これらは有利には、計量添加開始時であっても、即ち充填高さが低い段階であっても、不均一な反応器内容物の存在下（例えば固体分散体の存在下）で効果的な冷却が可能であるように設計されていなければならない。

10

20

30

40

50

【0032】

一般に、反応器内容物は、全ての反応段階で、標準的な攪拌装置の設計および使用によって、確実に良好に混合されなければならない。本発明において適当な攪拌装置は特に、1つ以上の高さに配置される攪拌機または完全充填高さまで作用する攪拌機である（例えば、Apparatus Handbook; Vulkan-Verlag Essen, 第1版、(1990), 第188～208頁参照）。特に技術的に適当なものは、反応器内容物全体にわたって平均して導入される比容積混合出力が、反応器容積に基づいて一般に0.2～5W/Lの範囲であり、対応して高い局所出力が攪拌装置領域に、可能であれば比較的低い充填高さであっても入力されるものである。最適な攪拌作用を達成するため、一般的な先行技術に従って、じゃま板（例えば、平らなまたは管状のじゃま板）と冷却コイル（または冷却カートリッジ）との組み合わせを、反応器内に配置してよい。これらは容器底部を覆って広がっていてもよい。混合装置の攪拌出力は、重要な反応段階において特に高い出力を確実に入力するために、計量添加中の充填高さの関数として変化させてもよい。例えば、スクロースを（追加で）使用する場合に反応開始時に存在し得る固体含有分散体、または室温で固体のスター化物の粘性溶融物を特に激しく混合することが有利な場合もある。更に、固体スター化物を使用する場合、攪拌装置を選択することによって、反応混合物中の固体の分散を十分確実に実施しなければならない。本発明では、底部近傍を通過する攪拌機高さ、および懸濁液に特に適した攪拌装置を採用することが好ましい。加えて、攪拌機形状は、反応生成物の発泡の低減に寄与すべきである。反応混合物の発泡は、例えば、計量添加および後反応の終了後、残ったアルケンオキシドを減圧下、1～500mbaの絶対圧力で附加的に除去したときに観察される。そのような場合、適当な攪拌装置は、液体表面を連続的に混合す

る攪拌装置であることが見出された。必要に応じて、攪拌機シャフトは、容器内に基軸受および場合により更なる支持軸受を有する。攪拌機シャフトは、頂部または底部から運転してよい（シャフトは中心配置または偏心配置）。

【0033】

別の態様では、熱交換器を通して実施されるポンプ循環システムによってもっぱら必要な混合を達成するか、または攪拌装置に加えて、このポンプ循環システムを更なる混合要素として運転する（この場合、反応器内容物は、必要に応じて（典型的には1時間あたり1～50回）ポンプ循環される）こともできる。例えば外部熱交換器によるポンプ循環、または反応器に再循環させる場合はノズルまたはインジェクターによって導入される比混合エネルギーもまた、平均すると0.2～5W/Lである。これは、反応段階終了時に反応器およびポンプ循環システムの中に存在する液体容量に基づく。

10

【0034】

アルキレンオキシドは、様々な方法で反応器に供給される。1つの選択肢は、気相への計量添加、または例えば良好に混合される領域における反応器底部近傍の分配環または浸漬管による液相への直接計量添加である。少なくとも1種のアルキレンオキシドは、使用される反応器システムの安全に関する圧力制限を超えないようにしながら、連続的に計量添加する。圧力制限は当然、個々の場合に装置の特徴に左右され、一般に1mbar～10bar、より好ましくは1mbar～4barの圧力範囲で運転される。特に、エチレンオキシド含有アルキレンオキシド混合物または純エチレンオキシドを計量添加する場合は、有利には、始動時および計量添加中、十分な不活性ガス分圧が反応器内で維持されることを確実にすべきである。これは、希ガスまたは窒素を用いて実施される。液相に計量添加する場合は、計量添加装置は、例えば分配環の下面に計量添加孔を設けることによって、計量添加装置が自動的に空になるように設計すべきである。一般に、装置の計量器具、例えば逆止め弁設置により、反応媒体が計量添加装置および反応物受器に逆流することを防がなければならない。アルキレンオキシド混合物を計量添加する場合、個々のアルキレンオキシドは、独立してまたは混合物として反応器に供給することができる。通常の混合ゾーンに存在する混合装置によって、アルキレンオキシドを互いに予備混合することもできる（オンライン混合）。例えば1つ以上の熱交換器を通して実施されるポンプ循環システムに、個々にまたは混合物として、ポンプ加圧側に、アルキレンオキシドを計量添加することが有用であることも見出された。その場合、反応媒体と良好に混合するためには、アルキレンオキシド／反応媒体流に高剪断混合装置を一体化することが有利である。

20

【0035】

一般に、多種多様なタイプの反応器が、本発明の方法の実施に適している。高さと直径の比が1:1～10:1である円筒形容器を、一般に使用する。有用な反応器の底面は、半球形底面、くぼんだ底面、平坦な底面または円錐形底面を包含する。

30

【0036】

エポキシドの計量添加終了後、または計量添加するアルキレンオキシド混合物の組成を変更する場合、残ったアルキレンオキシドを完全に反応させる後反応が続いてよい。そのような後反応は、反応槽において更なる圧力低下が見られなくなったときを終点とする。後反応終了後の僅かな未反応アルキレンオキシドは、場合により、減圧下、1mbar～500mbarの絶対圧力下で、またはストリッピングによって、量的に除去することができる。減圧を適用しつつ不活性ガスまたは水蒸気を液相に導入しながら、例えば5mbar～500mbarの絶対圧力下で不活性ガスを流通させることによって、ストリッピングにより揮発性成分、例えば（残った）アルキレンオキシドを除去する。減圧下または攪拌による揮発性成分、例えば未転化アルキレンオキシドの除去は、20～200、好ましくは50～160で、好ましくは攪拌しながら実施する。ストリッピング運転は、不活性ガスまたは水蒸気流と生成物流とを向流で流通させる、いわゆるストリップ塔で実施することもできる。水蒸気の不存在下で不活性ガスを用いて、ストリッピング運転を実施することが好ましい。

40

【0037】

50

一定圧力に達した後、または減圧下および／またはストリッピングにより揮発性成分を除去した後、僅かな触媒を除去するために、生成物を場合により後処理してもよい。アミン触媒アルキレンオキシド付加反応の場合は、そのような後処理工程は一般に必要とされない。粗生成物からの触媒の任意除去は、様々な方法で実施される。例えば、塩基性触媒は、希釈した鉱酸、例えば硫酸またはリン酸を用いて中和される。中和中に生じた塩は、例えば濾過によって除去される。例外は、E P - A 2 0 2 8 2 1 1、W O - A 2 0 0 9 / 1 5 2 9 5 4、W O - A 2 0 1 1 / 0 3 9 1 4 5 およびW O - A 2 0 0 9 / 1 0 6 2 4 4 に記載されているポリエーテルポリオールの製造方法であって、これらの方針は、塩の除去工程は伴わない後処理工程を含む。別の態様として、ヒドロキシカルボン酸（例えば、W O - A 9 8 / 2 0 0 6 1 およびU S - A 2 0 0 4 / 1 6 7 3 1 6 に記載されているような乳酸）を用いて中和することもできる。同様に中和に適しているものはカルボン酸、例えばU S 4, 5 2 1, 5 4 8 に記載されているようなギ酸である。カルボン酸（例えばヒドロキシカルボン酸またはギ酸）を用いた中和により生じる金属カルボン酸塩はポリエーテルポリオールに溶解でき、澄明な溶液を生成するので、塩を除去しなくてよい。例えばD E - A 1 0 0 2 4 3 1 3 に記載されているように、酸性陽イオン交換体を用いて触媒を除去することもできる。また、吸着剤、例えば、シート状シリケート（ベントナイト、アタパルジヤイト）、珪藻土を用いて、或いは合成ケイ酸マグネシウム（例えばAMBOSOL（登録商標）またはBriteSorb（登録商標））を用いて、触媒を除去することもできる。そのような精製方法は、R O 1 1 8 4 3 3、U S 4, 5 0 7, 4 7 5、E P - A 0 6 9 3 5 1 3 およびE P - A 1 7 5 1 2 1 3 に記載されている。疎水性溶媒によって促進され得る相分離工程も基本的に可能ではあるが、室温で固体のスターダー化合物に基づいて製造されたオキシエチレン単位含有ポリエーテルポリオールの水溶性は、相分離工程を有効に実施するには高すぎる場合がある。相分離工程は、例えば、W O - A 0 1 / 1 4 4 5 6、J P - A 6 - 1 5 7 7 4 3、W O - A 9 6 / 2 0 9 7 2 およびU S - A 3, 8 2 3, 1 4 5 に記載されている。

【0038】

不活性ガス雰囲気下でポリオールを常に扱うことが、一般に有利であることが知られている。このことは、例えば、アルカリ金属水酸化物触媒下で得た後に触媒を除去したアルカリ性ポリエーテルポリオールに、またはアミン触媒下で得た生成物に特に当てはまる。後処理および安定化処理された塩不含有生成物、または複金属シアン化物触媒（D M C触媒）を用いて製造されたポリエーテルポリオールも、酸素を排除して扱い、貯蔵することが推奨される。このために適した不活性ガスは、例えば、希ガス、窒素または二酸化炭素であり、希ガスまたは窒素が特に適している。酸素の進入を防ぐことにより、実質的には、生成物の変色が防止される。これは特に、生成物粘度の低下によりポリエーテルポリオールを扱いやすくするために一般に採用される高温において当てはまる。更に、不活性ガス雰囲気下では、ポリエーテル鎖の切断を伴った更に低分子量の酸化分解生成物（例えばアセトアルデヒド、メタノール、ギ酸、ギ酸エステル、アセトンおよびホルムアルデヒド）の生成に寄与するペルオキシド基が、遙かに低い濃度でしか生じない。従って、ポリエーテルポリオール中の揮発性有機化合物の含量は低くなり得、悪臭公害、健康被害および低品質は回避され得る。場合により、老化防止剤、例えば酸化防止剤を、本発明の方法によって製造されるポリエーテルポリオールに添加することもできる。本発明の方法は、20で特に視覚的に澄明および／または均質なポリエーテルポリオールを製造するために使用される。

【0039】

本発明の方法によって製造されたポリエーテルポリオールは、固体または発泡ポリウレタン材料並びにポリウレタンエラストマーを製造するための出発成分として使用される。ポリウレタン材料およびポリウレタンエラストマーは、イソシアヌレート、アロファネートおよびビウレット構造単位を含んでもよい。いわゆるイソシアネートプレポリマーを製造することもでき、その製造方法は、少なくとも1種の（ポリ）イソシアネートと、本発明の方法によって得られる少なくとも1種のポリエーテルポリオールとを使用する工程を

10

20

30

40

50

含み、得られたプレポリマーがイソシアネート基を含むように、ヒドロキシル基に対するイソシアネート基のモル比は1より大きい。実際の最終生成物、例えば固体または発泡ポリウレタン材料或いはポリウレタンエラストマーを製造するためには、プレポリマー中のイソシアネート基を、ツェレウィチノフ活性水素原子含有化合物と1段階以上で反応させる。逆に、ヒドロキシル基に対するイソシアネート基のモル比が1未満となるように、従って、得られたプレポリマーがヒドロキシル基を有するように、(ポリ)イソシアネートと、本発明の方法によって得られる少なくとも1種のポリエーテルポリオールとを反応させることもできる。実際の最終生成物、例えば固体または発泡ポリウレタン材料或いはポリウレタンエラストマーを製造するためには、プレポリマー中のヒドロキシル基を、イソシアネート含有化合物と1段階以上で反応させる。

10

【0040】

固体または発泡ポリウレタン材料およびポリウレタンエラストマーを製造するためには、本発明の方法によって得られるポリエーテルポリオールを、場合により更なるイソシアネート反応性成分と混合してよく、任意に発泡剤、触媒および/または他の添加剤(例えば気泡安定剤)の存在下、有機ポリイソシアネートと反応させる。

【実施例】

【0041】

使用した原料：

IRGANOX(登録商標) 1076：

3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクタデシル(Ciba Specialty Chemicals(現BASF))

20

【0042】

試験方法および測定方法：

OH価および粘度

DIN 53240の方法によって、OH価を測定した。DIN 53019(CC27スピンドルタイプ、剪断速度範囲16~128s⁻¹)の方法によって、回転粘度計(Physica MCR 51、メーカー：Anton Paar)を用いて粘度を測定した。

【0043】

実施例1：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液93.3g、および44.87重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.391gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115

30

で3時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を120に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に5.88時間にわたって208.0g(3.581mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、1.0時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計933.4gのエチレンオキシドを、120

40

で開始して9.95時間にわたってオートクレーブの上部空間に計量添加した。360gのエチレンオキシドを計量添加した時点で、エチレンオキシドの更なる計量添加中の反応温度を150に上昇させ、これは、エチレンオキシドを更に370g計量添加した後に達成された。残りのエチレンオキシドは150で計量添加した。0.87時間の後反応時間後、150で減圧下(10mbar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および17.395gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5431gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、102mg KOH/gのOH価および711mPasの粘度(25)を有する澄明な生成物を得た。

50

【0044】

実施例2：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液93.6g、および44.87重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.303gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌（クロスピーム攪拌機、200rpm）しながら115

で3時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に4.05時間にわたって208.5g(3.590mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、0.32時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計936.3gのエチレンオキシドを、150で8.58時間にわたって計量添加した。0.80時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および17.129gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5427gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、100mgKOH/gのOH価および707mPasの粘度(25)を有する透明な生成物を得た。

10

20

30

40

【0045】

実施例3：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液151.5g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.297gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌（クロスピーム攪拌機、200rpm）しながら115で3.2時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に1.75時間にわたって337.4g(5.809mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、0.88時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計757.1gのエチレンオキシドを、150で3.32時間にわたって計量添加した。0.87時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および18.381gの11.74重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5446gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、160mgKOH/gのOH価および694mPasの粘度(25)を有する透明な生成物を得た。

【0046】

実施例4：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液176.5g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.179gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌（クロスピーム攪拌機、200rpm）しながら115で2.87時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に1.1時間にわたって196.2g(3.378mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。プロ

50

ピレンオキシドの計量添加終了後、0.82時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計880.7gのエチレンオキシドを、150で4.35時間にわたって計量添加した。0.35時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および17.971gの11.74重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5537gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、191mgKOH/gのOH価および744mPasの粘度(25)を有する透明な生成物を得た。

10

【0047】

実施例5:

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液133.5g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.060gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に1.47時間にわたって201.7g(3.473mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、1.1時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計905.2gのエチレンオキシドを、150で4.53時間にわたって計量添加した。0.92時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、1.45時間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および19.8417gの11.74重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5410gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、143mgKOH/gのOH価および692mPasの粘度(25)を有する透明な生成物を得た。

20

【0048】

実施例6(比較):

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液93.27g、および44.87重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.667gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に1.62時間にわたって207.3g(3.569mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、0.38時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計928.3gのエチレンオキシドを、150で8.58時間にわたって計量添加した。0.28時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および18.280gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5388gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、102mgKOH/gのOH価を有する初期には透明な生成物を得た。物質は、室温に冷却する過程で固化した。

30

40

50

で、316 mPa s の粘度を有していた。

【0049】

実施例7(比較)：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液93.4g、および44.87重量%のKOHを含有するKOH水溶液2.793gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115

で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mba rの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に1.75時間にわたって208.1g(3.583mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05ba rの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、1.05時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によつて、反応器圧力を2.55ba rに調節し、合計934.4gのエチレンオキシドを、150で8.55時間にわたって計量添加した。0.50時間の後反応時間後、150

で減圧下(10mbar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および9.8637gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5331gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mba r(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mba rで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、102mg KOH/gのOH価を有する初期には澄明な生成物を得た。物質は、室温で数日間貯蔵した後濁った。25で、723mPa sの粘度を有していた。

【0050】

実施例8(比較)：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液162.4g、および44.87重量%のKOHを含有するKOH水溶液10.798gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mba rの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に3.32時間にわたって869.1g(14.964mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05ba rの絶対圧力で開始した。2.63時間の後反応時間後、150で減圧下(10mbar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、100mLの蒸留水および33.209gの12.22重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、1.7081gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mba r(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mba rで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、208mg KOH/gのOH価および1225mPa sの粘度(25)を有する澄明な生成物を得た。

【0051】

実施例9(比較)：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液93.6g、および44.87重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.320gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115

で3時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mba rの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に1.8時間にわたって207.2g(3.567mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05ba rの絶対圧力で開始した。プロピレンオ

10

20

30

40

50

キシドの計量添加終了後、0.47時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計936.3gのエチレンオキシドを、150

で開始して10.2時間にわたってオートクレーブの上部空間に計量添加した。360gのエチレンオキシドを計量添加した時点で、エチレンオキシドの更なる計量添加中の反応温度を120に低下させ、これは、エチレンオキシドを更に370g計量添加した後に達成された。残りのエチレンオキシドは120で計量添加した。0.85時間の後反応時間後、120で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および17.172gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5436gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、98.1mg KOH/gのOH価を有する初期には透明な生成物を得た。物質は、室温で数日間貯蔵した後濁った。40で、347mPasの粘度を有していた。

【0052】

実施例10(比較)：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液93.5g、および44.87重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.324gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115

で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に1.52時間にわたって208.9g(3.597mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、0.81時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計935.9gのエチレンオキシドを、150で11.7時間にわたって計量添加した。0.30時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および17.184gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.548gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デブスフィルター(T750(Seitz))によって濾過した後、99.6mg KOH/gのOH価を有する初期には透明な生成物を得た。物質は、室温に冷却する過程で固化した。40で、335mPasの粘度を有していた。

【0053】

実施例11(比較)：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液93.1g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.195gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115

で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に5.0時間にわたって1135.1g(19.544mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。3.6時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、100mLの蒸留水および17.50gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5441gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および8m

10

20

30

40

50

barで3時間脱水した。デプスフィルター(T 750(Seitz))によって濾過した後、101mg KOH/gのOH価および652mPaの粘度(25)を有する透明な生成物を得た。

【0054】

実施例12(比較)：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液93.1g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.085gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に6.8時間にわたって1135.1g(19.544mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。2.0時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、100mLの蒸留水および17.049gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5381gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および8mbarで3時間脱水した。デプスフィルター(T 750(Seitz))によって濾過した後、101mg KOH/gのOH価および265mPaの粘度(40)を有する透明な生成物を得た。

【0055】

実施例13(比較)：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、グリセロール65.7g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.134gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に2.08時間にわたって206.1g(3.549mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、0.50時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55barに調節し、合計928.3gのエチレンオキシドを、150で9.6時間にわたって計量添加した。1.20時間の後反応時間後、150で減圧下(10mar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120mLの蒸留水および18.148gの12.15重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5467gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18mbar(水流式減圧)で1時間、続いて110および1mbarで3時間脱水した。デプスフィルター(T 750(Seitz))によって濾過した後、100.3mg KOH/gのOH価および383mPaの粘度(25)を有する透明な生成物を得た。

【0056】

実施例14(比較)：

窒素雰囲気下、2L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液79.9g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.174gを導入した。次いで、1分間あたり50mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200rpm)しながら115で2.67時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120mbarの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に5.68時間にわたって352.9g(6.076mol)のプロピ

10

20

30

40

50

レンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05 barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、1.08時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55 barに調節し、合計791.8 gのエチレンオキシドを、150で8.70時間にわたって計量添加した。1.20時間の後反応時間後、150で減圧下(10 mbar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120 mLの蒸留水および17.971 gの11.74重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5390 gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18 mbarr(水流式減圧)で1時間、続いて110および1 mbarrで3時間脱水した。デブスフィルター(T 750(Seitz))によって濾過した後、89.6 mg KOH/gのOH価および699 mPasの粘度(25)を有する初期には透明な生成物を得た。物質は、室温に冷却する過程で迅速に濁った。

【0057】

実施例15(比較) :

窒素雰囲気下、2 L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液69.2 g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.502 gを導入した。次いで、1分間あたり50 mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200 rpm)しながら115で3.05時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120 mbarrの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800 rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に6.38時間にわたって461.5 g(7.946 mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05 barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、1.65時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55 barに調節し、合計690.4 gのエチレンオキシドを、150で8.55時間にわたって計量添加した。2.88時間の後反応時間後、150で減圧下(10 mbar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120 mLの蒸留水および20.003 gの11.74重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5580 gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を18 mbarr(水流式減圧)で1時間、続いて110および1 mbarrで3時間脱水した。デブスフィルター(T 750(Seitz))によって濾過した後、74.4 mg KOH/gのOH価および783 mPasの粘度(25)を有する初期には透明な生成物を得た。物質は、室温に冷却する過程で迅速に濁った。

【0058】

実施例16(比較) :

窒素雰囲気下、2 L容実験室用オートクレーブに、70重量%のソルビトールを含有するソルビトール水溶液97.6 g、および46.59重量%のKOHを含有するKOH水溶液5.082 gを導入した。次いで、1分間あたり50 mLの窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌(クロスピーム攪拌機、200 rpm)しながら115で3.0時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120 mbarrの圧力に達した。混合物を150に加熱し、800 rpmの攪拌速度でオートクレーブの上部空間に1.20時間にわたって156.6 g(2.696 mol)のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05 barの絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、2.20時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を2.55 barに調節し、合計975.4 gのエチレンオキシドを、150で8.57時間にわたって計量添加した。0.80時間の後反応時間後、150で減圧下(10 mbar)、30分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80に冷却後、120 mLの蒸留水および19.8122 gの11.74重量%硫酸を添加し、混合物を80で30分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.5439 gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。その後、生成物を80

10

20

30

40

50

~110、18 mbar (水流式減圧) で 1 時間、続いて 110 および 1 mbar で 3 時間脱水した。デプスフィルター (T 750 (Seitz)) によって濾過した後、104.3 mg KOH / g の OH 値および 335 mPas の粘度 (40) を有する初期には透明な生成物を得た。物質は、室温に冷却する過程で固化した。

【0059】

実施例 17 (比較) :

窒素雰囲気下、2 L 容実験室用オートクレーブに、70 重量% のソルビトールを含有するソルビトール水溶液 93.4 g、および 46.59 重量% の KOH を含有する KOH 水溶液 12.285 g を導入した。次いで、1 分間あたり 50 mL の窒素を導入しつつ、減圧下、オートクレーブ内容物を攪拌 (クロスビーム攪拌機、200 rpm) しながら 115 で 3.17 時間脱水した。この過程で、脱水時間の終点に近づくと、100~120 mbar の圧力に達した。混合物を 150 に加熱し、800 rpm の攪拌速度でオートクレーブの上部空間に 6.75 時間にわたって 908.2 g (15.637 mol) のプロピレンオキシドを計量添加した。計量添加は、0.05 bar の絶対圧力で開始した。プロピレンオキシドの計量添加終了後、0.92 時間の後反応時間が続いた。続いて、窒素によって、反応器圧力を 2.55 bar に調節し、合計 227.0 g のエチレンオキシドを、150 で 2.27 時間にわたって計量添加した。2.73 時間の後反応時間後、150 で減圧下 (10 mbar)、30 分間加熱することにより生成物から揮発性成分を除去した。80 に冷却後、120 mL の蒸留水および 42.621 g の 11.74 重量% 硫酸を添加し、混合物を 80 で 30 分間攪拌した。生成した混合物をガラス製フラスコに導入し、0.6066 g の IRGANOX (登録商標) 1076 を添加した。その後、生成物を 80、18 mbar (水流式減圧) で 1 時間、続いて 110 および 8 mbar で 3 時間脱水した。デプスフィルター (T 750 (Seitz)) によって濾過した後、101 mg KOH / g の OH 値を有する初期には透明な生成物を得た。物質は、室温に冷却する過程で迅速に濁った。

【0060】

試験結果を、表 1 にまとめる。

【表1】

表1：

実施例	$x_m(PO)$ [mol]	$x(OH)$ [mol]	$t_m(PO)$ [h]	計算OHZ [mgKOH/g]	$x_m(PO)$	外観	コメント
					$x(OH) \cdot t_m(PO) \cdot OHZ$ [g / (h · mgKOH)]		
1	3.58	2.15	5.88	100	0.0028	澄明	
2	3.59	2.16	4.05	100	0.0041	澄明	
3	5.81	3.49	1.75	160	0.0058	澄明	
4	3.38	4.07	1.10	190	0.0040	澄明	
5	3.47	3.08	1.47	144	0.0053	澄明	
6 (比較)	3.57	2.15	1.62	100	0.0102	固体	
7 (比較)	3.58	2.15	1.75	100	0.0095	濁り	
8 (比較)	14.96	3.74	3.32	213	0.0057	澄明	エチレンオキシド 不使用
9 (比較)	3.57	2.16	1.80	100	0.0092	濁り	
10 (比較)	3.60	2.15	1.52	99.9	0.0110	固体	
11 (比較)	19.54	2.15	5.00	100	0.0182	澄明	エチレンオキシド 不使用
12 (比較)	19.54	2.15	6.80	100	0.0134	澄明	エチレンオキシド 不使用
13 (比較)	3.55	2.14	2.08	100	0.0080	澄明	室温で液体の スターー使用
14 (比較)	6.08	1.84	5.68	86.0	0.0068	濁り	
15 (比較)	7.94	1.59	6.38	74.5	0.0105	濁り	
16 (比較)	2.70	2.25	1.20	105	0.0095	固体	
17 (比較)	15.64	2.15	6.75	101	0.0107	濁り	

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 クラウス・ロレンツ

ドイツ41539ドルマーゲン、ハンス・ベックラー・シュトラーセ9番

(72)発明者 マルクス・アイヒマン

ドイツ40547デュッセルドルフ、ザールヴェルデンシュトラーセ9番

F ターム(参考) 4J005 AA04 AA12 BB02

【外国語明細書】

- 1 -

Process for preparing polyether polyols

The present invention relates to a process for preparing polyether polyols by base-catalysed addition of alkylene oxides (epoxides) onto starter compounds which are solid at room 5 temperature and have Zerevitinov-active hydrogen atoms.

Polyether polyols based on high-functionality starter compounds solid at room temperature, for example sugars, oligo- and polysaccharides, sugar alcohols (for example mannitol or sorbitol) and pentaerythritol, are generally reacted with polyfunctional isocyanates to give 10 polyurethanes, in which case it is equally possible to obtain foamed or solid polyurethane materials. Specific demands on the mechanical properties of the material, flammability, through-curing characteristics of the reaction components or hydrophilicity or hydrophobicity of the material are generally addressed via the structure of the polyether polyol and therein, in turn, through the choice of starter compound(s) and the composition 15 of the alkylene oxides added on. The alkylene oxides can be metered in in a mixture or individually in succession, i.e. blockwise. Particular emphasis should be given here to the use of ethylene oxide as a pure block or to the use of blocks with a high ethylene oxide content as well as those formed from higher alkylene oxides, for example propylene oxide, since it is possible thereby to obtain not just polyurethane materials with elevated 20 hydrophilicity but also, if the ethylene oxide has been metered in as an end block, polyether polyols having an elevated proportion of primary end groups, which impart elevated reactivity towards isocyanates to the polyether polyol.

Starter compounds that are solid at room temperature can easily be made amenable to 25 alkylene oxide addition reactions, by performing the alkylene oxide addition in the presence of solvents unreactive towards alkylene oxides, as described, for example, in US 4,332,936. In general, however, for reasons of sustainability and product hygiene, the use of organic solvents is undesirable. In addition, it is necessary in this case to provide valuable reactor volume for the solvent.

30

It is also possible to use starter compounds liquid at room temperature and/or alkylene oxide addition products thereof as suspension aids for the solid starter compounds. If, in this case, the alkylene oxide addition products of starter compounds solid at room temperature are used, it is also possible in principle to obtain polyether polyols based

- 2 -

exclusively on high-melting starter compounds in solvent-free form. Such processes are described, for example, in FR-A 1285708 and US 3,190,927. However, the end products frequently exhibit inadequate dissolution capacity for starter compounds solid at room temperature, and in this case too, as in the case of use of solvents, a corresponding reactor 5 volume for the suspension medium is required.

If water is used as a suspension medium/solvent for the starter compounds solid under reaction conditions, the alkylene oxide addition reaction can be stopped at a suitable point and the excess water can be removed by distillation. Such procedures are described in DE-10 A-1443022 and US-4,430,490. However, these give rise to end products having lower functionalities as a result of the partial reaction of the water used as a suspension medium and solvent in the alkylene oxide addition. In addition, the controllability of the reaction in these so-called water methods is less good than in the case of use of other co-starters. It is necessary either to clean the glycol-containing wastewater formed, or to adjust the glycol 15 content thereof to a constant value on recycling into the process. Equally, the intermediate distillative removal of the unreacted water leads to additional expenditure of time and energy.

It would therefore be desirable to perform the alkylene oxide addition reaction with 20 minimum presence of solvents unreactive towards alkylene oxides and of other suspension aids at the reaction temperatures typically employed for base-catalysed alkylene oxide addition reactions of 70 to 180°C. In the case of preparation of blockwise polyether polyols having pure ethylene oxide blocks or those having a high proportion of oxyethylene units of greater than or equal to 75% by weight, however, it is found to be difficult in the 25 absence of solvents to obtain clear and homogeneous end products proceeding from solid starter compounds.

For the problems outlined with starters solid at room temperature, especially in the case of blockwise polyether polyols having a total content of oxyethylene units between 5 and 30 90% by weight based on the mass of all oxyalkylene units, the processes disclosed in the prior art do not offer a satisfactory solution.

It was therefore an object of the present invention to find a process for preparing polyether polyols based on starter compounds solid at room temperature, the polyether polyols

- 3 -

obtained being formed from blocks having a content of oxyethylene units of greater than or equal to 75% by weight, as well as other blocks formed from at least 60% propylene oxide and not more than 40% by weight of ethylene oxide and having a total content of oxyethylene units between 5 and 90% by weight based on the mass of all oxyalkylene units.

5 The use of solvents and any great amounts of co-starters liquid at room temperature should be avoided here, and the result should be that no turbidity or inhomogeneity occurs in the end products.

Surprisingly, the object was achieved by a process for preparing polyether polyols based
 10 on starter compounds having Zerevitinov-active hydrogen atoms, having n E_n blocks each comprising at least 75% by weight of oxyethylene units, and m P_m blocks each comprising at least 60% by weight of oxypolyethylene units, where n and m are each natural numbers from 1 to 10, wherein at least one starter compound having at least one Zerevitinov-active hydrogen atom is being reacted in the process with ethylene oxide and propylene oxide
 15 with addition of a catalyst, and the at least one starter compound having a melting point of $\geq 40^\circ\text{C}$, characterized in that the reaction with propylene oxide is effected during the metered addition of the P_m block(s) under the conditions of the following inequation:

$$\frac{x_m(PO)}{x(OH) \times t_m(PO) \times OHZ} < 0.006$$

20 in [g/(h * {mg KOH})] (1)

where

$x_m(PO)$ is defined as the molar amount of propylene oxide metered in for the P_m block in mol,
 25 $x(OH)$ is defined as the molar amount of hydroxyl groups in the polyether polyol in mol,
 $t_m(PO)$ is defined as the metering time for the propylene oxide of the P_m block in hours,
 30 OHZ is defined as the calculated OH number of the polyether polyol in mg KOH/g, and
 m is as defined above,

and where the total content of oxyethylene units in the polyether polyol, based on the total mass of the alkylene oxides metered in, is from 5 to 90% by weight.

The molar amount of hydroxyl groups in the polyether polyol ($x(OH)$) is calculated according to equation (2):

$$\frac{\sum_i^l (m_i * (OHZ)_i)}{56 100} = x(OH)$$

5 where:

$$\begin{aligned} m_i: & \text{mass of the starter component } i \text{ in g} \\ (OHZ)_i: & \text{OH number of the starter component } i \\ l: & \text{number of starter compounds used} \end{aligned} \quad (2)$$

10 The relationship of the OH number to the equivalent molar mass is represented in general form in equation (3). The equivalent molar mass is understood to mean the number-average total molar mass of the material containing active hydrogen atoms divided by the number of active hydrogen atoms (functionality).

$$\text{OH number [mg KOH/g]} = 56 100 \text{ [mg KOH/mol]} / \text{equivalent molar mass [g/mol]} \quad (3)$$

15 The calculated OH numbers of the polyether polyols obtainable by the process according to the invention preferably have values of 50 mg KOH/g to 400 mg KOH/g, more preferably of 80 mg KOH/g to 300 mg KOH/g, most preferably of 95 mg KOH/g to 220 mg KOH/g.

20 The use of the word *a* in connection with countable parameters should be understood here and hereinafter to mean the number *one* only when this is evident from the context (for example through the wording "*exactly one*"). Otherwise, expressions such as "an epoxide", "a starter compound" etc. always refers to those embodiments in which two or more epoxides, two or more starter compounds etc. are used.

25 The process according to the invention enables reaction of starter compounds solid at room temperature with alkylene oxides to give polyether polyols, without any need here for the use of solvents, co-starters or other suspension aids. This is advantageous both for economic reasons and for process technology reasons, since additional processing and workup steps are dispensed with as a result, and generally desirable for the development of renewable and resource-protective operations. The outcome enabled by the process 30 according to the invention is that, without the use of solvents, clear and homogenous alkylene oxide addition products based on starter compounds solid at room temperature are

obtained, these being usable in various ways as components of polyurethane materials comprising polyisocyanates.

Starter compounds in the context of the invention are understood to mean compounds having at least one Zerevitinov-active hydrogen atom. Hydrogen bonded to N, O or S is referred to as a Zerevitinov-active hydrogen hydrogen (or as "active hydrogen") when it gives methane by reaction with methylmagnesium iodide by a process discovered by Zerevitinov. Typical examples of compounds having Zerevitinov-active hydrogen are compounds containing carboxyl, hydroxyl, amino, imino or thiol groups as functional groups.

Starter compounds solid at room temperature are understood to mean those starter compounds whose melting points are 40°C or higher, and liquid starter compounds to mean those having melting points less than 40°C.

15 The invention is illustrated in detail hereinafter. Various embodiments can be combined here with one another as desired, unless the opposite is apparent to the person skilled in the art from the context.

Preferably in accordance with the invention the starter compounds are solid starter compounds which are in solid form at $\leq 40^{\circ}\text{C}$. Examples thereof are mono-, oligo- and polysaccharide, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, trimethylolethane, trimethylopropane, sorbitol, 1,12-dodecanediol, 1,2-decanediol, 1,10-decanediol, cyclic polyols (for example inositol), aromatic hydroxyl compounds (for example phenol, hydroquinone, catechol, resorcinol, 1,3,5-trihydroxybenzene, bisphenol A or bisphenol F), methylol-containing condensates of formaldehyde and phenol or melamine or urea, Mannich bases, high-functionality starter compounds based on hydrogenated starch hydrolysis products, polyamines (for example compounds based on high-functionality polycyclic aniline/formaldehyde condensation products ("polymeric MDA"), and isomers or isomer mixtures of tolylenediamine (especially 2,4-TDA, 2,6-TDA, 2,3-TDA, 3,4-TDA)). It is also possible to use compounds having carboxylic acid groups (for example malonic acid, glutaric acid or adipic acid) or compounds having hydroxyl and carboxylic acid functions (for example the isomers of hydroxybenzoic acid, the isomers of hydroxymethylbenzoic acid, the isomers of dihydroxybenzoic acid, the isomers of trihydroxybenzoic acid, mandelic acid, malic acid, citric acid, tartaric acid and mucic acid).

- 6 -

The starter compounds used are preferably pentaerythritol, sucrose, trimethylopropane and/or sorbitol, particular preference being given to using sorbitol.

The starter compounds for use in accordance with the invention can also be used as mixtures. Together with the solid starter compounds, it is possible in accordance with the invention also to use small amounts, up to 30% by weight, based on the total mass of all starter compounds, of those having melting points lower than 40°C. These starter compounds are, for example, methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, and higher aliphatic monols liquid at room temperature, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, ethylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, hexanediol, pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, glycerol and triethanolamine, and also water.

The starter compounds for use in accordance with the invention are in solid form at 40°C. In order to facilitate the handling thereof, the starter compounds can be used in the form of an aqueous solution and dewatered, for example by a stripping step, before commencement of the actual alkylene oxide addition reaction or after interruption of an already running alkylene oxide addition reaction. In a preferred embodiment of the process according to the invention, no solvent is used in the reaction of the starter compound with ethylene oxide and propylene oxide and any further alkylene oxide compounds.

A process according to the invention which does not require the use of solvents is to be understood in such a way, that usual reaction conditions are applied without any extra addition of solvents unreactive towards alkylene oxides and/or water. A solvent-free process therefore comprises the use of starter compounds and alkylene oxides, which, due to their manufacturing process, still may contain traces of solvents ($\leq 5\%$ by weight), especially up to 2% by weight of water, provided these are not intentionally admixed.

Alkylene oxides suitable for the process according to the invention are, as well as ethylene oxide and propylene oxide, for example, 1-butene oxide, 2,3-butene oxide, 2-methyl-1,2-propene oxide (isobutene oxide), 1-pentene oxide, 2,3-pentene oxide, 2-methyl-1,2-butene oxide, 3-methyl-1,2-butene oxide, 1-hexene oxide, 2,3-hexene oxide, 3,4-hexene oxide, 2-methyl-1,2-pentene oxide, 4-methyl-1,2-pentene oxide, 2-ethyl-1,2-butene oxide, 1-heptene oxide, 1-octene oxide, 1-nonene oxide, 1-decene oxide, 1-undecene oxide, 1-

dodecene oxide, 4-methyl-1,2-pentene oxide, butadiene monoxide, isoprene monoxide, cyclopentene oxide, cyclohexene oxide, cycloheptene oxide, cyclooctene oxide, styrene oxide, methylstyrene oxide and pinene oxide. Preference is given to using ethylene oxide and propylene oxide in the process according to the invention.

5

The polyether polyols prepared by the process according to the invention have block structures having at least one E_n block and at least one P_m block. The E_n block(s) which are to be metered in in the process according to the invention and are rich in oxyethylene units, having a content of oxyethylene units of at least 75% by weight, can be metered in as 10 internal blocks or as an end block. Preferably, the polyether polyols prepared by the process according to the invention have an E_n block as the end block, since products having end blocks rich in oxyethylene units are characterized by an elevated proportion of primary end groups, which impart elevated reactivity towards isocyanates to the polyether polyols. Preferably, at least one E_n block contains at least 90% by weight of oxyethylene 15 units; more preferably, at least one E_n block contains 100% by weight of oxyethylene units. The total content of oxyethylene units in polyether polyols prepared by the process according to the invention is, based on the total mass of the alkylene oxides metered in, from 5 to 90% by weight. Preferably, the polyether polyol prepared by the process according to the invention contains up to 85% by weight of oxyethylene units based on the 20 total mass of the alkylene oxides metered in. Preferably, the block P_m contains or the blocks P_m contain at least 60% by weight of oxypropylene units, more preferably at least 75% by weight of oxypropylene units, based on the total mass of the alkylene oxides metered in for this block or these blocks. In a preferred embodiment of the invention, the polyether polyols prepared by the process according to the invention, aside from the 25 structural units originating from the starters, consist exclusively of the E_n and P_m blocks. The polyether polyols prepared by a process according to the invention are therefore block copolymers comprising blocks with a high ethylene oxide content E_n as well as blocks with a high propylene oxide content P_m .

Changes in the block composition can be undertaken during the epoxide metering phase 30 discontinuously or else continuously, within short periods.

In the process according to the invention, preference is given to using basic catalysts, for example alkali metal hydrides, alkali metal carboxylates (for example of monofunctional carboxylic acids), alkali metal hydroxides, alkali metal alkoxides (for example of

monofunctional alcohols) or amines. An overview of amines suitable for the process according to the invention has been given by M. Ionescu et al. in "Advances in Urethanes Science and Technology", 1998, 14, p. 151-218. For example, it is possible to use N,N-dimethylbenzylamine, dimethylaminopropanol, N-methyldiethanolamine, trimethylamine, 5 triethylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N-methylpyrrolidine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, diazabicyclo[2.2.2]octane, 1,4-dimethylpiperazine, N-methylmorpholine, unsubstituted imidazole and/or alkyl-substituted imidazole derivatives. The basic catalysts used in the process according to the invention are preferably alkali metal hydroxides (for example sodium hydroxide, potassium hydroxide or caesium 10 hydroxide), alkali metal alkoxides of mono- or polyfunctional alcohols, imidazole or alkyl-substituted imidazole derivatives (for example N-methylimidazole). In the process according to the invention, particular preference is given to using alkali metal hydroxides, and among these very particular preference to using potassium hydroxide.

15 The alkali metal hydroxides can be supplied in solid form or as highly concentrated aqueous solutions to the starter compounds solid at room temperature. By means of a stripping step upstream of the alkylene oxide metering phase, water of dissolution and the water which arises through the reaction of the alkali metal hydroxides with the Zerevitinov-active hydrogen atoms in the starter compound are removed. If, in the case of 20 alkali metal hydroxide catalysis, aqueous solutions of starter compounds solid at room temperature are used, it is appropriate to perform only one stripping step, i.e., for example, before commencement of the actual alkylene oxide addition phase or, less preferably, after interruption of an already running alkylene oxide addition reaction.

25 The basic catalysts are generally used in amounts, based on the amount of end product, of 0.004 to 1.0% by weight, preferably 0.05 to 1.0% by weight.

It may turn out beneficial to adjust the amount of catalyst to the final concentration needed for running the alkylene oxide addition reaction just after a first dosage of a partial amount 30 of the total quantity of alkylene oxides. Water brought again into the process by such a step and / or water generated again by the reaction of the alkali metal hydroxide with the Zerevitinov-active hydrogen atoms of the starter compound is then preferably being removed before resuming the alkylene oxide dosage.

Preferably, the at least one starter compound is reacted with ethylene oxide and propylene oxide at a temperature of 70 to 170°C, more preferably at a temperature of 100 to 160°C. The temperature may vary during the alkylene oxide metering phase within the limits 5 described.

In order to achieve an optimal balance between high alkylene oxide conversion and low by-product formation in the case of use of sensitive starter compounds (for example sucrose), it is possible first to alkoxylate at low reaction temperatures (for example at 70 to 10 110°C), and only when starter conversion is sufficient (for example as soon as at least 50% by weight of the starter compounds used have reacted with alkylene oxide at at least one Zerevitinov-active hydrogen atom) to move to higher reaction temperatures (for example to from 110 to 130°C).

15 If long-chain polyether polyols, i.e. polyether polyols having equivalent molar masses greater than 500 Da, are prepared, it is advisable, in the case of attainment of high equivalent molar masses and in the case of metered addition of propylene oxide-containing blocks, for example at 500 Da or higher equivalent molar masses, to restrict the reaction temperature to values of 120°C, preferably 110°C or less, in order to reduce side reactions 20 of the propylene oxide, especially the rearrangement thereof to allyl alcohol, to a tolerable degree. The extent of these side reactions naturally increases with the content of propylene oxide in the alkylene oxide mixture metered in; therefore, the restriction in the reaction temperature is recommended when the propylene oxide content in the alkylene oxide mixture metered in exceeds values of 30% by weight, especially when it exceeds values of 25 50% by weight or even 70% by weight. The metered addition of blocks of high ethylene oxide content or of blocks of pure ethylene oxide, and also post-reactions, can in turn be performed at higher temperatures (i.e. after raising the temperature to 100 to 170°C, preferably 100 to 150°C). It may be necessary to keep the temperature of the exothermic alkylene oxide addition reaction at the desired level by cooling. According to the prior art 30 relating to design of polymerization reactors for exothermic reactions (for example Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volume B4, page 167ff., 5th edition, 1992), such cooling is generally effected via the reactor wall (e.g. jacket, half-coil pipe) and by means of further heat exchange surfaces disposed internally in the reactor and/or externally in the pumped circulation system, for example in cooling coils, cooling

- 10 -

cartridges, or plate, shell-and-tube or mixer heat exchangers. These should advantageously be designed such that, even at the start of the metering phase, i.e. in the case of a low fill level, and in the presence of heterogeneous reactor contents (for example in the presence of solid dispersions), effective cooling is possible.

5

Generally, good mixing of the reactor contents has to be ensured in all reaction phases through design and use of standard stirring units, suitable stirring units here being especially stirrers arranged over one or more levels or stirrer types which act over the full fill height (see, for example, Handbuch Apparate [Apparatus Handbook]; Vulkan-Verlag 10 Essen, 1st ed. (1990), p. 188 – 208). Of particular technical relevance here is a volume-specific mixing power which is introduced on average over the entire reactor contents and is generally in the range from 0.2 W/l to 5 W/l, based on the reactor volume, with correspondingly higher local power inputs in the region of the stirrer units themselves and possibly in the case of relatively low fill levels. In order to achieve optimal stirring action, 15 a combination of baffles (for example flat or tubular baffles) and cooling coils (or cooling cartridges) may be arranged within the reactor according to the general prior art, and these may also extend over the vessel base. The stirring power of the mixing unit may also be varied as a function of the fill level during the metering phase, in order to ensure a particularly high power input in critical reaction phases. For example, it may be 20 advantageous to particularly vigorously mix solids-containing dispersions which may be present at the start of the reaction in the case of (additional) use of sucrose, or viscous melts of starters solid at room temperature. Moreover, when solid starters are used, it has to be ensured through the selection of the stirrer unit that sufficient dispersion of the solids in the reaction mixture is assured. Preference is given here to using stirrer levels passing close 25 to the bottom, and stirrer units particularly suitable for suspension. In addition, the stirrer geometry should contribute to reducing the foaming of reaction products. The foaming of reaction mixtures can be observed, for example, after the end of the metering and post-reaction phase, when residual alkylene oxides are additionally removed under reduced pressure, at absolute pressures in the range from 1 mbar to 500 mbar. For such cases, 30 suitable stirrer units have been found to be those which achieve continuous mixing of the liquid surface. According to the requirement, the stirrer shaft has a base bearing and optionally further support bearings in the vessel. The stirrer shaft can be driven from the top or bottom (with central or eccentric arrangement of the shaft).

- 11 -

Alternatively, it is also possible to achieve the necessary mixing exclusively by means of a pumped circulation system conducted through a heat exchanger, or to operate this pumped circulation system as a further mixing component in addition to the stirrer unit, in which case the reactor contents are pumped in circulation as required (typically 1 to 50 times per hour). The specific mixing energy introduced by means of pumped circulation, for example by means of any external heat exchanger or, in the case of recycling into the reactor, by means of a nozzle or injector, likewise amounts to values averaging from 0.2 to 5 W/l, this being based on the liquid volume present in the reactor and the pumped circulation system at the end of the reaction phase.

10

The alkylene oxides can be supplied to the reactor in different ways: one option is metered addition into the gas phase or directly into the liquid phase, for example by means of an immersed tube or a distributor ring close to the reactor base in a zone with good mixing. The continuous metered addition of the at least one alkylene oxide is effected such that the safety-related pressure limits of the reactor system used are not exceeded. These are naturally guided by the apparatus features in the particular case, the operation being executed generally within a pressure range from 1 mbar to 10 bar, more preferably from 1 mbar to 4 bar. Especially in the case of metered addition of ethylene oxide-containing alkylene oxide mixtures or pure ethylene oxide, it should advantageously be ensured that a sufficient partial inert gas pressure is maintained within the reactor during the startup and metering phase. This can be established, for example, by means of noble gases or nitrogen. In the case of metered addition into the liquid phase, the metering units should be designed such that they self-empty, for example through provision of metering holes on the underside of the distributor ring. Generally, apparatus measures, for example the installation of non-return valves, should prevent backflow of reaction medium into the metering units and reactant reservoirs. If an alkylene oxide mixture is being metered in, the respective alkylene oxides can be supplied to the reactor separately or as a mixture. Premixing of the alkylene oxides with one another can be achieved by means of a mixing unit present in the common mixing zone ("inline blending"). It has also been found to be useful to meter the alkylene oxides, on the pump pressure side, individually or in premixed form into a pumped circulation system conducted, for example, through one or more heat exchangers. In that case, for good mixing with the reaction medium, it is advantageous to integrate a high-shear mixing unit into the alkylene oxide/reaction medium stream.

- 12 -

Generally, a wide variety of different reactor types are suitable for the performance of the process according to the invention. In general, cylindrical vessels having a height to diameter ratio of 1:1 to 10:1 are used. Useful reactor bases include hemispherical, dished, flat or conical bases.

5

After metered addition of epoxide has ended, or in the event of a change in the composition of the alkylene oxide mixture metered in, there may follow post-reaction phases in which residual alkylene oxide is depleted. The end of such a post-reaction phase has been attained when no further pressure drop can be detected in the reaction tank.

10 Traces of unreacted alkylene oxides, after the end of the (post-)reaction phase, can optionally be removed quantitatively under reduced pressure, at an absolute pressure of 1 mbar to 500 mbar, or by stripping. Stripping removes volatile constituents, for example (residual) alkylene oxides, with introduction of inert gases or steam into the liquid phase with simultaneous application of reduced pressure, for example by passing inert gas

15 through at an absolute pressure of 5 mbar to 500 mbar. The removal of volatile constituents, for example of unconverted alkylene oxides, either under reduced pressure or by stirring, is effected at temperatures of 20°C to 200°C, preferably at 50°C to 160°C, and preferably with stirring. The stripping operations can also be performed in what are called stripping columns, in which an inert gas or steam stream is passed counter to the product stream.

20 Preference is given to performing the stripping operation with inert gases in the absence of steam.

After attainment of constant pressure or after removal of volatile constituents under reduced pressure and/or stripping, the product can optionally be subjected to workup steps, in order to remove any catalyst traces. In the case of alkylene oxide addition reactions catalysed with amines, such aftertreatment steps are generally not required. The optional removal of the catalyst from the crude product can be effected in various ways: For example, the basic catalyst can be neutralized with dilute mineral acids such as sulfuric acid or phosphoric acid. The salts formed in the course of neutralization are removed, for example by filtration. Exceptions are the polyether polyol preparation processes described in EP-A 2028211, WO-A 2009/152954, WO-A 2011/039145 and WO-A 2009/106244, which include workup processes without salt removal steps. Alternatively, the neutralization can be effected with hydroxycarboxylic acids (for example lactic acid, as described in WO-A 98/20061 and US-A 2004/167316). Equally suitable for neutralization

- 13 -

are carboxylic acids, for example formic acid, as described in US 4,521,548. The metal carboxylates formed by the neutralization with carboxylic acids (for example hydroxycarboxylic acids or formic acid) are soluble in the polyether polyol to give a clear solution, and so the removal of the salts can be dispensed with here, too. It is likewise 5 possible to remove the catalyst by using acidic cation exchangers, as described, for example, in DE-A 100 24 313. In addition, the catalysts can be removed by means of adsorbents, for example sheet silicates (bentonite, attapulgite), diatomaceous earth, or else with the aid of synthetic magnesium silicates (such as AMBOSOL® or BriteSorb®). Such 10 purification processes are described in RO 118433, US 4,507,475, EP-A 0693513 and EP-A 1751213. Phase separation processes, which may be promoted by hydrophobic solvents, are likewise possible in principle. The water solubility of the polyether polyol containing 15 oxyethylene units prepared on the basis of the starter compounds solid at room temperature can, however, be too high for the effective performance of phase separation processes. Phase separation processes are described, for example, in WO-A 01/14456, JP-A 6-157743, WO-A 96/20972 and US-A 3,823,145.

It has been found to be advantageous quite generally to always handle polyols under inert 20 gas atmosphere. This is especially true of alkaline polyether polyols as obtained, for example, under alkali metal hydroxide catalysis prior to removal of the catalyst, or of products obtained under amine catalysis. For salt-free, worked-up and stabilized finished 25 products too, or polyether polyols prepared by means of double metal cyanide catalysis (DMC catalysis), handling and storage with exclusion of oxygen is recommended. Inert gases suitable for this purpose are, for example, noble gases, nitrogen or carbon dioxide; noble gases or nitrogen are particularly suitable. The prevention of ingress of oxygen very substantially prevents product discoloration; this is especially true at elevated temperatures, which are generally utilized in order to facilitate the handling of the polyether polyols through lowering of the product viscosity. Furthermore, under an inert gas atmosphere, a much lower level of peroxide groups also arises, these contributing to cleavage of the 30 polyether chains to form further low molecular weight oxidative degradation products, for example acetaldehyde, methanol, formic acid, formic esters, acetone and formaldehyde. Thus, the content of volatile organic compounds in the polyether polyol can be lowered, and odour nuisance, damage to health and inferior quality can be avoided. It is optionally possible to add ageing stabilizers, for example antioxidants, to the polyether polyol

- 14 -

prepared by the process according to the invention. The process according to the invention can be used to prepare polyether polyols which at 20°C are, in particular, visually clear and/or homogeneous.

The polyether polyols prepared by the process according to the invention can be used as starting components for the production of solid or foamed polyurethane materials and of polyurethane elastomers. The polyurethane materials and elastomers may also contain isocyanurate, allophanate and biuret structural units. It is likewise possible to prepare what are called isocyanate prepolymers, the preparation of which involves using at least one (poly)isocyanate and at least one polyether polyol obtainable by the process according to the invention, the molar ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups being greater than 1, such that the resulting prepolymers contain isocyanate groups. The isocyanate groups in the prepolymers can be reacted in one or more steps with compounds containing Zerevitinov-active hydrogen atoms for production of the actual end products, for example solid or foamed polyurethane materials or polyurethane elastomers. Conversely, it is also possible to react (poly)isocyanates and at least one polyether polyol obtainable by the process according to the invention in such a way that the molar ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups is less than 1, and hence the resulting prepolymers contain hydroxyl groups. The hydroxyl groups in the prepolymers can be reacted in one or more steps with isocyanate-containing compounds for production of the actual end products, for example solid or foamed polyurethane materials or polyurethane elastomers.

For production of solid or foamed polyurethane materials and of polyurethane elastomers, the polyether polyols obtainable by the process according to the invention are optionally mixed with further isocyanate-reactive components and reacted with organic polyisocyanates, optionally in the presence of blowing agents, catalysts and/or other additives, for example cell stabilizers.

- 15 -

Examples

Raw materials used:

5 **IRGANOX® 1076:**

Octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Ciba Specialty Chemicals (now BASF))

Test and determination methods:

10 **OH number and viscosity**

The OH numbers were determined by the method of DIN 53240. The viscosities were found by means of a rotary viscometer (Physica MCR 51, manufacturer: Anton Paar) by the method of DIN 53019 (CC27 spindle type, shear rate range 16-128 s⁻¹).

15 **Example 1**

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.3 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.391 g of aqueous KOH solution containing 44.87% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 120°C and 208.0 g of propylene oxide (3.581 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 5.88 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 1.0 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 933.4 g of ethylene oxide were metered into the headspace of the autoclave over a period totalling 9.95 h, commencing at 120°C. Once 360 g of ethylene oxide had been metered in, the reaction temperature in the course of further metered addition of ethylene oxide was raised to 150°C, which was attained after a further 370 g of the amount of ethylene oxide had been metered in. The remaining ethylene oxide was metered in at 150°C. After a post-reaction period of duration 0.87 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30

- 16 -

min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 17.395 g of a 12.15% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5431 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet 5 vacuum) for 1 h and then at 110°C and 1 mbar over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 102 mg KOH/g and a viscosity of 711 mPas (at 25°C) was obtained.

Example 2

10 A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.6 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.303 g of aqueous KOH solution containing 44.87% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a 15 period of 3 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 208.5 g of propylene oxide (3.590 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 4.05 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a 20 post-reaction period of duration 0.32 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 936.3 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 8.58 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 0.80 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 17.129 g of a 12.15% by weight 25 aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5427 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 100 mg KOH/g 30 and a viscosity of 707 mPas (at 25°C) was obtained.

Example 3

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 151.5 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.297 g of aqueous

- 17 -

KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.2 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure 5 of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 337.4 g of propylene oxide (5.809 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 1.75 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 0.88 h. The reactor pressure was then 10 adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 757.1 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 3.32 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 0.87 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 18.381 g of a 11.74% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was 15 stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5446 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 160 mg KOH/g and a viscosity of 694 mPas (at 25°C) was obtained.

20

Example 4

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 176.5 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.179 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were 25 then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 2.87 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 196.2 g of propylene oxide (3.378 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer 30 speed of 800 rpm over a period of 1.1 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 0.82 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 880.7 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 4.35 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration

- 18 -

0.35 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 17.971 g of a 11.74% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass 5 flask, and 0.5537 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 191 mg KOH/g and a viscosity of 744 mPas (at 25°C) was obtained.

10 **Example 5**

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 133.5 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.060 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced 15 pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 201.7 g of propylene oxide (3.473 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 1.47 h; the metered addition was commenced at an 20 absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 1.1 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 905.2 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 4.53 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 0.92 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 25 mbar) over a period of 1.45 h. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 19.8417 g of a 11.74% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5410 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a 30 period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 143 mg KOH/g and a viscosity of 692 mPas (at 25°C) was obtained.

- 19 -

Example 6, comparative

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.27 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.667 g of aqueous KOH solution containing 44.87% by weight of KOH. The contents of the autoclave were 5 then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 207.3 g of propylene oxide (3.569 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer 10 speed of 800 rpm over a period of 1.62 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 0.38 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 928.3 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 8.58 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 15 0.28 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 18.280 g of a 12.15% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5388 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was 20 dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), an initially clear product with an OH number of 102 mg KOH/g was obtained. The material solidified in the course of cooling to room temperature. At 40°C, a viscosity of 316 mPas was found.

25 **Example 7, comparative**

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.4 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 2.793 g of aqueous KOH solution containing 44.87% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced 30 pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 208.1 g of propylene oxide (3.583 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 1.75 h; the metered addition was commenced at an

- 20 -

absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 1.05 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 934.4 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 8.55 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 5 0.50 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 9.8637 g of a 12.15% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5331 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was 10 dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), an initially clear product with an OH number of 102 mg KOH/g was obtained. The material became turbid after a few days of storage at room temperature. At 25 °C, a viscosity of 723 mPas was found.

15

Example 8, comparative

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 162.4 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 10.798 g of aqueous KOH solution containing 44.87% by weight of KOH. The contents of the autoclave were 20 then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 869.1 g of propylene oxide (14.964 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer 25 speed of 800 rpm over a period of 3.32 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. After a post-reaction period of duration 2.63 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 100 ml of distilled water and 33.209 g of a 12.22% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 1.7081 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 30 208 mg KOH/g and a viscosity of 1225 mPas (at 25°C) was obtained.

Example 9, comparative

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.6 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.320 g of aqueous 5 KOH solution containing 44.87% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 207.2 g of propylene 10 oxide (3.567 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 1.8 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 0.47 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 936.3 g of ethylene oxide were metered into the 15 headspace of the autoclave over a period totalling 10.2 h, commencing at 150 °C. Once 360 g of ethylene oxide had been metered in, the reaction temperature in the course of further metered addition of ethylene oxide was lowered to 120°C, which was attained after a further 370 g of the amount of ethylene oxide had been metered in. The remaining 20 ethylene oxide was metered in at 120 °C. After a post-reaction period of duration 0.85 h, the product was devolatilized by heating at 120 °C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 17.172 g of a 12.15% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5436 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 25 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), an initially clear product with an OH number of 98.1 mg KOH/g was obtained. The material became turbid after a few days of storage at room temperature. At 40°C, a viscosity of 347 mPas was found.

30 Example 10, comparative

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.5 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.324 g of aqueous KOH solution containing 44.87% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced

- 22 -

pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 208.9 g of propylene oxide (3.597 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 1.52 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 0.81 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 935.9 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 11.7 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 0.30 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 17.184 g of a 12.15% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.548 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), an initially clear product with an OH number of 99.6 mg KOH/g was obtained. The material solidified in the course of cooling to room temperature. At 40°C, a viscosity of 335 mPas was found.

20 **Example 11, comparative**

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.1 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.195 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 1135.1 g of propylene oxide (19.544 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 5.0 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. After a post-reaction period of duration 3.6 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 100 ml of distilled water and 17.50 g of a 12.15% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5441

- 23 -

g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 8 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 101 mg KOH/g and a viscosity of 652 mPas (at 25°C) was obtained.

5

Example 12, comparative

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.1 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.085 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were 10 then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 1135.1 g of propylene oxide (19.544 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer 15 speed of 800 rpm over a period of 6.8 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. After a post-reaction period of duration 2.0 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 100 ml of distilled water and 17.049 g of a 12.15% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C 20 over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5381 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 8 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 101 mg KOH/g and a viscosity of 265 mPas (at 40 °C) was obtained.

25

Example 13, comparative

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 65.7 g of glycerol and 5.134 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 30 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 206.1 g of propylene oxide (3.549 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 2.08 h; the metered addition was

- 24 -

commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 0.50 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 928.3 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 9.6 h at 150 °C. After a post-reaction period of 5 duration 1.20 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 18.148 g of a 12.15% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5467 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product 10 was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), a clear product with an OH number of 100.3 mg KOH/g and a viscosity of 383 mPas (at 25°C) was obtained.

15 **Example 14, comparative**

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 79.9 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.174 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced 20 pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 2.67 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 352.9 g of propylene oxide (6.076 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 5.68 h; the metered addition was commenced at an 25 absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 1.08 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 791.8 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 8.70 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 1.20 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 30 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 17.971 g of a 11.74% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5390 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a

- 25 -

period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), an initially clear product with an OH number of 89.6 mg KOH/g and a viscosity of 699 mPas (at 25°C) was obtained. The material rapidly became turbid in the course of cooling to room temperature.

5 **Example 15, comparative**

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 69.2 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.502 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.05 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 461.5 g of propylene oxide (7.946 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 6.38 h; the metered addition was commenced at an absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 1.65 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 690.4 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 8.55 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 2.88 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 20.003 g of a 11.74% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.5580 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) for 1 h and then at 1 mbar and 110°C over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), an initially clear product with an OH number of 74.4 mg KOH/g and a viscosity of 783 mPas (at 25°C) was obtained. The material rapidly became turbid in the course of cooling to room temperature.

Example 16, comparative

30 A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 97.6 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 5.082 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a

- 26 -

period of 3.0 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 156.6 g of propylene oxide (2.696 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 1.20 h; the metered addition was commenced at an 5 absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 2.20 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 975.4 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 8.57 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 10 0.80 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10 mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 19.8122 g of a 11.74% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged 15 into a glass flask, and 0.5439 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) at 80°C to 110°C for 1 h and then at 110°C and 1 mbar over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), an initially clear product with an OH number of 104.3 mg KOH/g and a viscosity of 335 mPas (at 40 °C) was obtained. The material solidified in the course of cooling to room 20 temperature.

20 **Example 17, comparative**

A 2 l laboratory autoclave under a nitrogen atmosphere was charged with 93.4 g of an aqueous sorbitol solution containing 70% by weight of sorbitol, and 12.285 g of aqueous KOH solution containing 46.59% by weight of KOH. The contents of the autoclave were then dewatered at 115°C while stirring (cross-beam stirrer, 200 rpm) and with reduced 25 pressure applied, with simultaneous introduction of 50 ml of nitrogen per minute over a period of 3.17 h. In the course of this, towards the end of the dewatering period, a pressure of 100-120 mbar was established. The mixture was heated to 150 °C and 908.2 g of propylene oxide (15.637 mol) were metered into the headspace of the autoclave at a stirrer speed of 800 rpm over a period of 6.75 h; the metered addition was commenced at an 30 absolute pressure of 0.05 bar. The end of metered addition of propylene oxide was followed by a post-reaction period of duration 0.92 h. The reactor pressure was then adjusted by means of nitrogen to 2.55 bar and a total of 227.0 g of ethylene oxide were metered in over a period totalling 2.27 h at 150 °C. After a post-reaction period of duration 2.73 h, the product was devolatilized by heating at 150°C under reduced pressure (10

- 27 -

mbar) over a period of 30 min. After cooling to 80°C, 120 ml of distilled water and 42.621 g of a 11.74% by weight aqueous sulphuric acid solution were added, and the mixture was stirred at 80°C over a period of 30 min. The mixture formed was discharged into a glass flask, and 0.6066 g of IRGANOX® 1076 was added. Thereafter, the product was 5 dewatered at 18 mbar (water-jet vacuum) at 80°C for 1 h and then at 110°C and 8 mbar over a period of 3 h. After filtration through a depth filter (T 750, from Seitz), an initially clear product with an OH number of 101 mg KOH/g was obtained. The material rapidly became turbid in the course of cooling to room temperature.

10 The test results are collated in Table 1.

Table 1:

Example	$x_m(PO)$ [mol]	$x(OH)$ [mol]	$t_m(PO)$ [h]	calc. OHZ [mg KOH/g]	$\frac{x_m(PO)}{x(OH) * t_m(PO) * OHZ}$ in [g/(h * mg KOH)]	Appearance	Comments
1	3.58	2.15	5.88	100	0.0028	clear	
2	3.59	2.16	4.05	100	0.0041	clear	
3	5.81	3.49	1.75	160	0.0058	clear	
4	3.38	4.07	1.10	190	0.0040	clear	
5	3.47	3.08	1.47	144	0.0053	clear	
6 (comparative)	3.57	2.15	1.62	100	0.0102	solid	
7 (comparative)	3.58	2.15	1.75	100	0.0095	turbid	
8 (comparative)	14.96	3.74	3.32	213	0.0057	clear	no ethylene oxide used
9 (comparative)	3.57	2.16	1.80	100	0.0092	turbid	
10 (comparative)	3.60	2.15	1.52	99.9	0.0110	solid	
11 (comparative)	19.54	2.15	5.00	100	0.0182	clear	no ethylene oxide used
12 (comparative)	19.54	2.15	6.80	100	0.0134	clear	no ethylene oxide used
13 (comparative)	3.55	2.14	2.08	100	0.0080	clear	starter liquid at room temperature used

- 29 -

14 (comparative)	6.08	1.84	5.68	86.0	0.00068	turbid
15 (comparative)	7.94	1.59	6.38	74.5	0.0105	turbid
16 (comparative)	2.70	2.25	1.20	105	0.0095	solid
17 (comparative)	15.64	2.15	6.75	101	0.0107	turbid

Claims

1. Process for preparing polyether polyols based on starter compounds having Zerevitinov-active hydrogen atoms, having n E_n blocks each comprising at least 5 75% by weight of oxyethylene units, and m P_m blocks each comprising at least 60% by weight of oxypropylene units, where n and m are each natural numbers from 1 to 10, wherein at least one starter compound having at least one Zerevitinov-active hydrogen atom is being reacted in the process with ethylene oxide and propylene oxide with addition of a catalyst, and the at least one starter compound having a 10 melting point of $\geq 40^\circ\text{C}$,

characterized in that

the reaction with propylene oxide is effected during the metered addition of the P_m block(s) under the conditions of the following inequation:

$$\frac{x_m(PO)}{x(OH) * t_m(PO) * OHZ} < 0.0060$$

15 in [g/(h*{mg KOH})](1)

where

$x_m(PO)$ is defined as the molar amount of propylene oxide metered in for the P_m block in mol,

20 $x(OH)$ is defined as the molar amount of hydroxyl groups in the polyether polyol in mol,

$t_m(PO)$ is defined as the metering time for the propylene oxide of the P_m block in hours,

25 OHZ is defined as the calculated OH number of the polyether polyol in mg KOH/g, and

m is as defined above,

and where the total content of oxyethylene units in the polyether polyol, based on the total mass of the alkylene oxides metered in, is from 5 to 90% by weight.

30

2. Process according to Claim 1, characterized in that the P_m block comprises or the P_m blocks comprise at least 75% by weight of oxypropylene units, based on the total mass of the alkylene oxides metered in for this block or these blocks.

3. Process according to either of the preceding claims, characterized in that the polyether polyols contain up to 85% by weight of oxyethylene units, based on the total mass of the alkylene oxides metered in.
5
4. Process according to any of the preceding claims, characterized in that at least one E_n block contains at least 90% by weight of oxyethylene units.
5. Process according to any of the preceding claims, characterized in that one E_n block
10 is an end block.
6. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the calculated OH number of the polyether polyols is from 50 mg KOH/g to 400 mg KOH/g.
15
7. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the polyether polyols, aside from the structural units originating from the starter, consist exclusively of the E_n and P_m blocks.
8. Process according to any of the preceding claims, characterized in that at least one
20 further starter compound having a melting point < 40°C is used in a proportion of up to 30% by weight based on the total mass of all starter compounds.
9. Process according to any of the preceding claims, characterized in that no solvent is
25 used in the reaction of the starter compound with ethylene oxide and propylene oxide and any further alkylene oxide compounds.
10. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the catalyst
30 is a basic catalyst.
11. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the catalyst is used in a concentration, based on the amount of end product, of 0.004 to 1.0% by weight, especially of 0.05 to 1.0% by weight.

12. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the catalyst used is potassium hydroxide.
- 5 13. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the reaction of the at least one starter compound with ethylene oxide and propylene oxide is effected at temperature of 70 to 170°C, especially of 100 to 160°C.
- 10 14. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the starter compound used is pentaerythritol, sucrose, trimethylolpropane and/or sorbitol.
15. Polyether polyols preparable by a process according to any of Claims 1 to 14, wherein the polyether polyols at 20°C are, in particular, visually clear and/or homogeneous.

Process for preparing polyether polyols**A b s t r a c t**

The present invention relates to a process for solvent-free preparation of polyether polyols with blockwise polyether chain structure, based on starter compounds solid at room temperature.