

(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
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/020787 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/48, (74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
C07D 301/12, B01J 27/26, C08G 65/26
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09781
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. September 2002 (02.09.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 43 195.3 4. September 2001 (04.09.2001) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **MÜLLER, Ulrich** [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE). **TELES, Joaquim, Henrique** [PT/DE]; Reiherstrasse 29 a, 67166 Otterstadt (DE). **BOHRES, Edward** [DE/DE]; Grünerstrasse 3, 67061 Ludwigshafen (DE). **BAUER, Stephan** [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, 49179 Ostercappeln (DE). **RUPPEL, Raimund** [DE/DE]; Braunschweiger Strasse 8, 01127 Dresden (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** INTEGRATED METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAMS

(54) **Bezeichnung:** INTEGRIERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-SCHÄUMEN

(57) **Abstract:** The invention relates to an integrated method for the production of a polyurethane, comprising at least the following steps: (1) epoxidation of propene with at least one hydroperoxide to give propylene oxide; (2) reaction of the propylene oxide from step (1), or a mixture of the propylene oxide from step (1) and at least one further alkylene oxide to give a polyether alcohol, using at least one multi-metal cyanide compound as catalyst; (3) reaction of a polyether alcohol from step (2) with at least one isocyanate and polyurethanes which may be produced by a method as above and moulded bodies comprising a said polyurethane.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans aufweisend mindestens die folgenden Schritte: (1) Epoxidation von Propen mit mindestens einem Hydroperoxid zu Propylenoxid; (2) Umsetzung des Propylenoxids aus Schritt (1) oder eines Gemisches aus dem Propylenoxid aus Schritt (1) und mindestens einem weiteren Alkylenoxid zu einem Polyetheralkohol unter Verwendung mindestens einer Multimetalcyanidverbindung als Katalysator; (3) Umsetzung eines Polyetheralkohols aus Schritt (2) mit mindestens einem Isocyanat; sowie Polyurethane, die gemäss einem erfindungsgemässen Verfahren herstellbar sind und Formkörper, die ein erfindungsgemässes Polyurethan enthalten.



WO 03/020787 A1

Integriertes Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen aus Isocyanaten und Polyetherpolyolen und/oder modifizierten Polyetherolen, die unter Verwendung von Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere durch die Verwendung von Multimetallcyanid-Verbindungen als Katalysator, wobei das Propylenoxid durch Epoxidation von Propen mit mindestens einem Hydroperoxid hergestellt wird. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung Polyurethane, die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind, sowie Formkörper, die ein erfindungsgemäß hergestelltes Polyurethan enthalten.

Erfindungsgemäß hergestellte Polyurethane eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen, Polyurethan Gießhäuten und Elastomeren.

20

Die Eigenschaften des Polyurethans, wie mechanische Eigenschaften, Geruch, hängen insbesondere stark von den zur Herstellung verwendeten Isocyanaten und Polyetheralkoholen und gegebenenfalls von den verwendeten Treibmitteln ab. Insbesondere die Struktur der Polyetheralkohole hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der erhaltenen Polyurethane. Die Eigenschaften der Polyetheralkohole werden dabei durch das Herstellverfahren der Polyetheralkohole und insbesondere durch die Eigenschaften und das Herstellverfahren der Edukte beeinflusst.

25

Die Reduktion der Verunreinigungen in dem Propylenoxid und/oder Herstellung der Polyetheralkohole und/oder Polyurethane ist von vielfältigem Interesse. Von der Automobil- und Möbelindustrie werden zunehmend Polyurethane verlangt,

30

die möglichst frei von Geruchsstoffen und Emissionen sind. So schreibt zum Beispiel die Prüfvorschrift von DaimlerChrysler PB VWL 709 vom 11.01.2001 verbindlich vor, dass Fahrzeuginnenteile einen maximalen Emissionswert für flüchtige Substanzen von 100 ppm und für kondensierbare Substanzen von 250 ppm aufweisen.

Zum einem führen die Verunreinigungen in den Polyurethanen in vielen Fällen zu geruchsintensiven Verbindungen. Dadurch sind die Polyurethane oder Polyurethan-Schaumstoffe nur eingeschränkt einsetzbar. Zum anderen führen die Verunreinigungen zu monofunktionellen Nebenverbindungen, wie insbesondere Allylalkohole, die die Funktionalität der Polyole gegenüber der theoretischen Starterfunktionalität herabsetzen und damit die mechanischen Eigenschaften signifikant verschlechtern, insbesondere beispielsweise Zugfestigkeit, Dehnung, Weiterreißfestigkeit, Härte und Abriebsfestigkeit.

Propylenoxid, hergestellt nach bekannten Verfahren zur Herstellung, die beispielsweise in Weissermel, Arpe "Industrielle Organische Chemie", VCH-Verlag, Weinheim, 4. Auflage, Seiten 288 bis 318 beschrieben sind, weist den Nachteil auf, dass deutliche Verunreinigungen im Propylenoxid enthalten sind. Die Verunreinigung liegen in einem Bereich von 5 bis 100 ppm.

Polyetheralkohole können beispielsweise durch basen- oder säurekatalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an polyfunktionelle Starterverbindungen hergestellt werden. Als Starterverbindungen sind beispielsweise Wasser, Alkohole, Säuren oder Amine oder Gemischen aus zwei oder mehr davon geeignet. Der Nachteil derartiger Herstellungsverfahren liegt insbesondere darin, dass aufwendige Reinigungsschritte nötig sind, um die Katalysatorreste vom Reaktionsprodukt abzutrennen. Darüber hinaus steigt bei derartig hergestellten Polyetherpolyolen mit zunehmender Kettenlänge der Gehalt an monofunktionellem Produkt und geruchsintensiven Verbindungen, die für die Polyurethanherstellung nicht erwünscht sind.

Die Verringerung der Funktionalität ist insbesondere für Elastomere von Nachteil, da die verwendeten Polyetheralkohole in der Regel bifunktionell sind. Durch die monofunktionellen Verunreinigungen im Polyetheralkohol wird die Funktionalität
5 kleiner als 2, was eine signifikante Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Polyurethans, insbesondere Zugfestigkeit und Dehnung bewirkt.

Die durch die Nebenreaktionen der basen- oder säurekatalysierten Umsetzung entstehenden Nebenverbindungen sind darüber hinaus zum Teil als Geruchsträger
10 im Polyurethan enthalten. Zu nennen sind beispielsweise Aldehyde, insbesondere Propionaldehyd, Cycloacetale, Allylalkohole und deren Umsetzungsprodukte. Von der Auto- und Möbelindustrie werden zunehmend geruchsarme oder geruchslose Polyetherole und Polyurethane gefordert.

15 Multimetallcyanid-Verbindungen sind aus dem Stand der Technik als Katalysatoren für Polyadditionen, insbesondere für Ring-öffnende Polymerisationen von Alkylenoxiden bekannt, wie beispielsweise in der EP-A 0 892 002, EP-1 0 862 977 und in der EP-A 0 755 716 beschrieben.

20 Die WO 01/16209 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an H-funktionelle Starterverbindungen in Gegenwart einer Multimetallcyanidverbindung.

25 So beschreibt beispielsweise die WO 00/78837 die Verwendung von mittels Multimetallcyanid-Katalysatoren aus Propylenoxid hergestellten Polyetherpolyolen zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen. Problematisch ist hierbei jedoch, dass bereits geringe Mengen von Verunreinigungen im Propylenoxid zur Belegung des Multimetallcyanid-Katalysators führen und damit die Aktivität des
30 Katalysators senken. Darüber hinaus können Verunreinigungen im Polyetherpo-

lyol, die bereits im Propylenoxid vorlagen, zu einer Verunreinigung des hergestellten Polyurethans führen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere niedermolekulare Verbindungen zu nennen, die zu einer Geruchsbelästigung führen. Derartige Verunreinigungen können aus den Propylenoxid oder den daraus hergestellten polymeren Produkten nur durch aufwendige Reinigungsschritte entfernt werden. Als Verunreinigungen sind insbesondere Aldehyde und Ketone zu nennen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag daher darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bereitzustellen, das ohne aufwendige Reinigungsschritte der Edukte und Zwischenprodukte Polyurethane liefert, die arm an Verunreinigungen, insbesondere an niedermolekularen geruchsintensiven Verbindungen, sind.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans aufweisend mindestens die folgenden Schritte:

- (1) Epoxidation von Propen mit mindestens einem Hydroperoxid zu Propylenoxid;
- (2) Umsetzung des Propylenoxids aus Schritt (1) oder eines Gemisches aus dem Propylenoxid aus Schritt (1) und mindestens einem weiteren Alkylenoxid zu einem Polyetheralkohol, insbesondere durch die Verwendung von Multimetallcyanid-Verbindungen als Katalysator;
- (3) Umsetzung eines Polyetheralkohols aus Schritt (2) mit mindestens einem Isocyanat.

Unter Polyetheralkoholen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polyetherpolyole und modifizierte Polyetherole verstanden, die unter Verwendung von Propylenoxid erhältlich sind.

- 5 -

Als besonders geeignetes Hydroperoxid für die Epoxidation gemäß Schritt (1) hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasserstoffperoxid erwiesen. Dieses kann außerhalb der Umsetzung gemäß (1) aus Wasserstoff und Sauerstoff oder in situ in der Umsetzung gemäß (1) hergestellt werden.

5

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans, wobei das in Schritt (1) eingesetzte Hydroperoxid Wasserstoffperoxid ist.

10 Die Epoxidation gemäß Schritt (1) ist prinzipiell beispielsweise aus der DE 10055652.3 und weiteren Patentanmeldungen der Anmelderin wie z. B. DE 10032885.7, DE 10032884.9, DE 10015246.5, DE 19936547.4, DE 19926725.1, DE 19847629.9, DE 19835907.1, DE 19723950.1, deren diesbezüglicher Inhalt von vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung
15 einbezogen wird, bekannt. Mittels der Epoxidation gemäß Schritt (1) wird Propylenoxid in einer hohen Reinheit erhalten. So weist das Propylenoxid insbesondere einen Gehalt an C6-Verbindungen von < 1 ppm auf.

Unter C6-Verbindungen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise 2-Methylpentan, 4-Methylpenten-1, n-Hexan, Hexene wie 1-Hexen, sowie Komponenten mit 6 C-Atomen und zusätzlich einer oder mehrerer funktionellen Gruppen aus der Klasse der Aldehyde, Carbonsäuren, Alkohole, Ketone, Ether verstanden. Weitere unerwünschte Verunreinigungen sind Propanderivate, insbesondere chlorierte Propanderivate, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Aceton,
25 Dioxolane, Allylalkohol, Pentan, Methylpentane, Furan, Hexan, Hexen, Methoxypropan oder auch Methanol.

Als weitere Nebenkomponenten kann das in Schritt (1) erhaltene Propylenoxid auch noch bis zu 100 ppm, insbesondere bis zu 40 ppm Methanol und bis zu 10
30 ppm, bevorzugt bis zu 4 ppm Acetaldehyd enthalten.

- 6 -

Gegenüber anderen bekannten Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid, die beispielsweise in Weissermel, Arpe "Industrielle Organische Chemie", VCH-Verlag, Weinheim, 4. Auflage, Seiten 288 bis 318 beschrieben sind, wird mittels des erfindungsgemäßen Schritt (1) Propylenoxid erhalten, das sehr geringe Verunreinigungen an C6-Komponenten und keine chlororganischen Verunreinigungen enthält.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans, wobei das in Schritt (1) erhaltene Propylenoxid einen Gehalt an C6-Verunreinigungen < 1 ppm aufweist.

Geeignete Bedingungen für die Epoxidation gemäß Schritt (1) sind beispielsweise in der DE 100 55 652.3 beschrieben.

Die Umsetzung des Propens mit einem Hydroperoxid, insbesondere Wasserstoffperoxid, findet im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators statt. Als Katalysatoren zur Umsetzung des Propylens zu Propylenoxid sind prinzipiell alle, bevorzugt alle heterogenen Katalysatoren denkbar, die für die jeweilige Umsetzung geeignet sind.

Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches Material wie z.B. einen Zeolith umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material ein Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zinn-, Germanium- oder Zirkonium-haltigen Zeolith umfassen.

Im besonderen existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, dass sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder
5 kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zinn-, Germanium-, Zirkonium enthaltende Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur zu nennen, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-,
10 AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-,
15 ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-,
20 VNI-, VSV-, WEI-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

25

Als besonders bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Als weiter bevorzugt sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu beta-Zeolith
30 isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Insbesondere bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein heterogener Katalysator, der das titanhaltige Silikalit TS-1 umfasst, verwendet.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher eine integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans, wobei die Epoxidation gemäß Schritt (1) in Gegenwart eines Zeolithkatalysators, insbesondere eines titanhaltigen Zeolithkatalysators, durchgeführt wird.
- 10 Das durch die Epoxidation gemäß Schritt (1) erhaltene Propylenoxid wird erfindungsgemäß in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren zu einem Polyetheralkohol umgesetzt. Als Katalysatoren sind dabei besonders (a) basische Katalysatoren, wie beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide, insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholate, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, (b) saure Katalysatoren wie beispielsweise Lewis-Säuren, wie beispielsweise Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat und Bleicherden, sowie heterogene Katalysatoren wie Multimetallcyanidkatalysatoren zu nennen.
- 15
- 20 Üblicherweise wird nach der Synthese der Katalysator durch Neutralisation, Destillation und Filtration entfernt. Im Falle der Multimetallcyanid-Katalyse wird der Katalysator abfiltriert, durch Filtration abgereichert und/oder verbleibt im Polyetherol.
- 25 In einer ganz bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung zu Polyetheralkoholen in Gegenwart von Multimetallcyanidkatalysatoren durchgeführt.

Bei der Umsetzung zu Polyetheralkoholen kann das gemäß Schritt (1) erhaltene Propylenoxid direkt in die Umsetzung gemäß Schritt (2) eingesetzt werden. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso möglich, dass das Propylenoxid aus Schritt (1) zunächst behandelt wird, beispielsweise gereinigt wird. Als

30

Reinigung kommt erfindungsgemäß beispielsweise Feindestillation in Frage. Geeignete Verfahren werden beispielsweise in der EP-B 0 557 116 beschrieben.

Das gemäß Schritt (1) erhaltene Propylenoxid kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung alleine oder zusammen mit mindestens einem weiteren Alkylenoxid eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung eines Polyetheralkohols gemäß Schritt (2) neben dem gemäß Schritt (1) erhaltenen Propylenoxid prinzipiell alle Alkylenoxide eingesetzt werden, die dem Fachmann bekannt sind. Insbesondere werden substituierte oder unsubstituierte Alkylenoxide mit 2 bis 24 C-Atomen, beispielsweise Alkylenoxide mit Halogen-, Hydroxy-, nicht cyclische Ether- oder Ammoniumsubstituenten eingesetzt.

Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise: Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Epoxy-2-methylpropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, 1,2-Epoxy-3-methylbutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Epoxy-3-methylpentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, 1,2-Epoxycyclopentan, 1,2-Epoxycyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyloxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 2,3-Epoxy-methylether, 2,3-Epoxyethylether, 2,3-Epoxyisopropylether, 2,3-Epoxy-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxypentylacetat, 2,3-Epoxypropanmethacrylat, 2,3-Epoxypropanacrylat, Glycidylbutyrat, Methylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Trimethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)morpholin, 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Insbesondere sind zu nennen: aliphatische 1,2-Alkylenoxide mit 2 bis 4 C-Atomen, beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid oder Isobutylenoxid, aliphatische 1,2-Alkylenoxide mit 5 bis 24 C-Atomen, cycloaliphatische Alkylenoxide, beispielsweise Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid oder Cyclo-

dodecatrien-(1,5,9)-monoxid, araliphatische Alkylenoxide, beispielsweise Styroloxid.

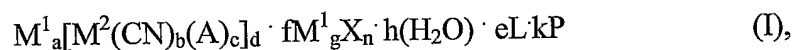
Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ethylenoxid,
5 1,2-Epoxypropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, Styroloxid, Vinyloxiran und
deren beliebige Mischungen untereinander, insbesondere Ethylenoxid, 1,2-
Epoxypropan und Mischungen aus Ethylenoxid und 1,2-Epoxypropan.

10 Sofern neben dem gemäß Schritt (1) erhaltenen Propylenoxid mindestens ein
weiteres Alkylenoxid eingesetzt wird, ist es erfindungsgemäß möglich, dass ein
Gemisch aus dem gemäß Schritt (1) erhaltenen Propylenoxid und mindestens ei-
nem weiteren Alkylenoxid eingesetzt wird. Ebenso ist es im Rahmen der vorlie-
genden Erfindung jedoch möglich, dass das gemäß Schritt (1) erhaltene Propylen-
oxid und mindestens ein weiteres Alkylenoxid nacheinander zugesetzt werden.

15 Die durch die Umsetzung gemäß Schritt (2) erhaltenen Polyetheralkohole können
beispielsweise auch Blockstrukturen aufweisen. Die Struktur der Polyetheralko-
hole kann dabei durch geeignete Reaktionsbedingungen in weiten Bereichen ge-
steuert werden. Geeignete Reaktionsbedingungen für die Umsetzung gemäß
20 Schritt (2) sind beispielsweise in der WO 99/16775 beschrieben.

Die gemäß Schritt (2) erhaltenen Polyetheralkoholen können für die Umsetzung
gemäß Schritt (3) gegebenenfalls modifiziert werden. Als modifizierte Polyethe-
role sind insbesondere zu nennen Pfropfpolyetherpolyole, insbesondere solche,
25 die durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethe-
rolen hergestellt werden, Polyharnstoffdispersionen (PHD-Polyole), die durch
Umsetzung von Diisocyanaten und Diaminen in Gegenwart von Polyetherolen
hergestellt werden und Polyisocyanat-Polyadditions-Polyole (PIPA-Polyole), die
30 durch Umsetzung von Diisocyanaten und Aminoalkoholen in Gegenwart von
Polyetherolen hergestellt werden, zu nennen.

Die Umsetzung gemäß Schritt (2) erfolgt in Gegenwart einer Multimetallcyanid-
 verbindung als Katalysator. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in der
 WO 99/16775 und der DE 10117273.7 beschrieben. Erfindungsgemäß werden
 insbesondere Multimetallcyanidverbindung der allgemeinen Formel I als Kataly-
 5 sator für die Umsetzung gemäß Schritt (2) eingesetzt:



in der

10

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe beste-
 hend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} ,
 Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} ,
 Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} ,
 15 Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,

- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe beste-
 hend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} ,
 Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,

20

- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der
 Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cy-
 anid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat,
 Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydro-
 genphosphat oder Hydrogencarbonat sind,

25

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Grup-
 pe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polye-
 thern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, pri-
 30 mären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-

- 12 -

Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,

- 5 - k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- 10 - e die Anzahl der Ligandenmoleküle und eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f, k, h und m unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze
15 Zahl größer 0 oder 0 sind.

Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), 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, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger
25 Alkohole und Glycoside.

Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k
30 gleich null ist, sind kristalline Multimetallcyanidverbindungen bevorzugt. Im Fall,

dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Multimetalcyanidverbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Multimetalcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Multimetalcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Multimetalcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Multimetalcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

25

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f , e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Multimetalcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen

von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten (WO 98/06312). Die Katalysatoren können entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden (US 5,158,922).

5

Ebenfalls geeignete Katalysatoren werden in der Anmeldung WO 01/03830 beschrieben. Derartige Multimetallcyanid-Katalysatoren werden mit organischen Sulfonen der allgemeinen Form R-S(O)₂-R oder Sulfoxiden der allgemeinen Form R-S(O)-R als organischem komplexierenden Agens hergestellt. Als Vorteile des Katalysators sind kurze Induktionszeiten und moderate Exothermie zu nennen. In 10 WO 01/03831 wird eine weitere Variante der Katalysatorsynthese beschrieben. Dabei werden Multimetallcyanid-Katalysatoren durch eine „Incipient Wetness Method“ synthetisiert. Diese Katalysatoren können ebenfalls für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

15

Weitere erfindungsgemäß geeignete Multimetallcyanid-Katalysatoren aus Metal[hexacyanometallat-hexanitrometallat] werden in der Anmeldung WO 01/04182 erwähnt. Die dort genannten Ausgangsverbindungen sind kostengünstiger, als die in der Regel verwendete Zinkhexacyanocobaltate. Außerdem zeigen 20 die Katalysatoren kürzere Induktionszeiten und in manchen Fällen zeigen sie eine moderate Exothermie. Die so hergestellte Multimetallcyanid-Katalysatoren können aber auch geträgert werden, wie in den Anmeldungen WO 01/04180 (Polycarbonsäuren) und WO 01/04177 (Zeolithe) beschrieben wird. Dadurch kann eine einfache Abtrennung des Katalysators erreicht werden.

25

Ein ebenfalls erfindungsgemäß geeigneter Multimetallcyanid-Katalysator kann gemäß der WO 01/04181 auf Basis von Hexacyanocobaltat-Nitroferrocyanid hergestellt werden. Diese Katalysatoren zeigen kurze Induktionszeiten bei der Polymerisation von Alkylenoxide zu Polyethern.

Insbesondere als Katalysator geeignet sind für das erfindungsgemäße Verfahren Multimetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

5

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans, wobei die Multimetallcyanidverbindung Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthält.

- 10 Erfindungsgemäß wird gemäß Schritt (2) Propylenoxid aus Schritt (1) oder ein Gemisch aus dem Propylenoxid aus Schritt (1) und mindestens einem weiteren Alkylenoxid mit einer Starterverbindung umgesetzt.

Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Di-
15 carbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-,
20 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4- und 2,6-Tolylendiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-di-phenylmethan. Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, Dialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie z. B. Triethano-
25 lamin, und Ammoniak sowie mehrwertige Alkohole, wie Monoethylenglykol, Propandiol-1,2 und-1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose. Bevorzugt werden als Polyetherpolyalkohole Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Wasser, Monoethylenglykol, Diethylenglykol,
30 Propandiol-1,2, Dipropylenglykol Glycerin, Trimethylolpropan, Ethylendiamin,

Triethanolamin, Pentaerythrit, Sorbit und/oder Saccharose einzeln oder in Mischungen eingesetzt.

Die Startersubstanzen können erfindungsgemäß auch in Form von Alkoxyaten, insbesondere solche mit einem Molekulargewicht Mw in Bereich von 62 bis
5 15000 g /Mol zum Einsatz kommen.

Ebenso geeignet sind jedoch auch Makromoleküle mit funktionellen Gruppen, die aktive Wasserstoff-Atome aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, insbesondere solche, die in der WO 01/16209 genannt sind.

10

Die gemäß Schritt (2) erhaltenen Polyetheralkohole können gemäß Schritt (3) mit Isocyanaten umgesetzt werden. Dabei kann Schritt (3) direkt an Schritt (2) anschließen. Es ist jedoch ebenso möglich, dass ein zusätzlicher Schritt, insbesondere ein Reinigungsschritt, zwischen Schritt (2) und Schritt (3) durchgeführt wird.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können ein oder mehrere Isocyanate eingesetzt werden. Neben dem Polyetheralkohol, der aus Schritt (2) erhalten wird, können für die Umsetzung gemäß Schritt (3) auch noch weitere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere mit Hydroxylgruppen,
20 eingesetzt werden.

Als weitere OH-Komponenten können beispielsweise Polyester, weitere Polyether, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesterether und dergleichen eingesetzt werden.
25

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen
30

hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im
5 Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol,
10 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z. B. Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. Hydroxycapronsäure. Zur
15 Herstellung der Polyesterpolyole können die organischen, z. B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen, Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u. a., in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis
25 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in
30 flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schlepmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des

Kondensationswassers durchgeführt werden. Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2, polykondensiert. Die erhaltenen Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und eine Hydroxylzahl von bevorzugt 20 bis 200 mgKOH/g. Des Weiteren können als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen Diole, Triole und/oder Polyole mit Molekulargewichten von 60 bis <400 eingesetzt werden, beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylol-Propan und niedermolekulare Hydroxylgruppen haltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Erfindungsgemäß wird der Polyetheralkohol aus Schritt (2) mit mindestens einem Isocyanat umgesetzt. Prinzipiell sind erfindungsgemäß alle dem Fachmann bekannten Isocyanate geeignet. Insbesondere sind zu nennen: aromatische, araliphatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische organische Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyltetramethylendiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylendiisocyanat-1,5, Tetramethylendiisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI) und/oder Hexamethylendiisocyanat-1,6 (HDI); cycloaliphatische Diisocyanate wie Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomeregemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomeregemische und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-

isocyanatomethylcyclohexan (IPDI). Des weiteren sind als Isocyanate beispielhaft zu nennen: 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und die entsprechenden Isomeren- gemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomere ngemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten, 5 Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'- Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Außer- dem können Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate eingesetzt werden. Des weiteren können modifizierte Isocyanate, d.h. Isocyanurat- 10 , Biuret-, Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretidion- und/oder Uret- hanggruppen, letztere im Folgenden auch als Urethangruppen-modifiziert bezeich- net, enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate in dem erfindungsgemäßen Verfah- ren eingesetzt werden. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Uret- hanggruppen enthaltende organische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 50 bis 15 10 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge- wicht, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis 6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes 4,4'- Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'- 20 Diphenylmethandiisocyanatmischungen, modifiziertes Roh-MDI oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Die- thylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypro- pylenpolyoxyethenglykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO- 25 Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus den beschriebenen Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'- Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh- 30 MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen enthaltende Poly- isocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%,

bezogen auf das Gesamtgewicht, z. B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat. Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z. B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden. Als modifizierte Isocyanate setzt man bevorzugt isocyanuratisierte, biuretisierte und/oder Urethangruppen-modifizierte aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate, beispielsweise die bereits genannten, ein, die nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder cyanuratisiert worden sein können und
5 mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei freie Isocyanatgruppen aufweisen, besonders bevorzugt drei freie Isocyanatgruppen aufweisen. Die Trimerisierung der Isocyanate zur Herstellung der Isocyanate mit Isocyanuratstruktur kann bei üblichen Temperaturen in Gegenwart bekannter Katalysatoren, beispielsweise Phosphinen und/oder Phosphinderivaten, Aminen, Alkalisalzen, Metallverbindungen und/oder Mannichbasen erfolgen. Trimerisierte Isocyanate enthaltend Isocyanuratstrukturen sind zudem kommerziell erhältlich. Isocyanate mit Biuretstrukturen können nach allgemein bekannten Verfahren beispielsweise durch Reaktion von den genannten Diisocyanaten mit Wasser oder beispielsweise Diaminen hergestellt werden, wobei als Zwischenprodukt ein Harnstoffderivat gebildet wird.
15 Auch biuretisierte Isocyanate sind kommerziell erhältlich.

Die Umsetzung gemäß Schritt (3) erfolgt unter den dem Fachmann bekannten Bedingungen. Geeignete Reaktionsbedingungen sind beispielsweise in Becker, Braun "Polyurethane", Kunststoffhandbuch, Band 7, Carl Hanser Verlag, München, 3. Auflage, 1993, S. 139 bis 193 beschrieben.
25

Gegebenenfalls können bei der Umsetzung gemäß Schritt (3) noch weitere, niedermolekulare Verbindungen als Additive vorliegen. Solche Verbindungen können beispielsweise als Kettenverlängerer oder Abstoppreagenzien wirken. Hierzu
30 geeignet sind beispielsweise primäre Aminoverbindungen mit zwei bis etwa 20, beispielsweise 2 bis etwa 12 C-Atomen. Beispielsweise sind dies Ethylamin, n-

Propylamin, i-Propylamin, sek.-Propylamin, tert.-Butylamin, 1-Aminoisobutan, substituierte Amine mit zwei bis etwa 20 C-Atomen wie 2-(N,N-Dimethylamino)-1-Aminoethan, Aminomercaptane wie 1-Amino-2-mercaptoethan, Diamine, aliphatische Aminoalkohole mit 2 bis etwa 20, vorzugsweise 2 bis etwa 12 C-Atomen, beispielsweise Methanolamin, 1-Amino-3,3-dimethyl-pentan-5-ol, 2-Aminohexan-2',2''-diethanolamin, 1-Amino-2,5-dimethylcyclohexan-4-ol, 2-Aminopropanol, 2-Aminobutanol, 3-Aminopropanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 5-Aminopentanol, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexanol, 1-Amino-1-cyclopentan-methanol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Aminoalkohole mit 6 bis etwa 20 C-Atomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie 2-Aminobenzylalkohol, 3-(Hydroxymethyl)anilin, 2-Amino-3-phenyl-1-propanol, 2-Amino-1-phenylethanol, 2-Phenylglycinol oder 2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol sowie Gemische aus zwei oder mehr solcher Verbindungen in Betracht kommen.

Die Umsetzung gemäß Schritt (3) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators vorgenommen werden. Als Katalysator geeignet sind prinzipiell alle Verbindungen, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), verwendet wird. Im Folgenden seien mögliche Katalysatoren (c) beispielhaft genannt: tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethyl-

- piperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undecen-7, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (DABCO), Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Di-methylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z. B. N,N',N''-Tris-(dimethylamino-propyl)-s-hexahydrotriazin, bevorzugt Triethylendiamin, Pentamethylendiethylentriamin und/oder Bis(dimethylamino)ether; Metallsalze, beispielsweise anorganische und/oder organische Verbindungen des Eisens, Bleis, Zinks, und/oder Zinns in üblichen Oxidationsstufen des Metalls, beispielsweise Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnverbindungen, wie Zinn(II)-Verbindungen, insbesondere Zinndioctoat, Zinndiethylhexanoat und/oder Zinn(IV)-Verbindungen, wie Di-alkyl-zinn-di(isooctylmercaptoacetat), Di-alkyl-zinn-di(2-ethyl-hexylmaleat), Di-alkyl-zinn-di(2-ethyl-hexylmercaptoacetat), Di-alkyl-zinn-di(isooctylmercaptoacetat), Di-alkyl-zinn-dilaurat, Di-alkyl-zinn-dimaleat, Di-alkyl-zinn-di(mercaptoacetat); Weiterhin können Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammonium-hydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen als Katalysatoren verwendet werden. Die beispielhaft genannten Katalysatoren können einzeln oder in Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Katalysatoren eingesetzt werden.
- Als Hilfs- und/oder Zusatzstoffe können gegebenenfalls übliche Substanzen in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, interne Trennmittel (IMR), Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie UV-Stabilisatoren und Antioxidanti-

en. Möglich ist auch der Einsatz von Pigmenten und/oder Farbstoffen, um getönte/farbige Formkörper zu erhalten.

Die Mitverwendung eines Löse- oder Verdünnungsmittels für die Umsetzung gemäß Schritt (3) ist in der Regel nicht erforderlich. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform wird jedoch ein Lösemittel oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Lösemitteln eingesetzt. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Xylol oder Cyclohexan, Ester, insbesondere Ethylglykolacetat, Ethylacetat oder Butylacetat, Amide, insbesondere Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide, insbesondere Dimethylsulfoxid, Ether, insbesondere Diisopropylether oder Methyl-tert.-butylether oder bevorzugt cyclische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran oder Dioxan.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Polyurethan, erhältlich durch ein integriertes Verfahren aufweisend mindestens die folgenden Schritte:

- (1) Epoxidation von Propen mit mindestens einem Hydroperoxid zu Propylenoxid;
- (2) Umsetzung des Propylenoxids aus Schritt (1) oder eines Gemisches aus dem Propylenoxid aus Schritt (1) und mindestens einem weiteren Alkylenoxids zu einem Polyetheralkohol unter Verwendung mindestens einer Multimetallcyanidverbindung als Katalysator;
- (3) Umsetzung eines Polyetheralkohols aus Schritt (2) mit mindestens einem Isocyanat.

Erfindungsgemäße Polyurethane zeichnen sich insbesondere durch einen niedrigen Gehalt an Verunreinigungen wie beispielsweise C6-Verbindungen aus. Damit sind die erfindungsgemäßen Polyurethane besonders für die Herstellung von Polyurethan-Schaum, Polyurethangießhäuten und Elastomeren geeignet.

Unter Polyurethan-Schaumstoffen werden insbesondere Schaumstoffe bevorzugt, die in der Automobil- und Möbelindustrie verwendet werden, wie Halbhartschaumstoffe, Hartintegral- und Weichintegralschaumstoffe oder RIM-Werkstoffe (RIM = ReactionInjectionMoulding).

5

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch einen Polyurethan-Schaum, erhältlich durch ein integriertes Verfahren aufweisend mindestens die folgenden Schritte:

- 10 (1) Epoxidation von Propen mit mindestens einem Hydroperoxid zu Propylenoxid;
- (2) Umsetzung des Propylenoxids aus Schritt (1) oder eines Gemisches aus dem Propylenoxid aus Schritt (1) und mindestens einem weiteren Alkylenoxid zu einem Polyetheralkohol, insbesondere durch die Verwendung von Multimetallecyanid-Verbindungen als
- 15 Katalysator;
- (3) Umsetzung eines Polyetheralkohols aus Schritt (2) mit mindestens einem Isocyanat;
- (4) Verschäumen des durch die Umsetzung gemäß Schritt (3) erhaltenen Polyurethans.

20

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen sind beispielsweise beschrieben in Becker, Braun, "Polyurethane", Kunststoffhandbuch Bd. 7, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage, 1993, Seite 193 bis 265.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Polyurethan, wobei das zur Herstellung des Polyurethans eingesetzte Polyetheralkohol erhältlich gemäß Schritt (2) mindestens einen Mischblock aus Ethylenoxid-Propylenoxid-Einheiten aufweist.

- 25 -

Ebenso betrifft die Erfindung ein Polyurethan, wobei der zur Herstellung des Polyurethans eingesetzte Polyetheralkohol erhältlich gemäß Schritt (2) mindestens einen terminalen Propylenoxid-Block aufweist.

- 5 Derartige Polyurethane sind beispielsweise geeignet zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Formkörpern aus Polyurethan-Blockweichschaum. Vorteilhaft ist hier der geringe Gehalt an Verunreinigungen, da so keine störenden Gerüche auftreten, die aus dem Weichschaum-Formteil austreten können.
- 10 Die engeren Molekulargewichtsverteilungen aufgrund des geringen Gehaltes an monofunktionellen Nebenverbindungen führt außerdem zu einer besseren Verarbeitungsbreite beim Verschäumen.

15 Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform auch Formkörper umfassend ein Polyurethan oder einen Polyurethan-Schaum herstellbar mittels eines erfindungsgemäßen integrierten Verfahrens, sowie die Verwendung eines erfindungsgemäß hergestellten Polyurethans oder Polyurethanschaums zur Herstellung von Formkörpern.

- 20 Erfindungsgemäße Formkörper sind beispielsweise Matratzen, Kissen, Formteile für den Automobil-Innenausbau oder Polstermöbel.

Im einzelnen sind als erfindungsgemäße Formkörper zu nennen:

- 25 - Weichschaumstoffe, insbesondere Matratzen, Formteile für den Automobilinnenausbau, wie zum Beispiel Autositze, schallabsorbierende Formkörper, wie zum Beispiel Bodenteppiche und/oder Polstermöbel, Schwämme, Kissen, Kopfkissen, Sitzmöbeln, Bürostuhlpolstern, Rückenlehnen, orthopädischen Produkten;

- 26 -

- thermoplastische Polyurethane, insbesondere für die Verwendung von Kabel, Schläuche, Tiermarken, Schienenunterlagen, Folien, Schuhsohlen und Zubehör, Rollenbandagen, Skispitzen;
- Kaltgießelastomere, insbesondere für die Verwendung von Ummantelung von Hebe- und Tragegurten, Gewebebeschichtung, Beschichtung von 5 Transportbändern, Prallschutzelemente, Industrielle Kantenschoner, Zahnriemen, Siebe für abrasive Schüttgüter, Abstreifer und Scharleisten, Fördersterne und Walzen, Walzenbeschichtung, Bodenschutzplatten für schwere Baumaschinen, Gehäuseteile, Beschichtung von Entgratungstrommeln, Pumpenelemente und Pumpengehäuse, Außenrohrbeschichtungen, Behälterauskleidungen, Fahrzeugbodenmatten, Molche, Zyklone, Schwerlastrollen, Umlenkrollen, Leitrollen, Lenk- und Bockrollen, Führungsrollen, Spezialbeschichtungen von Förderbändern, Hydrolyse- und abriebfeste Beschichtungen von Rinnen, Beschichtungen von LKW- 10 Ladeflächen, Stoßfänger, Kupplungsteile, Bojenbeschichtungen, Inline-Skater-Rollen, Spezialrollen, Hochbelastbare Pumpenelemente;
- Weichintegralschaumstoffe, insbesondere Lenkräder, Luftfilterdichtungen, Schaltknopf, Kabelumschäumung, Behälterummantelung, Armlehnen, Schuhsohlen aus Polyurethan;
- 20 - Polyurethanbeschichtungen, insbesondere für Bodenbeläge, Veredlungen von Materialien wie Holz, Leder, Blechen;
- Polyurethan-Gießhäute, insbesondere für die Verwendungen als Einlagen für Formteile wie Autoarmaturen, Autotürverkleidungen, LKW- und Autositze, Bodenmatten;
- 25 - Polyurethan-Hartschaumstoffe, insbesondere für die Verwendung als Wärmedämmmaterial oder als Konstruktionsmaterial;
- Hartintegral-Schaumstoffe, insbesondere für die Verwendung als Bau- und Dekorelemente im Innen- und Außenbereich, komplexe Möbel, Autoinnenraumelemente, Skier und Snowboards sowie technische Funktionsteile;

- 27 -

- RIM-Schaumstoffe, insbesondere zur Herstellung von Fertigteilen für die Verwendung im Automobilssektor im Außenbereich, wie Front- und Heckschürzen, Seitenschweller und im Nutzfahrzeugsektor, wie großflächige Verkleidungen, Kotflügel, Radverbreiterungen;
- 5 - Thermoformschaumstoffe, insbesondere zur Herstellung von ultraleichten Verbundkonstruktionen, für die Verwendung im Fahrzeugbau als Dachverkleidungselement;
- Halbhartschäumstoffe, insbesondere für die Hinterschäumung von Folien, Häuten oder Leder und Faser verstärkte Trägerbauteile, Halbhartschäumstoffen zur Herstellung von Auto-Schiebehimmeln für Auto-Glasdächer
10 oder -Türseitenteilen.

Patentansprüche

- 5 1. Integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans aufweisend mindestens die folgenden Schritte:
- (1) Epoxidation von Propen mit mindestens einem Hydroperoxid zu Propylenoxid;
- 10 (2) Umsetzung des Propylenoxids aus Schritt (1) oder eines Gemisches aus dem Propylenoxid aus Schritt (1) und mindestens einem weiteren Alkylenoxid zu einem Polyetheralkohol unter Verwendung mindestens einer Multimetallcyanidverbindung als Katalysator;
- (3) Umsetzung eines Polyetheralkohols aus Schritt (2) mit mindestens einem Isocyanat.
- 15
2. Integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt (1) eingesetzte Hydroperoxid Wasserstoffperoxid ist.
- 20 3. Integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt (1) erhaltenen Propylenoxid einen Gehalt an C6-Komponenten < 1 ppm aufweist.
4. Integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation gemäß Schritt (1) in Gegenwart eines titanhaltigen Zeolithkatalysators durchgeführt wird.
- 25
5. Integriertes Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Multimetallcyanidverbindung Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthält.
- 30

6. Polyurethan, erhältlich durch ein integriertes Verfahren aufweisend mindestens die folgenden Schritte:
- 5 (1) Epoxidation von Propen mit mindestens einem Hydroperoxid zu Propylenoxid;
- (2) Umsetzung des Propylenoxids aus Schritt (1) oder eines Gemisches aus dem Propylenoxid aus Schritt (1) und mindestens einem weiteren Alkylenoxid zu einem Polyetheralkohol unter Verwendung mindestens einer Multimetallcyanidverbindung als Katalysator;
- 10 (3) Umsetzung eines Polyetheralkohols aus Schritt (2) mit mindestens einem Isocyanat.
7. Polyurethan nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung des Polyurethans eingesetzte Polyetheralkohol erhältlich gemäß
- 15 Schritt (2) mindestens einen Mischblock aus Ethylenoxid-Propylenoxid-Einheiten aufweist.
8. Polyurethan nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung des Polyurethans eingesetzte Polyetheralkohol erhältlich gemäß
- 20 Schritt (2) mindestens einen terminalen Propylenoxid-Block aufweist.
9. Polyurethan-Schaum, erhältlich durch ein integriertes Verfahren aufweisend mindestens die folgenden Schritte:
- (1) Epoxidation von Propen mit mindestens einem Hydroperoxid zu
- 25 Propylenoxid;
- (2) Umsetzung des Propylenoxids aus Schritt (1) oder eines Gemisches aus dem Propylenoxid aus Schritt (1) und mindestens einem weiteren Alkylenoxid zu einem Polyetheralkohol unter Verwendung mindestens einer Multimetallcyanidverbindung als Katalysator;
- 30 (3) Umsetzung eines Polyetheralkohols aus Schritt (2) mit mindestens einem Isocyanat;

- 30 -

- (4) Verschäumen des durch die Umsetzung gemäß Schritt (3) erhaltenen Polyurethans.
10. Formkörper umfassend ein Polyurethan herstellbar mittels eines integrierten Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder ein Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8 oder einen Polyurethan-Schaum gemäß Anspruch 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/48 C07D301/12 B01J27/26 C08G65/26

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)

IPC 7 C08G C07D B01J

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

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

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 51661 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 14 October 1999 (1999-10-14) page 5, line 29 -page 16, line 17; claims 1-12,22	1,6-10
A	US 5 599 956 A (PUJADO ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) column 1, line 14 - line 25 column 2, line 13 - line 25 column 5, line 64 -column 6, line 21; claims 1,7,9	1,2,4
A	EP 1 022 300 A (ASAHI GLASS) 26 July 2000 (2000-07-26) page 3, line 5 -page 4, line 38 page 6, line 20 -page 7, line 29; claim 1	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2003

Date of mailing of the international search report

21/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09781

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9951661	A	14-10-1999	US 6066683	A 23-05-2000
			AU 3603999	A 25-10-1999
			BR 9909384	A 05-12-2000
			CA 2326445	A1 14-10-1999
			CN 1303402	T 11-07-2001
			WO 9951661	A1 14-10-1999
			EP 1066334	A1 10-01-2001
			HU 0101585	A2 28-10-2001
			JP 2002510726	T 09-04-2002
<hr/>				
US 5599956	A	04-02-1997	NONE	
<hr/>				
EP 1022300	A	26-07-2000	CA 2301511	A1 20-01-2000
			EP 1022300	A1 26-07-2000
			US 6313060	B1 06-11-2001
			CN 1273591	T 15-11-2000
			WO 0002951	A1 20-01-2000
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/09781

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/48 C07D301/12 B01J27/26 C08G65/26

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C07D B01J

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)
WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 51661 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) Seite 5, Zeile 29 -Seite 16, Zeile 17; Ansprüche 1-12,22	1,6-10
A	US 5 599 956 A (PUJADO ET AL) 4. Februar 1997 (1997-02-04) Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 25 Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 25 Spalte 5, Zeile 64 -Spalte 6, Zeile 21; Ansprüche 1,7,9	1,2,4
A	EP 1 022 300 A (ASAHI GLASS) 26. Juli 2000 (2000-07-26) Seite 3, Zeile 5 -Seite 4, Zeile 38 Seite 6, Zeile 20 -Seite 7, Zeile 29; Anspruch 1	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Januar 2003	21/01/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentfaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/09781

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9951661	A	14-10-1999	US 6066683 A 23-05-2000
			AU 3603999 A 25-10-1999
			BR 9909384 A 05-12-2000
			CA 2326445 A1 14-10-1999
			CN 1303402 T 11-07-2001
			WO 9951661 A1 14-10-1999
			EP 1066334 A1 10-01-2001
			HU 0101585 A2 28-10-2001
			JP 2002510726 T 09-04-2002

US 5599956	A	04-02-1997	KEINE
EP 1022300	A	26-07-2000	CA 2301511 A1 20-01-2000
			EP 1022300 A1 26-07-2000
			US 6313060 B1 06-11-2001
			CN 1273591 T 15-11-2000
			WO 0002951 A1 20-01-2000
