

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
1. Dezember 2016 (01.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/188838 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 65/26 (2006.01) *C08G 18/50* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/061216
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2016 (19.05.2016)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
15169222.5 26. Mai 2015 (26.05.2015) EP
- (71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).
- (72) Erfinder: **HOFMANN, Jörg**; Paul-Schütz-Straße 35,
47800 Krefeld (DE). **RAUWALD, Urs**; Hildener Str. 13,
40597 Düsseldorf (DE). **KLESCZEWSKI, Bert**; Vor
Selkoren 16, 51069 Köln (DE). **NEFZGER, Hartmut**; Zu
den Fußfällen 24, 50259 Pulheim (DE).
- (74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim am Rhein (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

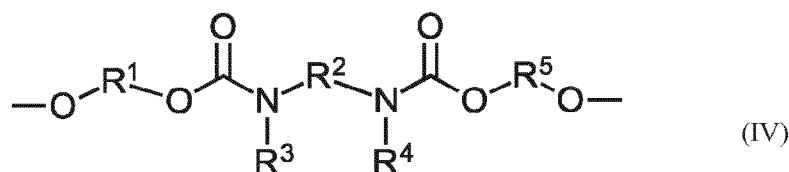
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: USE OF ALCOHOLS CONTAINING AT LEAST TWO URETHANE GROUPS FOR PREPARATION OF
POLYETHER POLYOLS

(54) Bezeichnung : EINSATZ VON ALKOHOLEN, DIE MINDESTENS ZWEI URETHANGRUPPEN ENTHALTEN, ZUR
HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN



(57) Abstract: The present invention relates to a process for preparing polyether polyols by adding alkylene oxides onto H-functional starter compounds, characterized in that at least one alcohol containing at least two urethane groups is used as H-functional starter compound. The invention further provides the polyether polyols containing a structural unit of the formula (IV) where R¹ is linear or branched C₂ to C₂₄-alkylene which may optionally be interrupted by heteroatoms such as O, S or N and may be substituted, preferably CH₂-CH₂ or CH₂-CH(CH₃), R² is linear or branched C₂ to C₂₄-alkylene, C₃ to C₂₄-cycloalkylene, C₄ to C₂₄-arylene, C₅ to C₂₄-aralkylene, C₂ to C₂₄-alkenylene, C₂ to C₂₄-alkynylene, each of which may optionally be interrupted by heteroatoms such as O, S or N and/or may each be substituted by alkyl, aryl and/or hydroxyl, preferably C₂ to CM alkylene, R³ is H, linear or branched C₁ to C₂₄-alkyl, C₃ to C₂₄-cycloalkyl, C₄ to C₂₄-aryl, C₅ to C₂₄-aralkyl, C₂ to C₂₄-alkenyl, C₂ to C₂₄-alkynyl, each of which may optionally be interrupted by heteroatoms such as O, S or N and/or each of which may be substituted by alkyl, aryl and/or hydroxyl, preferably H, R⁴ is H, linear or branched O to C₂₄-alkyl, C₃ to C₂₄-cycloalkyl, C₄ to C₂₄-aryl, C₅ to C₂₄-aralkyl, C₂ to C₂₄-alkenyl, C₂ to C₂₄-alkynyl, each of which may be interrupted by heteroatoms such as O, S or N and/or each of which may be substituted by alkyl, aryl and/or hydroxyl, preferably H, IV is linear or branched C₂ to C₂₄-alkylene which may optionally be interrupted by heteroatoms such as O, S or N and may be substituted, preferably CH₂-CH₂ or CH₂-CH(CH₃), and where R¹ to R⁵ may be identical or different from one another, and the polyether polyols obtainable by the process according to the invention.

(57) Zusammenfassung:

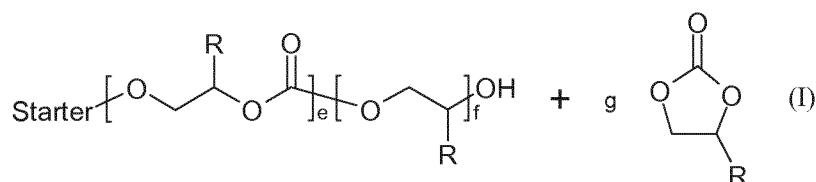
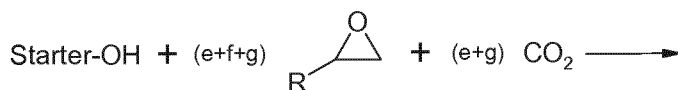
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird. Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Polyetherpolyole enthaltend eine Struktureinheit der Formel (IV), wobei R^1 bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, das gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein kann und substituiert sein kann, bevorzugt CH_2-CH_2 oder $CH_2-CH(CH_3)$, R^2 bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, C_3 bis C_{24} - Cycloalkylen, C_4 bis C_{24} - Arylen, C_5 bis C_{24} - Aralkylen, C_2 bis C_{24} - Alkenylen, C_2 bis C_{24} - Alkinylen, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt C_2 bis CM Alkylen, R^3 bedeutet H, lineares oder verzweigtes C_1 bis C_{24} - Alkyl, C_3 bis C_{24} - Cycloalkyl, C_4 bis C_{24} - Aryl, C_5 bis C_{24} - Aralkyl, C_2 bis C_{24} - Alkenyl, C_2 bis C_{24} - Alkinyl, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt H, R^4 bedeutet H, lineares oder verzweigtes O bis C_{24} - Alkyl, C_3 bis C_{24} - Cycloalkyl, C_4 bis C_{24} - Aryl, C_5 bis C_{24} - Aralkyl, C_2 bis C_{24} - Alkenyl, C_2 bis C_{24} - Alkinyl, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt H, IV bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, das gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein kann und substituiert sein kann, bevorzugt CH_2-CH_2 oder $CH_2-CH(CH_3)$, und wobei R^1 bis R^5 identisch oder voneinander verschieden sein können, sowie die Polyetherpolyole erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Einsatz von Alkoholen, die mindestens zwei Urethangruppen enthalten, zur Herstellung von Polyetherpolyolen

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird. Weitere Gegenstände der Erfindung sind Polyetherpolyole enthaltend mindestens zwei Urethangruppen, die Polyetherpolyole erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyetherpolyole zur Herstellung eines Polyurethanpolymers sowie die resultierenden Polyurethanpolymere.
- Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Umsetzung von Alkylenoxiden (Epoxiden) und Kohlendioxid in Anwesenheit von H-funktionellen Startersubstanzen („Starter“) wird seit mehr als 40 Jahren intensiv untersucht (z. B. Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Diese Reaktion ist in Schema (I) schematisch dargestellt, wobei R für einen organischen Rest wie Alkyl, Alkylaryl oder Aryl steht, der jeweils auch Heteroatome wie beispielsweise O, S, Si usw. enthalten kann, und wobei e, f, g und h für eine ganzzahlige Zahl stehen, und wobei das hier im Schema (I) gezeigte Produkt für das Polyethercarbonatpolyol lediglich so verstanden werden soll, dass sich Blöcke mit der gezeigten Struktur im erhaltenen Polyethercarbonatpolyol prinzipiell wiederfinden können, die Reihenfolge, Anzahl und Länge der Blöcke sowie die OH-Funktionalität des Starters aber variieren kann und nicht auf das in Schema (I) gezeigte Polyethercarbonatpolyol beschränkt ist. Diese Reaktion (siehe Schema (I)) ist ökologisch sehr vorteilhaft, da diese Reaktion die Umsetzung eines Treibhausgases wie CO₂ zu einem Polymer darstellt. Als weiteres Produkt, eigentlich Nebenprodukt, entsteht das in Schema (I) gezeigte cyclische Carbonat (beispielsweise für R = CH₃ Propylencarbonat, im folgenden auch als cPC bezeichnet, oder für R = H Ethylencarbonat, im folgenden auch als cEC bezeichnet).



US 3,829,505 bzw. DE 1 595 759 beschreiben die Möglichkeit, OH-funktionelle Starterverbindungen im Überschuss mit aromatischen Polyisocyanaten umzusetzen, um auf diese Weise zu OH-Gruppen enthaltenden Polyurethanpolyolen mit mindestens 2 Urethangruppen zu gelangen, die als Starteroligomere für die DMC-Katalyse verwendet werden können.

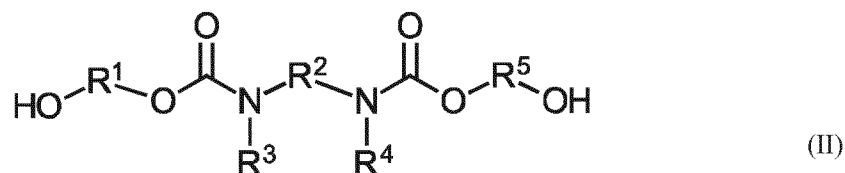
US 3,654,224 beschreibt die Möglichkeit, Amide, insbesondere aromatische Amide wie z.B. Benzamid, als Starterverbindung für die DMC-Katalyse einzusetzen.

Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe bestand deshalb darin, das als Nebenprodukt anfallende cyclische Carbonat für die Herstellung von Polyetherpolyolen zu verwerten. Vorzugsweise sollen die so erhältlichen Polyetherpolyole für die Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von Polyurethan-Weichschaumstoffen geeignet sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird.

Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol gemäß Formel (II) als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird,



30 wobei

R¹ bedeutet lineares oder verzweigtes C₂ bis C₂₄ - Alkylen, das gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein kann und substituiert sein kann, bevorzugt CH₂-CH₂ oder CH₂-CH(CH₃),

- R² bedeutet lineares oder verzweigtes C₂ bis C₂₄ - Alkylen, C₃ bis C₂₄ - Cycloalkylen, C₄ bis C₂₄ - Arylen, C₅ bis C₂₄ - Aralkylen, C₂ bis C₂₄ - Alkenylen, C₂ bis C₂₄ - Alkinylen, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt C₂ bis C₂₄ - Alkylen,
- R³ bedeutet H, lineares oder verzweigtes C₁ bis C₂₄ - Alkyl, C₃ bis C₂₄ - Cycloalkyl, C₄ bis C₂₄ - Aryl, C₅ bis C₂₄ - Aralkyl, C₂ bis C₂₄ - Alkenyl, C₂ bis C₂₄ - Alkinyl, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt H,
- R⁴ bedeutet H, lineares oder verzweigtes C₁ bis C₂₄ - Alkyl, C₃ bis C₂₄ - Cycloalkyl, C₄ bis C₂₄ - Aryl, C₅ bis C₂₄ - Aralkyl, C₂ bis C₂₄ - Alkenyl, C₂ bis C₂₄ - Alkinyl, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt H,
- R⁵ bedeutet lineares oder verzweigtes C₂ bis C₂₄ - Alkylen, das gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein kann und substituiert sein kann, bevorzugt CH₂-CH₂ oder CH₂-CH(CH₃),
- und wobei R¹ bis R⁵ identisch oder voneinander verschieden sein können.

Die Verwendung des Worts *ein* im Zusammenhang mit zählbaren Größen ist hierbei und im Folgenden nur dann als Zahlwort zu verstehen, wenn dies aus dem Zusammenhang hervorgeht (bspw. durch die Formulierung „genau ein“). Ansonsten umfassen Ausdrücke wie „ein Alkylenoxid“, „ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält“ etc. immer auch solche Ausführungsformen, in denen zwei oder mehr Alkylenoxide, zwei oder mehr Alkohole, die mindestens zwei Urethangruppen enthalten etc. eingesetzt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung im Detail erläutert. Verschiedene Ausführungsformen sind dabei beliebig miteinander kombinierbar, solange sich für den Fachmann aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Die Alkohole, die mindestens zwei Urethangruppen enthalten, sind erhältlich durch Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit Verbindungen, die mindestens zwei Aminogruppen enthalten. Bevorzugt sind die Alkohole, die zwei Urethangruppen enthalten, erhältlich durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit Verbindungen, die zwei Aminogruppen enthalten.

Die besonders bevorzugten Alkohole der Formel (II) sind erhältlich durch Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit Diaminen gemäß Formel (III),



5 wobei R^2 , R^3 und R^4 die oben genannte Bedeutung haben, wobei R^3 und R^4 identisch oder voneinander verschieden sein können.

Als cyclischen Carbonate werden bevorzugt Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat eingesetzt.

10 Höchst bevorzugt sind die Alkohole der Formel (II) erhältlich durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit Diaminen gemäß Formel (III).

15 Besonders bevorzugt sind die Alkohole der Formel (II) erhältlich durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiamin, Diaminopropan, Diaminopentan, Diaminohexan, Diaminooctan, Diaminodecan, Diaminododecan, Diaminooctadecan, Diaminoeicosan, Isophorondiamin, Toluyldiamin, und Methylendianilin..

20 Die Umsetzung der cyclischen Carbonate mit den Verbindungen, die mindestens zwei Aminogruppen enthalten, erfolgt bevorzugt bei 40 bis 80 °C, besonders bevorzugt bei 55 bis 65 °C. Die Reaktionszeit liegt bevorzugt bei 5 bis 40 h, besonders bevorzugt bei 10 bis 30 h.

25 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird das cyclische Carbonat im Überschuss eingesetzt. Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis von cyclischem Carbonat zu den Aminogruppen der Verbindungen, die mindestens zwei Aminogruppen enthalten, 1,05 bis 3, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2, ganz besonders bevorzugt von 1,2 bis 1,6. Das überschüssige cyclische Carbonat kann entweder direkt nach der Synthese des Alkohols, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, durch z.B. Dünnschichtverdampfung entfernt werden, oder kann im Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, verbleiben und bei der Polyetherpolyolherstellung mit eingesetzt werden. Im zweiten genannten Fall wird das überschüssige cyclische Carbonat nach der Polyetherpolyolherstellung aus dem Produkt entfernt.

35 Neben den Alkoholen, die mindestens zwei Urethangruppen enthalten, können im erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich auch H-funktionelle Starterverbindungen ohne Urethangruppen eingesetzt werden, die nachfolgend beschrieben werden. Als geeignete H-

funktionelle Startersubstanz („Starter“) können Verbindungen mit für die Alkoxylierung aktiven H-Atomen eingesetzt werden, die eine Molmasse von 18 bis 4500 g/mol, bevorzugt von 62 bis 500 g/mol und besonders bevorzugt von 62 bis 182 g/mol aufweisen. Die Fähigkeit zur Verwendung eines Starters mit einer niedrigen Molmasse ist ein deutlicher Vorteil gegenüber der Verwendung von oligomeren Startern, die mittels einer vorherigen Oxyalkylierung hergestellt sind. Insbesondere wird eine Wirtschaftlichkeit erreicht, die durch das Weglassen eines getrennten Oxyalkylierungsverfahrens ermöglicht wird.

Für die Alkoxylierung aktive Gruppen mit aktiven H-Atomen sind beispielsweise -OH, -NH₂ (primäre Amine), -NH- (sekundäre Amine), -SH und -CO₂H, bevorzugt sind -OH und -NH₂,

besonders bevorzugt ist -OH. Als H-funktionelle Startersubstanz wird beispielsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen, mehrwertigen Aminen, mehrwertigen Thiolen, Aminoalkohole, Thioalkohole, Hydroxyester, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyesteretherpolyole, Polyethercarbonatpolyole, Polycarbonatpolyole, Polycarbonate, Polyethylenimine, Polyetheramine, Polytetrahydrofurane (z. B. PolyTHF® der BASF), Polytetrahydrofuranamine, Polyetherthiole, Polyacrylatpolyole, Ricinusöl, das Mono- oder Diglycerid von Ricinolsäure, Monoglyceride von Fettsäuren, chemisch modifizierte Mono-, Di- und/oder Triglyceride von Fettsäuren, und C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül enthalten, eingesetzt. Beispielfhaft handelt es sich bei den C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül enthalten, um Handelsprodukte wie Lupranol Balance® (Fa. BASF AG), Merginol®-Typen (Fa. Hobum Oleochemicals GmbH), Sovermol®-Typen (Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) und Soyol®TM-Typen (Fa. USSC Co.).

Als monofunktionelle Startersubstanzen können Alkohole, Amine, Thiole und Carbonsäuren eingesetzt werden. Als monofunktionelle Alkohole können Verwendung finden: Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert-Butanol, 3-Buten-1-ol, 3-Butin-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, Propagylalkohol, 2-Methyl-2-propanol, 1-tert-Butoxy-2-propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 3-Octanol, 4-Octanol, Phenol, 2-Hydroxybiphenyl, 3-Hydroxybiphenyl, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin. Als monofunktionelle Amine kommen in Frage: Butylamin, tert-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Anilin, Aziridin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin. Als monofunktionelle Thiole können verwendet werden: Ethanthiol, 1-Propanthiol, 2-Propanthiol, 1-Butanthiol, 3-Methyl-1-butanthiol, 2-Buten-1-thiol, Thiophenol. Als monofunktionelle Carbonsäuren seien genannt: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Fettsäuren wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Benzoesäure, Acrylsäure.

- Als H-funktionelle Startersubstanzen geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielsweise zweiwertige Alkohole (wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol, 1,4-Butindiol, Neopentylglykol, 1,5-Pentandiol, Methylpentandiole (wie beispielweise 3-Methyl-1,5-pentandiol), 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane (wie beispielweise 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan), Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole); dreiwertige Alkohole (wie beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Trishydroxyethylisocyanurat, Rizinusöl); vierwertige Alkohole (wie beispielsweise Pentaerythrit); Polyalkohole (wie beispielsweise Sorbit, Hexit, Saccharose, Stärke, Stärkehydrolysate, Cellulose, Cellulosehydrolysate, hydroxyfunktionalisierte Fette und Öle, insbesondere Rizinusöl), sowie alle Modifizierungsprodukte dieser zuvorgenannten Alkohole mit unterschiedlichen Mengen an ϵ -Caprolacton.
- Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyetherpolyole ausgewählt sein, die ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 18 bis 4500 g/mol und eine Funktionalität von 2 bis 3 aufweisen. Bevorzugt sind Polyetherpolyole, die aus sich wiederholenden Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten aufgebaut sind, bevorzugt mit einem Anteil von 35 bis 100% Propylenoxideinheiten, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 50 bis 100% Propylenoxideinheiten. Hierbei kann es sich um statistische Copolymere, Gradienten-Copolymere, alternierende oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid handeln. Insbesondere werden Polyetherpolyole, die nach dem hier beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, eingesetzt. Diese als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzten Polyetherpolyole werden hierzu in einem separaten Reaktionsschritt zuvor hergestellt.
- Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyesterpolyole ausgewählt sein. Als Polyesterpolyole werden mindestens difunktionelle Polyester eingesetzt. Bevorzugt bestehen Polyesterpolyole aus alternierenden Säure- und Alkoholeinheiten. Als Säurekomponenten werden z. B. Bernsteinsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Gemische aus den genannten Säuren und/oder Anhydriden eingesetzt. Als Alkoholkomponenten werden z. B. Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder Gemische aus den genannten Alkoholen verwendet. Werden als Alkoholkomponente zweiwertige oder mehrwertige Polyetherpolyole eingesetzt, so erhält

man Polyesteretherpolyole, die ebenfalls als Startersubstanzen zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole dienen können.

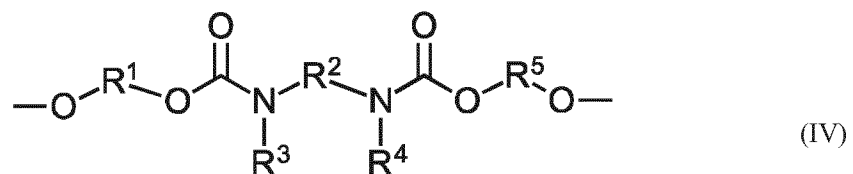
Des Weiteren können als H-funktionelle Startersubstanzen Polycarbonatdiol eingesetzt werden, die beispielsweise durch Umsetzung von Phosgen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder Diphenylcarbonat und difunktionellen Alkoholen oder Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen hergestellt werden. Beispiele zu Polycarbonaten finden sich z. B. in der EP-A 1359177.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können Polyethercarbonatpolyole als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzt werden.

Die H-funktionellen Startersubstanzen weisen im Allgemeinen eine Funktionalität (d.h. Anzahl an für die Polymerisation aktiven H-Atomen pro Molekül) von 1 bis 8, bevorzugt von 2 oder 3 auf. Die H-funktionellen Startersubstanzen werden entweder einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen eingesetzt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den H-funktionellen Startersubstanzen um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol und Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 150 bis 4500 g/mol und einer Funktionalität von 2 bis 3.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polyetherpolyole enthaltend eine Struktureinheit der Formel (IV),



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben genannte Bedeutung haben. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole genau eine einzige Struktureinheit der Formel (IV) pro Polyetherpolyol-Molekül.

Die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole weisen bevorzugt eine OH-Zahl von 3 bis 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt 10 bis 200 mg KOH/g auf.

Des Weiteren weisen die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole eine Funktionalität von 2,0 bis 4,0, bevorzugt von 2,05 bis 3,0 auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), als H-funktionelle
 5 Starterverbindung eingesetzt wird und die Anlagerung in Gegenwart mindestens eines Doppelmetallcyanid-Katalysators (auch als DMC-Katalysator bezeichnet) erfolgt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete DMC-Katalysatoren sind im Prinzip aus dem Stand der Technik bekannt (siehe z.B. US-A-3,404,109, US-A-3,829,505, US-A-3,941,849
 10 und US-A-5,158,922). DMC-Katalysatoren, die z. B. in US-A-5,470,813, EP-A-0 700 949, EP-A-0 743 093, EP-A-0 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 und WO 00/47649 beschrieben sind, besitzen eine sehr hohe Aktivität in der Polymerisation von Alkylenoxiden und ggf. der Co-Polymerisation von Alkylenoxiden mit geeigneten Co-Monomeren wie beispielsweise Lactonen, cyclischen Carbonsäureanhydriden, Lactiden, cyclischen
 15 Carbonaten oder Kohlendioxid und ermöglichen die Herstellung von polymeren Polyolen bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen (25 ppm oder weniger), so dass eine Abtrennung des Katalysators aus dem fertigen Produkt im Allgemeinen nicht mehr erforderlich ist. Ein typisches Beispiel sind die in EP-A-0 700 949 beschriebenen hochaktiven DMC-Katalysatoren, die neben einer Doppelmetallcyanid-Verbindung (z. B.
 20 Zinkhexacyanocobaltat(III)) und einem organischen Komplexliganden (z.B. tert.-Butanol) noch einen Polyether mit einem zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500 g/mol enthalten.

Es ist auch möglich, die in WO 2011/144523 offenbarten alkalischen DMC-Katalysatoren einzusetzen.

25 Zur Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindungen geeignete cyanidfreie Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (V),



wobei

30 M ausgewählt ist aus den Metallkationen Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} und, Cu^{2+} , bevorzugt ist M Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} oder Ni^{2+} ,

X steht für ein oder mehrere (d. h. verschiedene) Anionen, vorzugsweise ein Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide (d. h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat,
 35 Oxalat und Nitrat;

n ist 1, wenn X = Sulfat, Carbonat oder Oxalat ist und

n ist 2, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat oder Nitrat ist;

oder geeignete cyanidfreie Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (VI),



5 wobei

M ausgewählt ist aus den Metallkationen Fe^{3+} , Al^{3+} und Cr^{3+} ,

X steht für ein oder mehrere (d. h. verschiedene) Anionen, vorzugsweise ein Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide (d. h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Oxalat und Nitrat;

10

r ist 2, wenn X = Sulfat, Carbonat oder Oxalat ist und

r ist 1, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat oder Nitrat ist,

oder geeignete cyanidfreie Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (VII),

15



wobei

M ausgewählt ist aus den Metallkationen Mo^{4+} , V^{4+} und W^{4+}

X steht für ein oder mehrere (d. h. verschiedene) Anionen, vorzugsweise ein Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide (d. h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Oxalat und Nitrat;

20

s ist 2, wenn X = Sulfat, Carbonat oder Oxalat ist und

s ist 4, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat oder Nitrat ist,

oder geeignete cyanidfreie Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (VIII),

25



wobei

M ausgewählt ist aus den Metallkationen Mo^{6+} und W^{6+}

X steht für ein oder mehrere (d. h. verschiedene) Anionen, vorzugsweise ein Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide (d. h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Oxalat und Nitrat;

30

t ist 3, wenn X = Sulfat, Carbonat oder Oxalat ist und

t ist 6, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat oder Nitrat ist.

35

Beispiele geeigneter cyanidfreier Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkjodid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)bromid,

Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener Metallsalze eingesetzt werden. Zur Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindungen geeignete Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (IX)



wobei

M' ausgewählt ist aus einem oder mehreren Metallkationen der Gruppe bestehend aus Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V), bevorzugt ist M' ein oder mehrere Metallkationen der Gruppe bestehend aus Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II),

Y ausgewählt ist aus einem oder mehreren Metallkationen der Gruppe bestehend aus Alkalimetall (d.h. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) und Erdalkalimetall (d.h. Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

A ausgewählt ist aus einem oder mehreren Anionen der Gruppe bestehend aus Halogeniden (d.h. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat und

a, b und c sind ganzzahlige Zahlen, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, dass die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0.

Beispiele geeigneter Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die in den DMC-Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (X)



worin M wie in Formel (V) bis (VIII) und

M' wie in Formel (IX) definiert ist, und

x, x', y und z sind ganzzahlig und so gewählt, dass die Elektronenneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

$x = 3$, $x' = 1$, $y = 6$ und $z = 2$,

$M = Zn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$ oder $Ni(II)$ und

$M' = Co(III)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$ oder $Ir(III)$.

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US-A 5158922

(Spalte 8, Zeilen 29 - 66) zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

Die bei der Herstellung der DMC-Katalysatoren zugesetzten organischen Komplexliganden sind beispielsweise in US-A-5,158,922 (siehe insbesondere Spalte 6, Zeilen 9 bis 65),
5 US-A-3,404,109, US-A-3,829,505, US-A-3,941,849, EP-A-0 700 949, EP-A-0 761 708, JP-A-4145123, US-A-5470813, EP-A-0 743 093 und WO-A-97/40086) offenbart. Beispielsweise werden als organische Komplexliganden wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung Komplexe bilden können, eingesetzt. Bevorzugte
10 organische Komplexliganden sind Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Besonders bevorzugte organische Komplexliganden sind aliphatische Ether (wie Dimethoxyethan), wasserlösliche aliphatische Alkohole (wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol, tert-Butanol, 2-Methyl-3-buten-2-ol und 2-Methyl-3-butan-2-ol), Verbindungen, die sowohl aliphatische
15 oder cycloaliphatische Ethergruppen wie auch aliphatische Hydroxylgruppen enthalten (wie z. B. Ethylenglykol-mono-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-tert.-butylether, Tripropylenglykol-mono-methylether und 3-Methyl-3-oxetan-methanol). Höchst bevorzugte organische Komplexliganden sind ausgewählt aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe bestehend aus Dimethoxyethan, tert-Butanol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-
20 butin-2-ol, Ethylenglykol-mono-tert.-butylether und 3-Methyl-3-oxetan-methanol. Optional werden bei der Herstellung der DMC-Katalysatoren eine oder mehrere komplexbildende Komponente(n) aus den Verbindungsklassen der Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylsäure-co-maleinsäure),
25 Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose und Polyacetale, oder der Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren
30 oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen, α,β -ungesättigten Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen eingesetzt.

35 Bevorzugt werden bei der Herstellung der DMC-Katalysatoren im **ersten Schritt** die wässrigen Lösungen des Metallsalzes (z. B. Zinkchlorid), eingesetzt im stöchiometrischen Überschuss (mindestens 50 Mol-%) bezogen auf Metallcyanidsalz, (also mindestens ein

molaes Verhältnis von cyanidfreiem Metallsalz zu Metallcyanidsalz von 2,25 zu 1,00) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexliganden (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, so dass sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser, überschüssiges cyanidfreies Metallsalz, und den organischen Komplexliganden enthält. Der organische Komplexligand kann dabei in der wässrigen Lösung des cyanidfreien Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wässrigen Lösungen des cyanidfreien Metallsalzes und des Metallcyanidsalzes und den organischen Komplexliganden unter starkem Rühren zu vermischen. Optional wird die im ersten Schritt gebildete Suspension anschließend mit einer weiteren komplexbildenden Komponente behandelt. Die komplexbildende Komponente wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexliganden eingesetzt. Ein bevorzugtes Verfahren zur Durchführung des ersten Schrittes (d. h. der Herstellung der Suspension) erfolgt unter Einsatz einer Mischdüse, besonders bevorzugt unter Einsatz eines Strahldispersors wie in WO-A-01/39883 beschrieben.

Im **zweiten Schritt** erfolgt die Isolierung des Feststoffs (d. h. die Vorstufe des erfindungsgemäßen Katalysators) aus der Suspension durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante zur Herstellung des Katalysators wird der isolierte Feststoff anschließend in einem **dritten Verfahrensschritt** mit einer wässrigen Lösung des organischen Komplexliganden gewaschen (z. B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem Katalysator entfernt werden. Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexliganden in der wässrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung.

Optional wird im dritten Schritt der wässrigen Waschlösung weitere komplexbildende Komponente, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, zugefügt.

Außerdem ist es vorteilhaft, den isolierten Feststoff mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nicht wässrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und weiterer komplexbildender Komponente.

Der isolierte und gegebenenfalls gewaschene Feststoff wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 – 100 °C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Isolierung der DMC-Katalysatoren aus der Suspension durch
5 Filtration, Filterkuchenwäsche und Trocknung wird in WO-A-01/80994 beschrieben.

Die Konzentration an eingesetztem DMC-Katalysator beträgt 5,0 ppm bis 1000 ppm, bevorzugt 10 ppm bis 900 ppm und besonders bevorzugt 20 ppm bis 800 ppm, bezogen auf die Masse des herzustellenden Polyetherpolyols. Je nach Anforderungsprofil der
10 nachgeschalteten Anwendung kann der DMC-Katalysator im Produkt belassen oder (teilweise) abgetrennt werden. Die (teilweise) Abtrennung des DMC-Katalysators kann beispielsweise durch Behandlung mit Adsorbentien erfolgen. Verfahren zur Abtrennung von DMC-Katalysatoren sind beispielsweise beschrieben in US-A-4,987,271, DE-A-3132258, EP-A-0 406 440, US-A-5,391,722, US-A-5,099,075, US-A-4,721,818, US-A-4,877,906 und
15 EP-A-0 385 619.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Alkylenoxide haben 2 bis 24 Kohlenstoffatome. Bei den Alkylenoxiden mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen handelt es sich bevorzugt um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
20 Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 1-Heptenoxid, 1-Octenoxid, 1-Nonenoxid, 1-Decenoxid, 1-Undecenoxid, 1-Dodecenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Butadienmonoxid,
25 Isoprenmonoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloxid, Methylstyroloxid, Pinenoxid, ein- oder mehrfach Alkylenoxidierte Fette als Mono-, Di- und Triglyceride, Alkylenoxidierte Fettsäuren, C₁-C₂₄-Ester von Alkylenoxidierten Fettsäuren, Epichlorhydrin, Glycidol, und Derivate des Glycidols wie beispielsweise Methylglycidylether, Ethylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether,
30 Allylglycidylether, sowie Alkylenoxidfunktionelle Alkyloxysilane wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-ethyl-diethoxysilan und 3-Glycidyloxypropyltriisopropoxysilan. Bevorzugt wird als Alkylenoxid wenigstens ein Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe
35 bestehend aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt.

Weitere mit Alkylenoxiden nach dem erfindungsgemäßen Verfahrens unter DMC-Katalyse co-polymerisierbare Monomere sind alle Sauerstoffhaltigen cyclischen Verbindungen,

insbesondere Lactone, Lactide, aliphatische und aromatische cyclische Carbonsäureanhydride und cyclische Carbonate. Ihre Verwendung wird beschrieben in US-A-3,538,043, US-A-4,500,704, US-A-5,032,671, US-A-6,646,100, EP-A-0 222 453 und WO-A-2008/013731.

- 5 Im Folgenden werden mehrere Varianten zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens detailliert beschrieben. Die Darstellung ist lediglich beispielhaft und nicht als die vorliegende Erfindung beschränkend zu verstehen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (Variante A) werden zunächst wenigstens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), und der Doppelmetallcyanid-Katalysator vorgelegt und anschließend das Alkylenoxid hinzugefügt.

Variante A) („Semibatch Verfahrensweise“):

- 15 In Variante A) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird wenigstens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), mit dem DMC-Katalysator in einem Reaktor / Reaktorsystem zunächst vorgelegt. Dem Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, können ggf. vor Inkontaktbringen mit dem DMC-Katalysator geringe Mengen einer anorganischen Mineralsäure, bevorzugt Phosphorsäure,
- 20 zugesetzt werden, wie in den Anmeldeschriften WO-A-99/14258 und EP-A-1 577 334 beschrieben, um etwaige Basenspuren im Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), zu neutralisieren, bzw. um den Produktionsprozess generell stabiler zu gestalten. Nach Aufheizen auf Temperaturen von 50 °C bis 160 °C, bevorzugt 60 °C bis 140 °C, ganz besonders bevorzugt 70 °C bis 140 °C
- 25 wird der Reaktorinhalt in einer bevorzugten Verfahrensvariante mit Inertgas über einen Zeitraum von bevorzugt 10 bis 60 min. unter Rühren gestrippt. Beim Strippen mit Inertgas werden flüchtige Bestandteile, wie beispielsweise Wasserspuren, unter Einleiten von Inertgasen in die Flüssigphase bei gleichzeitig angelegtem Vakuum, bei einem absoluten Druck von 5 mbar bis 500 mbar, entfernt. Nach Eindosieren von typischerweise 5 Gew.-%
- 30 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylenoxide, bezogen auf die Menge an vorgelegtem Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), wird der DMC-Katalysator aktiviert. Die Zugabe eines oder mehrerer Alkylenoxide kann vor, während oder nach dem Aufheizen des Reaktorinhaltes auf Temperaturen von 50 °C bis 160 °C, bevorzugt 60 °C bis 140 °C, ganz besonders bevorzugt 70 °C bis 140 °C
- 35 geschehen; sie erfolgt bevorzugt nach dem Strippen. Die Aktivierung des Katalysators macht sich durch einen beschleunigten Abfall des Reaktordruckes bemerkbar, wodurch der beginnende Alkylenoxidumsatz angezeigt wird. Dem Reaktionsgemisch kann sodann die

gewünschte Menge Alkylenoxid bzw. Alkylenoxidgemisch, kontinuierlich zugeführt werden, wobei eine Reaktionstemperatur von 20 °C bis 200 °C, bevorzugt von 50 °C bis 160 °C, besonders bevorzugt 70 °C bis 150 °C, ganz besonders bevorzugt 80 °C bis 140 °C gewählt wird. Die Reaktionstemperatur ist in den vielen Fällen identisch mit der Aktivierungstemperatur, sie kann nach erfolgter Katalysatoraktivierung aber auch geändert werden, beispielsweise um empfindliche Starterverbindungen thermisch nicht zu stark zu belasten. Oft erfolgt die Katalysatoraktivierung bereits so schnell, dass die Dosierung einer separaten Menge Alkylenoxid zur Katalysatoraktivierung entfallen kann und direkt, gegebenenfalls zunächst mit einer reduzierten Dosierate, mit der kontinuierlichen Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide begonnen werden kann. Auch kann die Reaktionstemperatur während der gesamten Alkylenoxiddosierphase innerhalb der beschriebenen Grenzen variiert werden. Ebenfalls können die Alkylenoxide dem Reaktor auf unterschiedliche Weise zugeführt werden: Möglich ist eine Dosierung in die Gasphase oder direkt in die Flüssigphase, z. B. über ein Tauchrohr oder einen in der Nähe des Reaktorbodens in einer gut durchmischten Zone befindlichen Verteilerring. Bei DMC-katalysierten Prozessen ist die Dosierung in die Flüssigphase häufig die bevorzugte Variante. Das eine oder mehrere Alkylenoxid(e) sollten dem Reaktor kontinuierlich derart zugeführt werden, dass die sicherheitstechnischen Druckgrenzen des verwendeten Reaktorsystems nicht überschritten werden. Insbesondere bei der Codosierung von ethylenoxidhaltigen Alkylenoxidgemischen oder reinem Ethylenoxid ist darauf zu achten, dass ein ausreichender Inertgaspartialdruck im Reaktor während der Anfahr- und Dosierphase aufrechterhalten wird. Dieser kann beispielsweise durch Edelgase oder Stickstoff eingestellt werden. Bei Dosierung in die Flüssigphase sollten die Dosieraggregate selbstleerend ausgelegt sein, beispielsweise durch Anbringen der Dosierbohrungen an der Unterseite des Verteilerrings. Generell sollte durch apparative Maßnahmen, beispielsweise durch die Montage von Rückschlagklappen, ein Rückströmen von Reaktionsmedium in die Dosieraggregate und Eduktvorlagen verhindert werden. Wird ein Alkylenoxidgemisch dosiert, können die jeweiligen Alkylenoxide dem Reaktor separat oder als Mischung zugeführt werden. Eine Vorvermischung der Alkylenoxide untereinander kann beispielsweise durch ein in der gemeinsamen Dosierstrecke befindliches Mischaggregat erreicht werden („inline-blending“). Es hat sich auch bewährt, die Alkylenoxide pumpendruckseitig in einen beispielsweise über einen oder mehrere Wärmetauscher geführten Umpumpkreislauf einzeln oder vorgemischt zu dosieren. Für die gute Durchmischung mit dem Reaktionsmedium ist es dann von Vorteil ein hochscherendes Mischaggregat in den Alkylenoxid- / Reaktionsmediumstrom zu integrieren. Die Temperatur der exothermen ringöffnenden Additionsreaktion wird durch Kühlung auf dem gewünschten Niveau gehalten. Gemäß dem Stand der Technik zur Auslegung von Polymerisationsreaktoren für exotherme Reaktionen (z. B. Ullmann's

Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, pp 167ff, 5th Ed., 1992) erfolgt eine solche Kühlung im Allgemeinen über die Reaktorwand (z. B. Doppelmantel, Halbrohrschlange) sowie mittels weiterer intern im Reaktor und/oder extern im Umpumpkreislauf angeordneter Wärmetauscherflächen, z. B. an Kühlschlangen, Kühlkerzen, Platten- Rohrbündel- oder Mischerwärmetauschern. Diese sollten so ausgelegt sein, dass auch zu Beginn der Dosierphase, d. h. bei kleinem Füllstand, effektiv gekühlt werden kann.

Generell sollte in allen Reaktionsphasen durch Auslegung und Einsatz handelsüblicher Rührorgane für eine gute Durchmischung des Reaktorinhaltes gesorgt werden, wobei hier insbesondere ein- oder mehrstufig angeordnete Rührer oder großflächig über die Füllhöhe wirkende Rührertypen, wie beispielsweise Gitterrührer, geeignet sind (siehe z. B. Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1. Aufl. (1990), S. 188 - 208). Technisch besonders relevant ist hierbei eine im Mittel über den gesamten Reaktorinhalt eingetragene spezifische Mischleistung, die im Allgemeinen im Bereich von 0,2 W/l bis 5 W/l, bezogen auf das Reaktorvolumen, liegt, mit entsprechend höheren lokalen Leistungseinträgen im Bereich der Rührorgane selbst und ggf. bei niedrigeren Füllständen. Um eine optimale Rührwirkung zu erzielen, können im Reaktor gemäß allgemeinem Stand der Technik Kombinationen aus Stromstörern (z. B. Flach- oder Rohrstromstörer) und Kühlschlangen (oder Kühlkerzen) angeordnet werden, die sich auch über den Behälterboden erstrecken können. Die Rührleistung des Mischaggregates kann während der Dosierphase auch füllstandsabhängig variiert werden, um in kritischen Reaktionsphasen einen besonders hohen Energieeintrag zu gewährleisten. Bevorzugt werden Rührorgane mit bodengängigen Rührstufen eingesetzt. Ferner sollte die Rührergeometrie zur Minderung des Aufschäumens von Reaktionsprodukten beitragen. Das Aufschäumen von Reaktionsgemischen kann beispielsweise nach Ende der Dosier- und Nachreaktionsphase beobachtet werden, wenn Restalkylenoxide zusätzlich im Vakuum bei absoluten Drücken im Bereich von 1 mbar bis 500 mbar entfernt werden. Für solche Fälle haben sich Rührorgane als geeignet herausgestellt, die eine kontinuierliche Durchmischung der Flüssigkeitsoberfläche erzielen. Je nach Anforderung weist die Rührwelle ein Bodenlager und gegebenenfalls weitere Stützlager im Behälter auf. Der Antrieb der Rührerwelle kann dabei von oben oder unten erfolgen (mit zentrischer oder exzentrischer Anordnung der Welle).

Alternativ ist es auch möglich, die notwendige Durchmischung ausschließlich mittels eines über einen Wärmetauscher geführten Umpumpkreislaufs zu erzielen oder diesen zusätzlich zum Rühraggregat als weitere Mischkomponente zu betreiben, wobei der Reaktorinhalt nach Bedarf (typischerweise 1 bis 50 mal pro Stunde) umgepumpt wird. Die mittels Umpumpung, beispielsweise über einen außenliegenden Wärmetauscher über diesen oder bei Rückführung in den Reaktor über eine Düse oder Injektor eingetragene spezifische Mischenergie beläuft

sich ebenfalls auf Werte von im Mittel 0,2 bis 5 W/l, wobei diese auf das im Reaktor und den Umpumpkreislauf am Ende der Reaktionsphase befindliche Flüssigkeitsvolumen bezogen ist.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die unterschiedlichsten Reaktortypen geeignet. Vorzugsweise werden zylinderförmige Behälter eingesetzt, welche
5 ein Höhen-/Durchmesser Verhältnis von 1,0 : 1 bis 10 : 1 besitzen. Als Reaktorböden kommen beispielsweise Kugel-, Klöpper-, Flach-, oder Konusböden in Frage.

Nach Ende der Dosierung des einen oder mehrerer Alkylenoxide kann sich eine Nachreaktionsphase anschließen, in der restliches Alkylenoxid abreagiert. Das Ende dieser
10 Nachreaktionsphase ist erreicht, wenn kein weiterer Druckabfall im Reaktionskessel feststellbar ist. Spuren unreaktierter Alkylenoxide können nach der Reaktionsphase gegebenenfalls im Vakuum bei einem absoluten Druck von 1 mbar bis 500 mbar oder durch Strippen quantitativ entfernt werden. Durch Strippen werden flüchtige Bestandteile, wie beispielsweise (Rest-)Alkylenoxide, unter Einleiten von Inertgasen oder Wasserdampf in die
15 Flüssigphase bei gleichzeitig angelegtem Vakuum (beispielsweise durch Durchleiten von Inertgas bei einem Absolutdruck von 5 mbar bis 500 mbar) entfernt. Das Entfernen flüchtiger Bestandteile, wie beispielsweise nicht umgesetzter Alkylenoxide, entweder im Vakuum oder durch Strippen, erfolgt bei Temperaturen von 20 °C bis 200 °C, bevorzugt bei 50 °C bis 160 °C und vorzugsweise unter Rühren. Solche Strippvorgänge können auch in
20 sog. Strippkolonnen durchgeführt werden, in denen dem Produktstrom ein Inertgas- oder Wasserdampfstrom entgegengeleitet wird. Bevorzugt wird das Strippen mit Inertgasen in Abwesenheit von Wasserdampf durchgeführt.

Nach Erreichen von Druckkonstanz bzw. nach Entfernen flüchtiger Bestandteile durch Vakuum und/oder Strippen kann das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene
25 Produkt aus dem Reaktor abgelassen werden.

Ein Charakteristikum von DMC-Katalysatoren ist ihre ausgeprägte Empfindlichkeit gegen hohe Konzentrationen an Hydroxylgruppen, welche in gängigen großtechnischen Verfahren zur Polyetherpolyolherstellung beispielsweise durch zu Reaktionsbeginn im Reaktionsgemisch vorliegende hohe Anteile an Startern wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbitol oder Saccharose hervorgerufen werden, und polare Verunreinigungen des Reaktionsgemisches bzw. des Starters oder der Starter. Die DMC-Katalysatoren können dann während der Reaktionsinitiationsphase nicht in die polymerisationsaktive Form überführt werden. Verunreinigungen können beispielsweise Wasser, Verbindungen mit einer hohen Zahl in enger Nachbarschaft stehender
30 Hydroxylgruppen wie Kohlenhydrate und Kohlenhydratderivate oder Verbindungen mit basischen Gruppen wie beispielsweise Amine sein. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist von besonderer Bedeutung, dass auch Substanzen mit zu Hydroxylgruppen benachbarten

- Urethangruppen sich nachteilig auf die Katalysatoraktivität auswirken. Um Starter mit hohen Konzentrationen an OH-Gruppen, bzw. Starter mit als Katalysatorgiften anzusehenden Verunreinigungen oder Starter mit die Katalysatoraktivität unvorteilhaft beeinflussenden Konstellationen funktioneller Gruppen dennoch DMC-katalysierten Alkylenoxidadditionsreaktionen unterziehen zu können, müssen die Hydroxylgruppenkonzentration gesenkt, die Starterkonzentration reduziert, bzw. die Katalysatorgifte unschädlich gemacht werden. Hierzu können beispielsweise aus diesen Starterverbindungen mittels basischer Katalyse zunächst Vorpolymerisate hergestellt werden, welche dann nach Aufarbeitung mittels DMC-Katalyse in die erwünschten Alkylenoxidadditionsprodukte hoher Molmasse überführt werden. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist, dass solche oft mittels basischer Katalyse erhaltenen Vorpolymerisate sehr sorgfältig aufgearbeitet werden müssen, um die Deaktivierung des DMC-Katalysators durch über die Vorpolymerisate eingeschleppte basische Katalysatorsuren auszuschließen.
- Diese Nachteile können durch das Verfahren der kontinuierlichen Starterzudosierung, welches in WO-A-97/29146 offenbart ist, überwunden werden. Hierbei werden kritische Verbindungen im Reaktor nicht vorgelegt, sondern neben den Alkylenoxiden dem Reaktor während der Reaktion kontinuierlich zugeführt. Als Startmedium, bzw. als sogenannte H-funktionelle Starterpolyole **S-I** für die Reaktion können in diesem Verfahren Alkylenoxidadditionsprodukte H-funktioneller Starterverbindungen, beispielsweise auch solcher ohne Urethangruppen, vorgelegt werden. Es ist auch die Verwendung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyols selbst, das vorher separat hergestellt wurde, als Startmedium (S-I) möglich. Die Notwendigkeit, für weitere Alkylenoxidadditionen geeignete Vorpolymerisate zunächst separat herstellen zu müssen, entfällt somit.

Variante B) („CAOS-Semibatch Verfahrensweise“):

- In Variante B) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden ein H-funktionelles Starterpolyol **S-I** und der DMC-Katalysator im Reaktorsystem vorgelegt, und wenigstens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), wird kontinuierlich gemeinsam mit einem oder mehreren Alkylenoxiden zugeführt. Als H-funktionelles Starterpolyol **S-I** für diese Variante sind Alkylenoxidadditionsprodukte wie beispielsweise Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyestercarbonatpolyole oder Polyethercarbonatpolyole, jeweils beispielsweise mit OH-Zahlen im Bereich von 3,0 mg KOH/g bis 1000 mg KOH/g, vorzugsweise von 3,0 mg KOH/g bis 300 mg KOH/g, und / oder ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren separat hergestelltes

Polyetherpolyol, geeignet. Vorzugsweise wird ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren separat hergestelltes Polyetherpolyol als H-funktionelles Starterpolyol **S-I** eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Dosierung des wenigstens einen Alkohols, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise eines Alkohols der Formel (II), und die eines oder mehrerer Alkylenoxides / Alkylenoxide gleichzeitig beendet, oder der Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), und eine erste Teilmenge an einem oder mehreren Alkylenoxid(en) werden zunächst gemeinsam zudosiert und anschließend die zweite Teilmenge an einem oder mehreren Alkylenoxiden, wobei die Summe der ersten und zweiten Teilmenge an einem oder mehreren Alkylenoxiden der Gesamtmenge der eingesetzten ein oder mehreren Alkylenoxiden entspricht. Die erste Teilmenge beträgt vorzugsweise 60 Gew.-% bis 98 Gew.-% und die zweite Teilmenge beträgt 40 Gew.-% bis 2 Gew.-% der insgesamt zu dosierenden Menge eines oder mehrerer Alkylenoxide. Wird die Zusammensetzung des Alkylenoxiddosierstroms nach Ende der Dosierung des Alkohols, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise eines Alkohols der Formel (II), geändert, lassen sich auch nach Verfahrensvariante B) Produkte mit Multiblockstrukturen herstellen. Nach Zudosierung der Reagenzien kann sich eine Nachreaktionsphase anschließen, in der der Verbrauch an Alkylenoxid durch Überwachung des Drucks quantifiziert werden kann. Nach Erreichen von Druckkonstanz kann das Produkt, gegebenenfalls nach Anlegen von Vakuum oder durch Strippen zur Entfernung von nicht umgesetzten Alkylenoxiden, wie oben beschrieben, abgelassen werden.

Es ist alternativ gemäß Variante B des erfindungsgemäßen Verfahrens auch möglich, zusätzlich zum Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), auch die oben beschriebenen H-funktionellen Starterverbindungen, die keine Alkohole, die mindestens zwei Urethangruppen enthalten, sind, kontinuierlich gemeinsam mit einem oder mehreren Alkylenoxiden einzusetzen.

Variante C („CAOS-Conti Verfahrensweise“):

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (Variante C) wird ein H-funktionelles Starterpolyol S-I und eine Teilmenge des Doppelmetallcyanid-Katalysators vorgelegt, und dann wenigstens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise ein Alkohol der Formel (II), sowie weiterer Doppelmetallcyanid-Katalysator gemeinsam mit dem Alkylenoxid kontinuierlich zugeführt, wobei das hierbei entstandene Polyetherpolyol kontinuierlich dem Reaktorsystem nach einer vorwählbaren mittleren Verweilzeit entnommen wird.

In Variante C) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Polyetherpolyole vollkontinuierlich hergestellt. Ein vollkontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxid-Additionsprodukten ist in WO-A-98/03571 grundsätzlich beschrieben. Die dort

offenbarte Verfahrensweise ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anwendbar. In dieser Variante werden neben einem oder mehreren Alkylenoxiden und wenigstens einem Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, vorzugsweise einem Alkohol der Formel (II), auch der DMC-Katalysator dem Reaktor bzw. einem Reaktorsystem unter Alkoxylierungsbedingungen kontinuierlich zugeführt und das Polyetherpolyol kontinuierlich dem Reaktor bzw. dem Reaktorsystem nach einer vorwählbaren mittleren Verweilzeit entnommen. Zum Anfahren eines solchen vollkontinuierlichen Prozesses wird ein Starterpolyol S-I und eine Teilmenge des DMC-Katalysators vorgelegt. Als Starterpolyol S-I für Variante C) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Alkylenoxidadditionsprodukte wie beispielsweise Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyestercarbonatpolyole, Polyethercarbonatpolyole beispielsweise mit OH-Zahlen im Bereich von 3,0 mg KOH/g bis 1000 mg KOH/g, vorzugsweise von 3,0 mg KOH/g bis 300 mg KOH/g, und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyetherpolyol, das vorher separat hergestellt wurde, geeignet. Vorzugsweise wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyetherpolyol, das vorher separat hergestellt wurde, als Starterpolyol in Variante C des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt.

Beispielsweise wird der Reaktor so betrieben, dass dieser vollständig mit dem Reaktionsgemisch gefüllt ist („Liquid Full“-Fahrweise).

Es können sich kontinuierliche Nachreaktionsschritte, beispielsweise in einer Reaktorkaskade oder in einem Rohrreaktor anschließen. Flüchtige Bestandteile können im Vakuum und/oder durch Strippen, wie oben beschrieben, entfernt werden.

Beispielsweise kann in einem nachfolgenden Schritt das kontinuierlich entfernte Reaktionsgemisch, welches im allgemeinen einen Gehalt von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkylenoxid enthält, in einen Nachreaktor überführt werden, in dem im Wege einer Nachreaktion der Gehalt an freiem Alkylenoxid auf weniger als 0,05 Gew.-% im Reaktionsgemisch reduziert wird. Als Nachreaktor kann beispielsweise ein Rohrreaktor, ein Schlaufenreaktor oder ein Rührkessel dienen. Bevorzugt liegt der Druck in diesem Nachreaktor bei demselben Druck wie in dem Reaktionsapparat, in dem der vorhergehende Reaktionsschritt der Anlagerung der Alkylenoxide an Alkohole, die mindestens zwei Urethangruppen enthalten, vorzugsweise Alkohole der Formel (II), durchgeführt wird. Die Temperatur in dem nachgeschalteten Reaktor liegt bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 140°C.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Varianten B und C des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Starterpolyol S-I ein erfindungsgemäßes

Polyetherpolyol oder ein Polyetherpolyol erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polyetherpolyol erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die OH-Zahlen der erhaltenen Polyetherpolyole weisen bevorzugt Werte von 3 mg KOH/g bis 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 10 mg KOH/g bis 200 mg KOH/g, ganz besonders bevorzugt von 20 mg KOH/g bis 150 mg KOH/g, auf. Dies gilt unabhängig von der eingesetzten Verfahrensvariante (A, B oder C).

Unter Äquivalentmolmasse ist die durch die Zahl der aktiven Wasserstoffatome geteilte Gesamtmasse des aktive Wasserstoffatome enthaltenden Materials zu verstehen. Im Falle von hydroxygruppenhaltigen Materialien steht sie in folgender Beziehung zur OH-Zahl:

$$\text{Äquivalentmolmasse} = 56100 / \text{OH-Zahl [mg KOH/g]}$$

Den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyetherpolyolen können gegebenenfalls Alterungsschutzmittel wie z. B. Antioxidantien zugesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols zur Herstellung eines Polyurethanpolymers, bevorzugt eines Polyurethan-Weichschaums, besonders bevorzugt eines Polyurethan-Weichblockschaumstoffs oder eines Polyurethan-Weichformschaumstoffs.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethanpolymer, bevorzugt ein Polyurethan-Weichschaum, besonders bevorzugt ein Polyurethan-Weichblockschaumstoff oder ein Polyurethan-Weichformschaumstoff, erhältlich durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem erfindungsgemäßen Polyetherpolyol nach einem dem Fachmann geläufigen Verfahren unter Zuhilfenahme üblicher Additive wie beispielsweise Aktivatoren, Stabilisatoren, Treibmittel, Vernetzer, Kettenverlängerer und/oder Füllstoffen sowie ggf. weiterer Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyethercarbonatpolyole, Polycarbonatpolyole und/oder füllstoffhaltiger Polyole (Polymerpolyole, Polyharnstoffdispersionen etc.).

Geeignete Polyisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136 beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel (XI),



in der

$n = 2 - 4$, vorzugsweise 2 -3,

und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 – 18, vorzugsweise 6 – 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 – 15, vorzugsweise 6 – 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 – 15, vorzugsweise 8 – 13 C-Atomen bedeuten.

Beispielsweise handelt es sich um solche Polyisocyanate, wie sie in der EP 0 007 502 A1, Seiten 7 – 8, beschrieben werden. Bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren („TDI“); Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden („rohes MDI“) und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate („modifizierte Polyisocyanate“), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten. Die urethangruppenhaltigen Polyisocyanate (Präpolymere) können beispielsweise Reaktionsprodukte der Polyisocyanate mit Polyester-Polyolen oder aber beliebigen anderen Polyolen (beispielsweise konventionellen Polyetherpolyolen) sein. Vorzugsweise wird als Polyisocyanat mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'- und 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat („Mehrkern-MDI“) eingesetzt, besonders bevorzugt wird als Polyisocyanat eine Mischung enthaltend 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat eingesetzt.

Neben den vorgenannten Polyisocyanaten können für die Herstellung der Polyurethanpolymere zusätzlich noch konventionelle Polyetherpolyole verwendet werden. Unter konventionellen Polyetherpolyolen im Sinne der Erfindung sind Verbindungen zu verstehen, die Alkylenoxidadditionsprodukte von Starterverbindungen mit Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen sind. Beispiele für solche Polyetherpolyole sind dem Fachmann bekannt. Sie können eine Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von $\geq 3,0$ mg KOH/g bis ≤ 1000 mg KOH/g, vorzugsweise von $\geq 5,0$ mg KOH/g bis ≤ 600 mg KOH/g aufweisen. Die für die Herstellung der konventionellen Polyetherpolyole eingesetzten Starterverbindungen mit Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen weisen meist Funktionalitäten von 2 bis 8 auf. Die Starterverbindungen können hydroxyfunktionell und / oder aminofunktionell sein. Beispiele für hydroxyfunktionelle Starterverbindungen sind Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Hexandiol, Pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,12-Dodecandiol, Glycerin, Trimethylolpropan,

Triethanolamin, Pentaerythrit, Sorbitol, Saccharose, Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Bisphenol F, Bisphenol A, 1,3,5-Trihydroxybenzol, methylolgruppenhaltige Kondensate aus Formaldehyd und Phenol oder Melamin oder Harnstoff. Beispiele für aminofunktionelle Starterverbindungen sind Ammoniak, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 5 Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Anilin, die Isomere des Toluidins, die Isomere des Diaminotoluols, die Isomere des Diaminodiphenylmethans und bei der Kondensation von Anilin mit Formaldehyd zu Diaminodiphenylmethan anfallende höherkernige Produkte.

Geeignete Alkylenoxide für die konventionellen Polyetherpolyole sind beispielsweise 10 Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid bzw. 2,3-Butylenoxid und Styroloxid. Bevorzugt werden Propylenoxid und Ethylenoxid dem Reaktionsgemisch einzeln, im Gemisch oder nacheinander zugeführt. Werden die Alkylenoxide nacheinander dosiert, so enthalten die hergestellten Produkte Polyetherketten mit Blockstrukturen. Produkte mit Ethylenoxidendblöcken sind beispielsweise durch erhöhte Konzentrationen an primären 15 Endgruppen gekennzeichnet, welche den Systemen eine vorteilhafte Isocyanatreaktivität verleihen.

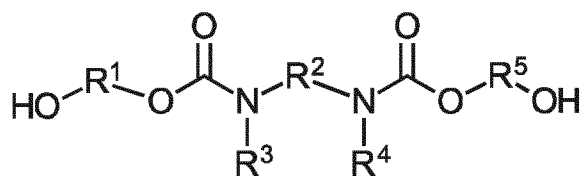
Die Herstellung der konventionellen Polyetherpolyole kann basenkatalysiert, beispielsweise über Alkalimetallhydroxid- oder Aminkatalyse, doppelmetallcyanidkatalysiert oder Lewis- bzw. Brønsted-säurekatalysiert erfolgen.

20 Neben den vorgenannten konventionellen Polyetherpolyolen können für die Herstellung der Polyurethanpolymere zusätzlich oder alternativ auch Polyesterpolyole verwendet werden. Geeignete Polyesterpolyole weisen vorzugsweise OH-Zahlen im Bereich von 6 bis 800 mg KOH/g auf und können beispielsweise aus mehrfunktionellen Carbonsäuren, vorzugsweise organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, 25 vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Anstelle der mehrfunktionellen Carbonsäuren können auch deren Derivate, wie z. B. Säurechloride oder –anhydride eingesetzt werden.

In einer ersten Ausführungsform betrifft die Erfindung somit ein Verfahren zur Herstellung 30 von Polyetherpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird.

In einer zweiten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß der ersten 35 Ausführungsform, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird.

In einer dritten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß der zweiten Ausführungsform, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, gemäß Formel (II) als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird,



(II)

wobei

R^1 bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, das gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein kann und substituiert sein kann, bevorzugt $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$,

R^2 bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, C_3 bis C_{24} - Cycloalkylen, C_4 bis C_{24} - Arylen, C_5 bis C_{24} - Aralkylen, C_2 bis C_{24} - Alkenylen, C_2 bis C_{24} - Alkinylen, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt C_2 bis C_{24} - Alkylen,

R^3 bedeutet H, lineares oder verzweigtes C_1 bis C_{24} - Alkyl, C_3 bis C_{24} - Cycloalkyl, C_4 bis C_{24} - Aryl, C_5 bis C_{24} - Aralkyl, C_2 bis C_{24} - Alkenyl, C_2 bis C_{24} - Alkynyl, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt H,

R^4 bedeutet H, lineares oder verzweigtes C_1 bis C_{24} - Alkyl, C_3 bis C_{24} - Cycloalkyl, C_4 bis C_{24} - Aryl, C_5 bis C_{24} - Aralkyl, C_2 bis C_{24} - Alkenyl, C_2 bis C_{24} - Alkynyl, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können, bevorzugt H,

R^5 bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, das gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein kann und substituiert sein kann, bevorzugt $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$,

und wobei R^1 bis R^5 identisch oder voneinander verschieden sein können.

In einer vierten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß der dritten Ausführungsform, wobei

$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$,

$\text{R}^2 = \text{C}_2$ bis C_{24} - Alkylen,

$\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, und

$\text{R}^5 = \text{CH}_2\text{-CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$ bedeuten.

In einer fünften Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, erhältlich ist durch Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit Verbindungen, die mindestens zwei Amino-Gruppen aufweisen.

5

In einer sechsten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, erhältlich ist durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit Verbindungen, die mindestens zwei Amino-Gruppen aufweisen.

10

In einer siebten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, erhältlich ist durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit Diaminen gemäß Formel (III).

15



wobei R^2 bis R^4 identisch oder voneinander verschieden sein können und die in Ausführungsformen 3 bis 4 genannte Bedeutung haben.

20

In einer achten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, erhältlich ist durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiamin, Diaminopropan, Diaminopentan, Diaminohexan, Diaminooctan, Diaminodecan, Diaminododecan, Diaminooctadecan, Diaminoeicosan, Isophorondiamin, Toluylendiamin, und Methylendianilin.

25

In einer neunten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenoxid wenigstens ein Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt wird.

30

In einer zehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, wobei die Anlagerung in Gegenwart mindestens eines DMC-Katalysators erfolgt.

35

In einer elften Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß Ausführungsform 10, wobei zunächst wenigstens ein Alkohol, der mindestens zwei

Urethangruppen enthält, und der Doppelmetallcyanid-Katalysator vorgelegt werden und anschließend das Alkylenoxid hinzugefügt wird.

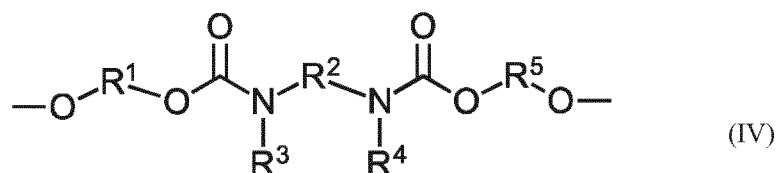
5 In einer zwölften Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 11, wobei Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Startersubstanz während der Reaktion kontinuierlich in den Reaktor zudosiert wird, und wobei das resultierende Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktor nach einer vorwählbaren mittleren Verweilzeit entfernt wird.

10 In einer dreizehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß Ausführungsform 10, wobei ein H-funktionelles Starterpolyol **S-I** und der Doppelmetallcyanid-Katalysator in einem Reaktor vorgelegt werden und dann wenigstens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, kontinuierlich gemeinsam mit einem oder mehreren Alkylenoxiden in diesen Reaktor zudosiert werden, wobei das H-
15 funktionelle Starterpolyol **S-I** eine OH-Zahl im Bereich von 3 mg KOH/g bis 1000 mg KOH/g aufweist, und wobei das resultierende Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktor nach einer vorwählbaren mittleren Verweilzeit entfernt wird.

20 In einer vierzehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß Ausführungsform 12 oder 13, wobei zusätzlich auch DMC-Katalysator kontinuierlich in den Reaktor dosiert wird.

25 In einer fünfzehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 12 bis 14, wobei das kontinuierlich aus dem Reaktor entfernte Reaktionsgemisch mit einem Gehalt von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkylenoxid in einen Nachreaktor überführt wird, in dem im Wege einer Nachreaktion der Gehalt an freiem Alkylenoxid auf weniger als 0,05 Gew.-% im Reaktionsgemisch reduziert wird.

30 In einer sechzehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß Ausführungsform 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Starterpolyol **S-I** ein Polyetherpolyol enthaltend eine Struktureinheit der Formel (IV),

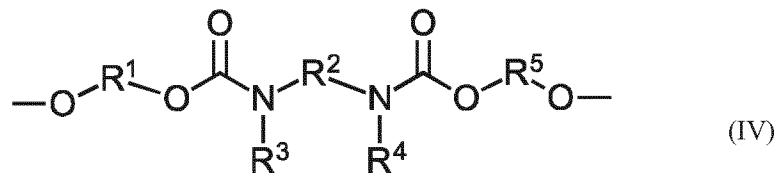


wobei R^1 bis R^5 identisch oder voneinander verschieden sein können und die in Ansprüchen 3 bis 4 genannte Bedeutung haben,

oder

ein Polyetherpolyol erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ausführungsformen 1 bis 15 eingesetzt wird.

- 5 In einer siebzehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung Polyetherpolyole enthaltend eine Struktureinheit der Formel (IV),



- 10 wobei R¹ bis R⁵ identisch oder voneinander verschieden sein können und die in den Ausführungsformen 3 bis 4 genannte Bedeutung haben.

- 15 In einer achtzehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung Polyetherpolyole gemäß Ausführungsform 17, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine OH-Zahl von 3 bis 400 mg KOH /g, bevorzugt von 10 bis 200 mg KOH/g aufweisen.

In einer neunzehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung Polyetherpolyole erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ausführungsformen 1 bis 16.

- 20 In einer zwanzigsten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung eines Polyetherpolyols gemäß einer der Ausführungsformen 17 bis 19 zur Herstellung eines Polyurethanpolymers, bevorzugt eines Polyurethan-Weichschaums.

- 25 In einer einundzwanzigsten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Polyurethanpolymer, bevorzugt einen Polyurethan-Weichschaum, erhältlich durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem Polyetherpolyol gemäß einem der Ausführungsformen 17 bis 19.

Beispiele:

30

Messmethoden:

Experimentell ermittelte OH-Zahlen wurden gemäß der Vorschrift der DIN 53240 bestimmt. Die Aminzahlen (NH-Zahl) wurden gemäß der Vorschrift der DIN 53176 ermittelt.

Die Viskositäten wurden mittels Rotationsviskosimeter (Physica MCR 51, Hersteller: Anton Paar) nach der Vorschrift der DIN 53018 ermittelt.

Die Bestimmung der Funktionalität des Starters im fertigen Polyetherpolyol wurde mittels ^{13}C -NMR (Firma Bruker, Advance 400, 400 MHz; Wartezeit d1: 4s, 6000 Scans) durchgeführt. Die Probe wurde jeweils in deuteriertem Aceton-D6 unter Zusatz von Crom(III)acetylacetonat gelöst. Die Lösungskonzentration lag bei 500 mg / mL.

Die relevanten Resonanzen im ^{13}C -NMR (bezogen auf $\text{CHCl}_3 = 7,24 \text{ ppm}$) sind wie folgt: Ausgewertet werden die Kohlenstoffsignale der unmittelbar am Stickstoff gebundenen C-Atome (Methylengruppen, Methingruppe) des Starters:

Bifunktionell gestartet:	40,4 ppm bis 40,0 ppm (ein Kohlenstoff)
Tri- und tetrafunktionell gestartet:	42,2 ppm bis 40,5 ppm (zwei Kohlenstoffe)

Bifunktionell gestartet bedeutet, dass nur die OH-Gruppen der Diurethan-Diol-Starterverbindung alkoxyliert werden.

Tri- und tetrafunktionell gestartet bedeutet, dass die OH-Gruppen sowie eine oder beide der NH-Gruppen der Urethanbindung der Diurethan-Diol-Starterverbindung alkoxyliert werden.

Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR wurden mit Vergleichsmessungen (Vergleichsspektren) ermittelt.

Die Rohdichten und Stauchhärten (40% Kompression, 4. Zyklus) wurden gemäß DIN EN ISO 3386-1 ermittelt.

Eingesetzte Rohstoffe:

Katalysator für die Alkylenoxidaddition (DMC-Katalysator):

Doppelmetallcyanid-Katalysator, enthaltend Zinkhexacyanocobaltat, tert.-Butanol und Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol; gemäß Beispiel 6 in WO-A 01/80994.

Cyclisches Propylencarbonat (cPC): Fa. Acros.

Cyclisches Ethylencarbonat (cEC): Fa. Acros.

1,3-Diaminopropan, Fa. Sigma-Aldrich

1,5-Diaminopentan, Fa. Sigma-Aldrich

Stabilisator 1: Siloxan-basierter Schaumstabilisator Tegostab® BF 2370, Evonik Goldschmidt

Isocyanat 1: Gemisch aus 80 Gewichts-% 2,4- und 20 Gewichts-% 2,6-Toluylendiisocyanat, erhältlich unter dem Namen Desmodur® T 80, Bayer MaterialScience AG

Katalysator 1: Bis-(2-dimethylamino-ethyl)-ether in Dipropylenglykol, erhältlich als Addocat® 108, Fa. Rheinchemie

5 Katalysator 2: Zinn(II)-ethylhexanoat, erhältlich als Dabco® T-9, Fa. Air Products

Herstellung von Diurethan-Diolen:

Die in den Beispielen 1 und 2 hergestellten erfindungsgemäßen Alkohole enthalten zwei Hydroxylgruppen und zwei Urethangruppen, und werden daher als Diurethan-Diole
10 bezeichnet.

Beispiel 1:

In einem 2L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler und Thermometer wurde cyclisches Propylencarbonat (919 g, 9 mol) vorgelegt. Anschließend wurde bei 60°C 1,3-Diaminopropan (222 g, 3 mol) langsam zu getropft. Die Reaktion wurde anschließend für
15 insgesamt 24 h bei 60°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf 25°C wurde das Diurethan-Diol erhalten.

Produkteigenschaften des resultierenden Diurethan-Diols:

OH-Zahl: 295 mg KOH/g
NH-Zahl: 0,8 mg KOH/g
20 Viskosität (25°C): 2000 mPas

Beispiel 2:

In einem 2L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler und Thermometer wurde cyclisches Propylencarbonat (766 g, 7,5 mol) vorgelegt. Anschließend wurde bei 60°C 1,5-Diaminopentan (255 g, 2,5 mol) langsam zu getropft. Die Reaktion wurde anschließend für
25 insgesamt 24 h bei 60°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf 25°C wurde das Diurethan-Diol erhalten.

Produkteigenschaften des resultierenden Diurethan-Diols:

OH-Zahl: 278 mg KOH/g
30 NH-Zahl: 0,9 mg KOH/g
Viskosität (25°C): 2100 mPas

Herstellung von Polyetherpolyolen:

Beispiel 3 (CAOS-Semibatch-Verfahren):

35 In einem 2 Liter-Edelstahl Druckreaktor wurden 200 g eines trifunktionellen Poly(oxypropylen-oxyethylen)polyols mit einem Ethylenoxid-Gehalt von 10,5% (ArcoI® Polyol 1108) und OH-Zahl = 48 mg KOH/g und 234 mg DMC-Katalysator unter Stickstoff

vorgelegt und auf 130°C temperiert. Zum Strippen wurde in das Reaktionsgemisch bei 130°C für eine Dauer von 30 min Stickstoff eingeleitet und gleichzeitig ein reduzierter Druck (absolut) angelegt, so dass sich im Reaktor ein reduzierter Druck von 0,1 bar (absolut) einstellte. Dann wurden bei 130°C unter Rühren (800 U/min) zunächst 20 g Propylenoxid innerhalb von 5 min in den Reaktor dosiert. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 6 h 781 g Propylenoxid und 179 g Diurethan-Diol aus Beispiel 1 bei 130°C unter Rühren (800 U/min) in den Reaktor dosiert. Abschließend wurden bei 130°C unter Rühren (800 U/min) innerhalb von 10 min noch weitere 20 g Propylenoxid in den Reaktor dosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 90 min bei 130°C wurden leicht flüchtige Anteile bei 130°C für 60 min unter vermindertem Druck bei 50 mbar (absolut) abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Produkteigenschaften:

OH-Zahl: 49,3 mg KOH/g

Viskosität (25°C): 1348 mPas

Beispiel 4 (CAOS-Semibatch-Verfahren):

In einem 2 Liter-Edelstahldruckreaktor wurden 200 g des Polyetherpolyols aus Beispiel 3 und 200 mg DMC-Katalysator unter Stickstoff vorgelegt und auf 130°C temperiert. Zum Strippen wurde in das Reaktionsgemisch bei 130°C für eine Dauer von 30 min Stickstoff eingeleitet und gleichzeitig ein reduzierter Druck (absolut) angelegt, so dass sich im Reaktor ein reduzierter Druck von 0,1 bar (absolut) einstellte. Dann wurden bei 130°C unter Rühren (800 U/min) zunächst 20 g Propylenoxid innerhalb von 5 min in den Reaktor dosiert. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 6,5 h 782 g Propylenoxid und 178 g Diurethan-Diol aus Beispiel 1 bei 130°C unter Rühren (800 U/min) in den Reaktor dosiert. Abschließend wurden bei 130°C unter Rühren (800 U/min) innerhalb von 10 min noch weitere 20 g Propylenoxid in den Reaktor dosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 45 min bei 130°C wurden leicht flüchtige Anteile bei 130°C für 60 min unter vermindertem Druck bei 50 mbar (absolut) abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Produkteigenschaften:

OH-Zahl: 47,5 mg KOH/g

Viskosität (25°C): 1410 mPas

Beispiel 5 (CAOS-Semibatch-Verfahren):

In einem 2 Liter-Edelstahldruckreaktor wurden 200 g des Polyetherpolyols aus Beispiel 4 und 200 mg DMC-Katalysator unter Stickstoff vorgelegt und auf 130°C temperiert. Zum Strippen wurde in das Reaktionsgemisch bei 130°C für eine Dauer von 30 min Stickstoff

eingeleitet und gleichzeitig ein reduzierter Druck (absolut) angelegt, so dass sich im Reaktor ein reduzierter Druck von 0,1 bar (absolut) einstellte. Dann wurden bei 130°C unter Rühren (800 U/min) zunächst 20 g Propylenoxid innerhalb von 5 min in den Reaktor dosiert. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 7 h 770 g Propylenoxid und 190 g Diurethan-Diol aus Beispiel 2 bei 130°C unter Rühren (800 U/min) in den Reaktor dosiert. Abschließend wurden bei 130°C unter Rühren (800 U/min) innerhalb von 10 min noch weitere 20 g Propylenoxid in den Reaktor dosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 60 min bei 130°C wurden leicht flüchtige Anteile bei 130°C für 60 min unter vermindertem Druck bei 50 mbar (absolut) abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Produkteigenschaften:

OH-Zahl: 44,8 mg KOH/g

Viskosität (25°C): 1495 mPas

15 **Beispiel 6 (CAOS-Semibatch-Verfahren):**

In einem 2 Liter-Edelstahlreaktor wurden 195 g des Polyetherpolyols aus Beispiel 5 und 20 mg DMC-Katalysator unter Stickstoff vorgelegt und auf 130°C temperiert. Zum Strippen wurde in das Reaktionsgemisch bei 130°C für eine Dauer von 30 min Stickstoff eingeleitet und gleichzeitig ein reduzierter Druck (absolut) angelegt, so dass sich im Reaktor ein reduzierter Druck von 0,1 bar (absolut) einstellte. Dann wurden bei 130°C unter Rühren (800 U/min) zunächst 20 g Propylenoxid innerhalb von 5 min in den Reaktor dosiert. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 7 h 759 g Propylenoxid und 206 g Diurethan-Diol aus Beispiel 2 bei 130°C unter Rühren (800 U/min) in den Reaktor dosiert. Abschließend wurden bei 130°C unter Rühren (800 U/min) innerhalb von 10 min noch weitere 20 g Propylenoxid in den Reaktor dosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 90 min bei 130°C wurden leicht flüchtige Anteile bei 130°C für 60 min unter vermindertem Druck bei 50 mbar (absolut) abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Produkteigenschaften:

30 OH-Zahl: 49,1 mg KOH/g

Viskosität (25°C): 1438 mPas

Funktionalität: 2,07

Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen:

35 **Beispiele 7 und 8: (mit Polyetherpolyole aus Beispiel 4 und Beispiel 6)**

In für die Herstellung von Polyurethanschäumstoffen üblicher Verarbeitungsweise nach dem Einstufenverfahren wurden die in den Beispielen der in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Einsatzstoffe miteinander zur Reaktion gebracht.

- 5 Es wurden Polyurethanschäume gemäß den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Rezepturen hergestellt. Aufgeführt sind die Anteile der Komponenten in Gewichts-Teilen. Es wurden qualitativ hochwertige Weichschaumstoffe mit einheitlicher Zellstruktur erhalten, die durch Ermittlung der Rohdichten und Stauchhärten charakterisiert wurden.

Tabelle 1: Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen

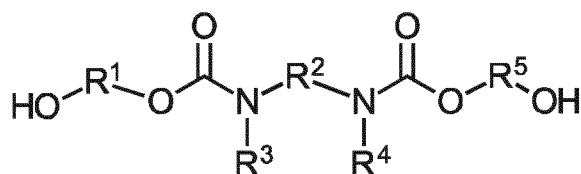
10

Beispiel	7a	7b	8a	8b
Polyol aus Beispiel 4	100	100	-	-
Polyol aus Beispiel 6	-	-	100	100
Stabilisator 1	1,2	1,2	1,2	1,2
Katalysator 1	0,15	0,12	0,15	0,12
Katalysator 2	0,12	0,18	0,12	0,18
Wasser	2,50	4,50	2,50	4,50
Isocyanat 1	34,1	55,0	34,4	55,2
NCO-Index	104	106	104	106
Rohdichte (kg/m ³)	41,2	28,0	37,4	25,6
Stauchhärte, 4.Zyklus (kPa)	4,1	4,1	3,4	4,2

Die Beispiele 7a, 7b, 8a und 8b belegen, dass die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole für die Herstellung von Polyurethanen (hier: Polyurethan-Weichschaumstoffe) geeignet sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, gemäß Formel (II) als H-funktionelle Starterverbindung eingesetzt wird,



(II)

wobei

R^1 bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, das gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein kann und substituiert sein kann,

R^2 bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, C_3 bis C_{24} - Cycloalkylen, C_4 bis C_{24} - Arylen, C_5 bis C_{24} - Aralkylen, C_2 bis C_{24} - Alkenylen, C_2 bis C_{24} - Alkinylen, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können,

R^3 bedeutet H, lineares oder verzweigtes C_1 bis C_{24} - Alkyl, C_3 bis C_{24} - Cycloalkyl, C_4 bis C_{24} - Aryl, C_5 bis C_{24} - Aralkyl, C_2 bis C_{24} - Alkenyl, C_2 bis C_{24} - Alkynyl, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können,

R^4 bedeutet H, lineares oder verzweigtes C_1 bis C_{24} - Alkyl, C_3 bis C_{24} - Cycloalkyl, C_4 bis C_{24} - Aryl, C_5 bis C_{24} - Aralkyl, C_2 bis C_{24} - Alkenyl, C_2 bis C_{24} - Alkynyl, die jeweils gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein können und/oder jeweils mit Alkyl, Aryl und/oder Hydroxyl substituiert sein können,

R^5 bedeutet lineares oder verzweigtes C_2 bis C_{24} - Alkylen, das gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S oder N unterbrochen sein kann und substituiert sein kann, und wobei R^1 bis R^5 identisch oder voneinander verschieden sein können.

5 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei

$R^1 = CH_2-CH_2$ oder $CH_2-CH(CH_3)$,

$R^2 = C_2$ bis C_{24} - Alkylen,

$R^3 = R^4 = H$, und

$R^5 = CH_2-CH_2$ oder $CH_2-CH(CH_3)$ bedeuten.

10

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, erhältlich ist durch Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit Verbindungen, die mindestens zwei Amino-Gruppen aufweisen.

15

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, erhältlich ist durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit Verbindungen, die mindestens zwei Amino-Gruppen aufweisen.

20

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, erhältlich ist durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit Diaminen gemäß Formel (III).

25



wobei R^2 bis R^4 identisch oder voneinander verschieden sein können und die in Ansprüchen 3 bis 4 genannte Bedeutung haben.

30

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol, der zwei Urethangruppen enthält, erhältlich ist durch Umsetzung von Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat mit mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiamin, Diaminopropan, Diaminopentan, Diaminohexan, Diaminooctan, Diaminodecan, Diaminododecan, Diaminooctadecan, Diaminoeicosan, Isophorondiamin, Toluyldiamin, und

35

Methyldianilin.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Anlagerung in Gegenwart mindestens eines DMC-Katalysators erfolgt.
- 5 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, als H-funktionelle Startersubstanz während der Reaktion kontinuierlich in den Reaktor zudosiert wird, und wobei das resultierende Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktor nach einer vorwählbaren mittleren Verweilzeit entfernt wird.
- 10 11. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei ein H-funktionelles Starterpolyol **S-I** und der Doppelmetallcyanid-Katalysator in einem Reaktor vorgelegt werden und dann wenigstens ein Alkohol, der mindestens zwei Urethangruppen enthält, kontinuierlich gemeinsam mit einem oder mehreren Alkylenoxiden in diesen Reaktor zudosiert werden, wobei das H-funktionelle Starterpolyol **S-I** eine OH-Zahl im Bereich von
15 3 mg KOH/g bis 1000 mg KOH/g aufweist, und wobei das resultierende Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktor nach einer vorwählbaren mittleren Verweilzeit entfernt wird.
- 20 12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei zusätzlich auch DMC-Katalysator kontinuierlich in den Reaktor dosiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/061216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/26 C08G18/50
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102 44 283 A1 (BASF AG [DE]) 1 April 2004 (2004-04-01) examples 1-8 -----	1-12
A	WO 2006/034411 A2 (HENKEL CORP [US]; JACOBINE ANTHONY F [US]; NAKOS STEVEN T [US]) 30 March 2006 (2006-03-30) paragraphs [0028], [0029], [0032] -----	1-12
A	EP 1 241 199 A1 (BAYER AG [DE]; BORCHERS GMBH [DE]) 18 September 2002 (2002-09-18) paragraphs [0011], [0013]; claims 1,13; compound II -----	1-12
A	EP 0 819 712 A1 (BASF AG [DE]) 21 January 1998 (1998-01-21) page 5, line 9 - line 22 ----- -/-	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 2016

Date of mailing of the international search report

15/07/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/061216

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/004209 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WAMPRECHT CHRISTIAN [DE]; GUERTLER CHRI) 12 January 2012 (2012-01-12) page 2, line 1 - line 3 page 4, line 18 - line 28; claim 1 -----	1-12
A	WO 2005/100430 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]; SLARK ANDREW [GB]; WILLIAMS NEAL [GB]; TO) 27 October 2005 (2005-10-27) page 4, line 19 - line 27 -----	3,4
A	US 4 820 830 A (BLANK WERNER J [US]) 11 April 1989 (1989-04-11) the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/061216

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10244283	A1	01-04-2004	AU	2003273863	A1	19-04-2004
			DE	10244283	A1	01-04-2004
			WO	2004029131	A1	08-04-2004

WO 2006034411	A2	30-03-2006	CN	101048438	A	03-10-2007
			EP	1799737	A2	27-06-2007
			JP	2008514760	A	08-05-2008
			US	2008064842	A1	13-03-2008
			WO	2006034411	A2	30-03-2006

EP 1241199	A1	18-09-2002	AT	309282	T	15-11-2005
			CA	2374870	A1	12-09-2002
			DE	10111793	A1	26-09-2002
			DE	50204812	D1	15-12-2005
			DK	1241199	T3	30-01-2006
			EP	1241199	A1	18-09-2002
			ES	2252333	T3	16-05-2006
			JP	4128786	B2	30-07-2008
			JP	2002265547	A	18-09-2002
			US	2003065088	A1	03-04-2003
			US	2004054117	A1	18-03-2004

EP 0819712	A1	21-01-1998	AT	260309	T	15-03-2004
			CA	2210300	A1	19-01-1998
			DE	19629160	A1	22-01-1998
			DE	59711326	D1	01-04-2004
			DK	0819712	T3	13-04-2004
			EP	0819712	A1	21-01-1998
			ES	2216082	T3	16-10-2004
			US	5925687	A	20-07-1999

WO 2012004209	A1	12-01-2012	BR	112013000260	A2	24-05-2016
			CA	2804134	A1	12-01-2012
			CN	103097425	A	08-05-2013
			EP	2591036	A1	15-05-2013
			ES	2463967	T3	29-05-2014
			JP	2013537565	A	03-10-2013
			KR	20130089642	A	12-08-2013
			SG	186833	A1	28-02-2013
			US	2013150526	A1	13-06-2013
			WO	2012004209	A1	12-01-2012

WO 2005100430	A1	27-10-2005	AT	458768	T	15-03-2010
			AU	2005233529	A1	27-10-2005
			CA	2558361	A1	27-10-2005
			CN	1930204	A	14-03-2007
			EP	1727845	A1	06-12-2006
			ES	2340294	T3	01-06-2010
			KR	20060127232	A	11-12-2006
			RU	2382053	C2	20-02-2010
			US	2005215702	A1	29-09-2005
			WO	2005100430	A1	27-10-2005

US 4820830	A	11-04-1989	CA	1341178	C	13-02-2001
			DE	3789016	D1	17-03-1994
			DE	3789016	T2	07-07-1994
			EP	0280815	A2	07-09-1988
			ES	2061517	T3	16-12-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/061216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP H072704 B2	18-01-1995
		JP S63227557 A	21-09-1988
		US 4820830 A	11-04-1989

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G65/26 C08G18/50
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 102 44 283 A1 (BASF AG [DE]) 1. April 2004 (2004-04-01) Beispiele 1-8	1-12
A	WO 2006/034411 A2 (HENKEL CORP [US]; JACOBINE ANTHONY F [US]; NAKOS STEVEN T [US]) 30. März 2006 (2006-03-30) Absätze [0028], [0029], [0032]	1-12
A	EP 1 241 199 A1 (BAYER AG [DE]; BORCHERS GMBH [DE]) 18. September 2002 (2002-09-18) Absätze [0011], [0013]; Ansprüche 1,13; Verbindung II	1-12
A	EP 0 819 712 A1 (BASF AG [DE]) 21. Januar 1998 (1998-01-21) Seite 5, Zeile 9 - Zeile 22	1-12
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juli 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/07/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2012/004209 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WAMPRECHT CHRISTIAN [DE]; GUERTLER CHRI) 12. Januar 2012 (2012-01-12) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 4, Zeile 18 - Zeile 28; Anspruch 1 -----	1-12
A	WO 2005/100430 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]; SLARK ANDREW [GB]; WILLIAMS NEAL [GB]; TO) 27. Oktober 2005 (2005-10-27) Seite 4, Zeile 19 - Zeile 27 -----	3,4
A	US 4 820 830 A (BLANK WERNER J [US]) 11. April 1989 (1989-04-11) das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/061216

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10244283	A1	01-04-2004	AU 2003273863 A1 19-04-2004
		DE 10244283 A1	01-04-2004
		WO 2004029131 A1	08-04-2004
WO 2006034411	A2	30-03-2006	CN 101048438 A 03-10-2007
		EP 1799737 A2	27-06-2007
		JP 2008514760 A	08-05-2008
		US 2008064842 A1	13-03-2008
		WO 2006034411 A2	30-03-2006
EP 1241199	A1	18-09-2002	AT 309282 T 15-11-2005
		CA 2374870 A1	12-09-2002
		DE 10111793 A1	26-09-2002
		DE 50204812 D1	15-12-2005
		DK 1241199 T3	30-01-2006
		EP 1241199 A1	18-09-2002
		ES 2252333 T3	16-05-2006
		JP 4128786 B2	30-07-2008
		JP 2002265547 A	18-09-2002
		US 2003065088 A1	03-04-2003
		US 2004054117 A1	18-03-2004
EP 0819712	A1	21-01-1998	AT 260309 T 15-03-2004
		CA 2210300 A1	19-01-1998
		DE 19629160 A1	22-01-1998
		DE 59711326 D1	01-04-2004
		DK 0819712 T3	13-04-2004
		EP 0819712 A1	21-01-1998
		ES 2216082 T3	16-10-2004
		US 5925687 A	20-07-1999
WO 2012004209	A1	12-01-2012	BR 112013000260 A2 24-05-2016
		CA 2804134 A1	12-01-2012
		CN 103097425 A	08-05-2013
		EP 2591036 A1	15-05-2013
		ES 2463967 T3	29-05-2014
		JP 2013537565 A	03-10-2013
		KR 20130089642 A	12-08-2013
		SG 186833 A1	28-02-2013
		US 2013150526 A1	13-06-2013
		WO 2012004209 A1	12-01-2012
WO 2005100430	A1	27-10-2005	AT 458768 T 15-03-2010
		AU 2005233529 A1	27-10-2005
		CA 2558361 A1	27-10-2005
		CN 1930204 A	14-03-2007
		EP 1727845 A1	06-12-2006
		ES 2340294 T3	01-06-2010
		KR 20060127232 A	11-12-2006
		RU 2382053 C2	20-02-2010
		US 2005215702 A1	29-09-2005
		WO 2005100430 A1	27-10-2005
US 4820830	A	11-04-1989	CA 1341178 C 13-02-2001
		DE 3789016 D1	17-03-1994
		DE 3789016 T2	07-07-1994
		EP 0280815 A2	07-09-1988
		ES 2061517 T3	16-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/061216

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		JP H072704 B2	18-01-1995
		JP S63227557 A	21-09-1988
		US 4820830 A	11-04-1989
