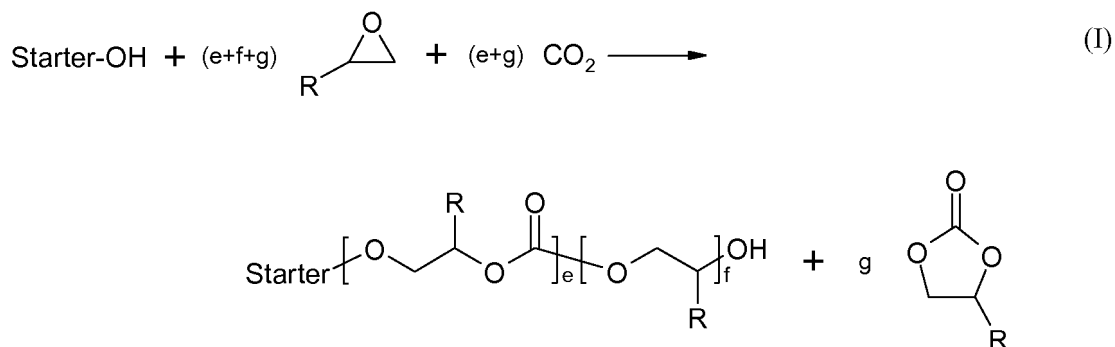


Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an H-funktionelle Startersubstanzen in Gegenwart von Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, der in Gegenwart von cyclischem Anhydrid aktiviert wurde.

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 Alkylenoxide 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 und f 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, hier als unerwünschtes Nebenprodukt, entsteht das in Schema (I) gezeigte cyclische Carbonat (beispielsweise für R = CH₃ Propylencarbonat).



Als Aktivierung im Sinne dieser Erfindung wird ein Schritt bezeichnet, bei dem eine Teilmenge Alkylenoxidverbindung, gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ und/oder H-funktioneller Starterverbindung, zum DMC-Katalysator gegeben wird und dann die Zugabe der Alkylenoxidverbindung unterbrochen wird, wobei aufgrund einer folgenden exothermen chemischen Reaktion eine Wärmeentwicklung, die zu einer Temperaturspitze („Hotspot“) führen kann, sowie aufgrund der Umsetzung von Alkylenoxid und gegebenenfalls CO₂ ein Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Gegebenenfalls kann die Zugabe der Teilmenge der Alkylenoxidverbindung in mehreren Einzelschritten erfolgen, wobei in der Regel jeweils das Auftreten der Wärmeentwicklung abgewartet wird. Der Verfahrensschritt der Aktivierung umfasst die Zeitspanne von Beginn der Zugabe der Teilmenge an Alkylenoxidverbindung, die gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ erfolgt,

zum DMC-Katalysator bis zum Ende der Wärmeentwicklung. Bei Zugabe einer Teilmenge der Alkylenoxidverbindung in mehreren Einzelschritten umfasst der Verfahrensschritt der Aktivierung alle Zeitspannen, während der die Teilmengen der Alkylenoxidverbindung, gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂, schrittweise zugegeben wurden bis zum Ende der Wärmeentwicklung nach der
5 Zugabe der letzten Teilmenge der Alkylenoxidverbindung. Im Allgemeinen kann dem Aktivierungsschritt ein Schritt zum Trocknen des DMC-Katalysators und gegebenenfalls der H-funktionellen Starterverbindung bei erhöhter Temperatur und/oder reduziertem Druck, gegebenenfalls unter Durchleiten eines Inertgases durch die Reaktionsmischung, vorgelagert sein.

EP-A 2 287 226 offenbart die Copolymerisation von Propylenoxid, Maleinsäureanhydrid und
10 Kohlendioxid in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wobei zur Polymerisation optional auch andere Monomere wie beispielsweise Anhydride zugesetzt werden können.

Liu Y. et al., „Synthesis, characterization and hydrolysis of an aliphatic polycarbonat“, POLYMER, Bd. 47, 2006, Seiten 8453 – 8461 offenbart die Terpolymerisation von Propylenoxid, Kohlendioxid und Maleinsäureanhydrid an Polymer-geträgerten Bimetallischen Komplexen. H-funktionelle
15 Starterverbindungen und DMC-Katalysatoren werden aber nicht eingesetzt.

Database Caplus (Online) Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; 15. November 2011, Dong Xu et al., “Study on synthesis of a novel polyester polyol” offenbart die Herstellung von Hydroxyl-terminierten Polyetheresterpolyolen durch Copolymerisation von Propylenoxid, Maleinsäureanhydrid und Kohlendioxid in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren. Dong
20 Xu et al. offenbaren aber nicht eine Aktivierung des DMC-Katalysators in Gegenwart eines cyclischen Anhydrids.

WO-A 2011/089120 offenbart die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wobei der Doppelmetallcyanid-Katalysator in einem mehrstufigen Verfahren aktiviert werden kann. Die Zugabe von Anhydriden in den
25 Aktivierungsschritten ist aber nicht offenbart.

US 6 713 599 B1 offenbart die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren.

EP-A 0 222 453 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten aus Alkylenoxiden und Kohlendioxid unter Verwendung eines Katalysatorsystems aus DMC-Katalysator und einem Co-
30 Katalysator wie Zinksulfat. Dabei wird die Polymerisation initiiert, indem einmalig ein Teil des Alkylenoxids mit dem Katalysatorsystem in Kontakt gebracht wird. Erst danach werden die Restmenge Alkylenoxid und das Kohlendioxid simultan zudosiert. Die bei EP-A 0 222 453 für den Aktivierungsschritt in den Beispielen 1 bis 7 angegebene Menge von 60 Gew.% Alkylenoxidverbindung relativ zur H-funktionellen Starterverbindung ist hoch und hat den Nachteil, dass dies für
35 großtechnische Anwendungen aufgrund der hohen Exothermie der Homo-Polymerisation von Alkylenoxidverbindungen ein gewisses Sicherheitsrisiko darstellt.

WO-A 2003/029325 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen aliphatischen Polyethercarbonatpolyolen (gewichtsmittleres Molekulargewicht größer als 30000 g/mol), bei dem ein Katalysator aus der Gruppe bestehend aus Zinkcarboxylat und Multimetalcyanidverbindung

eingesetzt wird, der wasserfrei ist und der zunächst mit zumindest einer Teilmenge des Kohlendioxids in Kontakt gebracht wird, bevor man das Alkylenoxid zufügt. CO₂-Enddrücke von bis zu 150 bar stellen sehr hohe Anforderungen an den Reaktor sowie an die Sicherheit. Selbst durch den überaus hohen Druck von 150 bar wurden in das Polymer nur ca. 33 Gew.% CO₂ bis maximal 42 Gew.% CO₂ eingebaut. Die dargelegten Beispiele beschreiben die Verwendung eines Lösemittels (Toluol), das nach der Reaktion wieder thermisch abgetrennt werden muss, was zu erhöhtem Zeit- und Kostenaufwand führt. Des Weiteren weisen die Polymere mit einer Uneinheitlichkeit bzw. Polydispersität von 2,7 oder mehr eine sehr breite Molmassenverteilung auf.

- Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen bereitzustellen, welches eine günstige Selektivität (d.h. niedriges Verhältnis von cyclischem Carbonat zu Polyethercarbonatpolyol) aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung soll gleichzeitig auch ein hoher Gehalt an ins Polymer eingebautem CO₂ bewirkt werden.
- Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an eine oder mehrere H-funktionelle Startersubstanzen in Gegenwart von Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Aktivierungsstufe der DMC-Katalysator und mindestens eine H-funktionelle Startersubstanz vorgelegt werden und in einer zweiten Aktivierungsstufe durch Zugabe von mindestens einem Alkylenoxid, CO₂ und mindestens einem cyclischen Anhydrid der DMC-Katalysator aktiviert wird, und in einem dritten Schritt [Polymerisationsstufe] mindestens ein Alkylenoxid und CO₂ zugegeben werden. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an eine oder mehrere H-funktionelle Startersubstanzen in Gegenwart eines DMC-Katalysators ist dadurch gekennzeichnet, dass
- (α) die H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt und gegebenenfalls Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen durch erhöhte Temperatur und/oder reduziertem Druck entfernt werden [erste Aktivierungsstufe], wobei der DMC-Katalysator der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der ersten Aktivierungsstufe zugesetzt werden,
 - (β) eine Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der in den Schritten (β) und (γ) eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden und ein oder mehrere cyclische Anhydride zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt werden [zweite Aktivierungsstufe], wobei diese Zugabe einer Teilmenge an Alkylenoxid und eines oder mehrerer cyclischer Anhydride in Gegenwart von CO₂ oder einer Mischung aus CO₂ und Inertgas (wie beispielsweise Stickstoff oder Argon) erfolgen kann, und wobei der Schritt (β) auch mehrfach erfolgen kann,

(γ) ein oder mehrere Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (β) resultierenden Mischung fortwährend dosiert werden [Polymerisationsstufe], wobei die für die Copolymerisation eingesetzten Alkylenoxide gleich oder verschieden sind von den bei Schritt (β) eingesetzten Alkylenoxiden.

5

Zu Schritt (α):

Die Zugabe der einzelnen Komponenten in Schritt (α) kann gleichzeitig oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge erfolgen; bevorzugt wird in Schritt (α) zunächst DMC-Katalysator vorgelegt und gleichzeitig oder anschließend H-funktionelle Starterverbindung zugesetzt.

10 Gegenstand einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren, wobei in Schritt (α)

($\alpha 1$) in einem Reaktor der DMC-Katalysator und eine oder mehrere H-funktionelle Starterverbindungen vorgelegt werden,

($\alpha 2$) durch den Reaktor bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, bevorzugt von 80 bis 160°C, besonders bevorzugt von 125 bis 135°C ein Inertgas (beispielsweise Stickstoff oder ein Edelgas wie Argon), ein Inertgas-Kohlendioxid-Gemisch oder Kohlendioxid geleitet wird und gleichzeitig durch Entfernen des Inertgases oder Kohlendioxids (beispielsweise mit einer Pumpe) ein reduzierter Druck (absolut) von 10 mbar bis 800 mbar, bevorzugt von 40 mbar bis 200 mbar im Reaktor eingestellt wird [erste Aktivierungsstufe].

15

Gegenstand einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren, wobei in Schritt (α)

20 ($\alpha 1$) die H-funktionelle Starterverbindung oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Starterverbindungen, gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre (beispielsweise Stickstoff oder Argon), unter einer Atmosphäre aus Inertgas-Kohlendioxid-Gemisch oder unter einer reinen Kohlendioxid-Atmosphäre, besonders bevorzugt unter Inertgasatmosphäre (beispielsweise Stickstoff oder Argon) vorgelegt wird und

25 ($\alpha 2$) in das resultierende Gemisch aus DMC-Katalysator und einer oder mehrerer H-funktioneller Starterverbindungen bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, bevorzugt von 80 bis 160°C, besonders bevorzugt von 125 bis 135°C ein Inertgas (beispielsweise Stickstoff oder ein Edelgas wie Argon), ein Inertgas-Kohlendioxid-Gemisch oder Kohlendioxid, besonders bevorzugt Inertgas (beispielsweise Stickstoff oder Argon) eingeleitet wird und gleichzeitig
30 durch Entfernen des Inertgases oder Kohlendioxids (beispielsweise mit einer Pumpe) ein reduzierter Druck (absolut) von 10 mbar bis 800 mbar, bevorzugt von 40 mbar bis 200 mbar im Reaktor eingestellt wird [erste Aktivierungsstufe],

wobei der Doppelmetallcyanid-Katalysator zu der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen in Schritt ($\alpha 1$) oder unmittelbar anschließend
35 in Schritt ($\alpha 2$) zugesetzt wird.

Der DMC-Katalysator kann in fester Form oder als Suspension in einer H-funktionellen Starterverbindung zugegeben werden. Wird der DMC-Katalysator als Suspension zugegeben, wird diese bevorzugt in Schritt ($\alpha 1$) der einen oder mehreren H-funktionellen Starterverbindungen zugefügt.

Zu Schritt (β):

Der Schritt der zweiten Aktivierungsstufe (Schritt (β)) kann in Gegenwart von CO₂ und/oder Inertgas (wie beispielsweise Stickstoff oder Argon) erfolgen. Bevorzugt erfolgt Schritt (β) unter einer Atmosphäre aus Inertgas-Kohlendioxid-Gemisch (beispielsweise Stickstoff-Kohlendioxid-Gemisch oder Argon-Kohlendioxid-Gemisch) oder einer Kohlendioxid-Atmosphäre, besonders bevorzugt unter Kohlendioxid-Atmosphäre. Das Einstellen einer Atmosphäre aus Inertgas-Kohlendioxid-Gemisch (beispielsweise Stickstoff-Kohlendioxid-Gemisch oder Argon-Kohlendioxid-Gemisch) oder einer Kohlendioxid-Atmosphäre und die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide können prinzipiell in unterschiedlicher Weise erfolgen. Der Vordruck wird bevorzugt durch Einleiten von Kohlendioxid eingestellt, wobei der Druck (absolut) 10 mbar bis 100 bar, vorzugsweise 100 mbar bis 50 bar und besonders bevorzugt 500 mbar bis 50 bar beträgt. Der Start der Dosierung des Alkylenoxids kann aus dem Vakuum heraus oder bei einem zuvor gewählten Vordruck erfolgen. Als Gesamtdruck (absolut) der Atmosphäre aus Inertgas-Kohlendioxid-Gemisch (beispielsweise Stickstoff-Kohlendioxid-Gemisch oder Argon-Kohlendioxid-Gemisch) oder einer Kohlendioxid-Atmosphäre und ggf. Alkylenoxid wird in Schritt (β) vorzugsweise ein Bereich von 10 mbar bis 100 bar, vorzugsweise 100 mbar bis 50 bar und bevorzugt 500 mbar bis 50 bar eingestellt. Gegebenenfalls wird während oder nach der Dosierung des Alkylenoxids der Druck durch Einleiten von weiterem Kohlendioxid nachgeregelt, wobei der Druck (absolut) 10 mbar bis 100 bar, vorzugsweise 100 mbar bis 50 bar und bevorzugt 500 mbar bis 50 bar beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die bei der Aktivierung in Schritt (β) eingesetzte Menge von einem oder mehreren Alkylenoxiden 0,1 bis 25,0 Gew.%, bevorzugt 1,0 bis 20,0 Gew.%, besonders bevorzugt 2,0 bis 16,0 Gew.% (bezogen auf die im Schritt (α) eingesetzte Menge an Starterverbindung). Das Alkylenoxid kann in einem Schritt oder schrittweise in mehreren Teilmengen zugegeben werden.

Cyclische Anhydride und Alkylenoxide werden bei der Aktivierung in Schritt (β) in Molverhältnissen von 1 zu 2 bis 1 zu 100, vorzugsweise 1 zu 5 bis 1 zu 50, besonders bevorzugt in Molverhältnissen von 1 zu 5 bis 1 zu 25 eingesetzt. Das cyclische Anhydrid kann in einem Schritt oder schrittweise in mehreren Teilmengen zugegeben werden. Der DMC-Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, so dass der Gehalt an DMC-Katalysator im resultierenden Polyethercarbonatpolyol 10 bis 10000 ppm, besonders bevorzugt 20 bis 5000 ppm und höchst bevorzugt 50 bis 500 ppm beträgt.

Beim zweiten Aktivierungsschritt werden Alkylenoxid und cyclisches Anhydrid beispielsweise in einer Portion oder innerhalb von 1 bis 15 Minuten, vorzugsweise 5 bis 10 Minuten zugegeben. Die Dauer des zweiten Aktivierungsschritts beträgt bevorzugt 15 bis 240 Minuten, besonders bevorzugt 20 bis 60 Minuten.

Zu Schritt (γ):

Die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide und des Kohlendioxids kann simultan, wechselweise oder sequentiell erfolgen, wobei die gesamte Kohlendioxidmenge auf einmal oder dosiert über die

Reaktionszeit zugegeben werden kann. Es ist möglich, während der Zugabe des Alkylenoxids den CO₂-Druck allmählich oder schrittweise zu steigern oder zu senken oder gleich zu lassen. Vorzugsweise wird der Gesamtdruck während der Reaktion durch eine Nachdosierung an Kohlendioxid konstant gehalten. Die Dosierung eines oder mehrerer Alkylenoxide bzw. des CO₂ erfolgt simultan, wechselweise oder sequentiell zur Kohlendioxid-Dosierung. Es ist möglich, das Alkylenoxid mit konstanter Dosierate zu dosieren oder die Dosierate allmählich oder schrittweise zu steigern oder zu senken oder das Alkylenoxid portionsweise zuzugeben. Bevorzugt wird das Alkylenoxid mit konstanter Dosierate dem Reaktionsgemisch zugegeben. Werden mehrere Alkylenoxide zur Synthese der Polyethercarbonatpolyole eingesetzt, so können die Alkylenoxide einzeln oder als Gemisch dosiert werden. Die Dosierung der Alkylenoxide kann simultan, wechselweise oder sequentiell über jeweils separate Dosierungen (Zugaben) erfolgen oder über eine oder mehrere Dosierungen, wobei die Alkylenoxide einzeln oder als Gemisch dosiert werden können. Über die Art und/oder Reihenfolge der Dosierung der Alkylenoxide und/oder des Kohlendioxids ist es möglich, statistische, alternierende, blockartige oder gradientenartige Polyethercarbonatpolyole zu synthetisieren.

Vorzugsweise wird ein Überschuss an Kohlendioxid bezogen auf die berechnete Menge an eingebautem Kohlendioxid im Polyethercarbonatpolyol eingesetzt, da bedingt durch die Reaktionsträgheit von Kohlendioxid ein Überschuss von Kohlendioxid von Vorteil ist. Die Menge an Kohlendioxid kann über den Gesamtdruck bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen festgelegt werden. Als Gesamtdruck (absolut) hat sich der Bereich von 0,01 bis 120 bar, bevorzugt 0,1 bis 110 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 100 bar für die Copolymerisation zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole als vorteilhaft erwiesen. Es ist möglich, das Kohlendioxid kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzuführen. Dies hängt davon ab, wie schnell die Alkylenoxide und das CO₂ verbraucht werden und ob das Produkt gegebenenfalls CO₂-freie Polyether-Blöcke oder Blöcke mit unterschiedlichem CO₂-Gehalt enthalten soll. Die Menge des Kohlendioxids (angegeben als Druck) kann bei der Zugabe der Alkylenoxide ebenso variieren. Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen ist es möglich, das CO₂ im gasförmigen, flüssigen oder überkritischen Zustand in den Reaktor einzuleiten. CO₂ kann auch als Feststoff in den Reaktor gegeben werden und dann unter den gewählten Reaktionsbedingungen in den gasförmigen, gelösten, flüssigen und/oder überkritischen Zustand übergehen.

In Schritt (γ) kann das Kohlendioxid beispielsweise in die Mischung eingeleitet werden durch

- (i) Begasung des Reaktionsgemisches im Reaktor von unten,
- (ii) Verwendung eines Hohlwellenrührers,
- (iii) Kombination aus den Dosierungen gemäß (i) und (ii), und/oder
- (iv) Begasung über die Flüssigkeitsoberfläche durch Einsatz mehrstufiger ausgeführter Rührorgane.

Schritt (γ) wird beispielsweise bei Temperaturen von 60 bis 150°C, vorzugsweise von 80 bis 120°C, ganz besonders bevorzugt von 90 bis 110°C durchgeführt. Werden Temperaturen unterhalb von 60°C

eingestellt, kommt die Reaktion zum Erliegen. Bei Temperaturen oberhalb von 150°C steigt die Menge an unerwünschten Nebenprodukten stark an.

Die Begasung des Reaktionsgemisches im Reaktor gemäß (i) erfolgt bevorzugt über einen Begasungsring, eine Begasungsdüse oder über ein Gaseinleitungsrohr. Bei dem Begasungsring
5 handelt es sich vorzugsweise um eine ringförmige Anordnung oder um zwei oder mehrere ringförmige Anordnungen von Begasungsdüsen, die bevorzugt am Boden des Reaktors und/oder an der Seitenwand des Reaktors angeordnet sind.

Der Hohlwellenrührer (auch als Gaseintragsrührer bezeichnet) gemäß (ii) ist bevorzugt ein Rührer, bei dem das Gas über eine hohle Welle des Rührers in die Reaktionsmischung eingeleitet wird. Durch
10 die Drehung des Rührers in der Reaktionsmischung (d.h. beim Mischen) entsteht an dem mit der Hohlwelle verbundenen Ende des Rührflügels ein Unterdruck derart, dass die Gasphase (enthaltend CO₂ und ggf. unverbrauchtes Alkylenoxid) aus dem über der Reaktionsmischung befindlichen Gasraum abgesaugt wird und über die Hohlwelle des Rührers in die Reaktionsmischung geleitet wird.
Die Begasung des Reaktionsgemisches gemäß (i), (ii), (iii) oder (iv) kann jeweils mit frisch
15 zudosiertem Kohlendioxid erfolgen (und/oder kombiniert werden mit einer Absaugung des Gases aus dem Gasraum über der Reaktionsmischung und anschließender Rekompensation des Gases. Beispielsweise wird das aus dem Gasraum über der Reaktionsmischung abgesaugte und komprimierte Gas, gegebenenfalls gemischt mit frischem Kohlendioxid und/oder Alkylenoxid, in das Reaktionsgemisches gemäß (i), (ii), (iii) und/oder (iv) eingeleitet. Bevorzugt wird über frisch
20 zudosiertes Kohlendioxid der Druckabfall ausgeglichen, der über Einbau des Kohlendioxids, des cyclischen Anhydrids und des Alkylenoxids bei der Copolymerisation in das Reaktionsprodukt entsteht.

Die Einleitung des Alkylenoxids kann separat oder zusammen mit dem CO₂ sowohl über die Flüssigkeitsoberfläche oder direkt in die flüssige Phase erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Einleitung des
25 Alkylenoxids direkt in die flüssige Phase, da dies den Vorteil hat, dass eine rasche Durchmischung des eingebrachten Alkylenoxids mit der flüssigen Phase erfolgt und so lokale Konzentrationsspitzen von Alkylenoxid vermieden werden. Die Einleitung in die flüssige Phase kann über ein oder mehrere Einleitungsrohre, eine oder mehrere Düsen oder eine oder mehrere ringförmige Anordnungen von Mehrfach-Dosierstellen erfolgen, die bevorzugt am Boden des Reaktors und/oder an der Seitenwand
30 des Reaktors angeordnet sind.

Die drei Schritte (α), (β) und (γ) können in demselben Reaktor oder jeweils separat in unterschiedlichen Reaktoren durchgeführt werden. Besonders bevorzugte Reaktortypen sind Rührkessel, Rohrreaktor, und Schlaufenreaktor. Werden die Reaktionsschritte (α), (β) und (γ) in
35 unterschiedlichen Reaktoren durchgeführt, kann für jeden Schritt ein unterschiedlicher Reaktortyp verwendet werden.

Polyethercarbonatpolyole können in einem Rührkessel hergestellt werden, wobei der Rührkessel je nach Ausführungsform und Betriebsweise über den Reaktormantel, innen liegende und/oder in einem Umpumpkreislauf befindliche Kühlflächen gekühlt wird. Sowohl in der semi-batch Anwendung, bei

der das Produkt erst nach Ende der Reaktion entnommen wird, als auch in der kontinuierlichen Anwendung, bei der das Produkt kontinuierlich entnommen wird, ist besonders auf die Dosiergeschwindigkeit des Alkylenoxids zu achten. Sie ist so einzustellen, dass trotz der inhibierenden Wirkung des Kohlendioxids die Alkylenoxide genügend schnell abreagieren. Die

5 Konzentration an freien Alkylenoxiden in der Reaktionsmischung während der zweiten Aktivierungsstufe (Schritt β) beträgt vorzugsweise > 0 bis 100 Gew.%, besonders bevorzugt > 0 bis 50 Gew.%, höchst bevorzugt > 0 bis 20 Gew.% (jeweils bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung). Die Konzentration an freien Alkylenoxiden in der Reaktionsmischung während der Reaktion (Schritt γ) beträgt vorzugsweise > 0 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt > 0 bis 25
10 Gew.%, höchst bevorzugt > 0 bis 15 Gew.% (jeweils bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung).

Eine weitere mögliche Ausführungsform im Rührkessel (batch) für die Copolymerisation (Schritt γ) ist dadurch gekennzeichnet, dass auch eine oder mehrere H-funktionelle Starterverbindungen während der Reaktion kontinuierlich in den Reaktor zudosiert werden. Bei einer Durchführung des Verfahrens
15 im semi-batch Betrieb beträgt die Menge der H-funktionellen Starterverbindungen, die während der Reaktion kontinuierlich in den Reaktor zudosiert werden, bevorzugt mindestens 20 mol% Äquivalente, besonders bevorzugt 70 bis 95 mol% Äquivalente (jeweils bezogen auf die gesamte Menge an H-funktionellen Starterverbindungen). Bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens beträgt die Menge der H-funktionellen Starterverbindungen, die während der Reaktion
20 kontinuierlich in den Reaktor zudosiert werden, bevorzugt mindestens 80 mol% Äquivalente, besonders bevorzugt 95 bis 99,99 mol% Äquivalente (jeweils bezogen auf die gesamte Menge an H-funktionellen Starterverbindungen).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die gemäß den Schritten (α) und (β) aktivierte Katalysator-Starter-Mischung in demselben Reaktor weiter mit Alkylenoxiden und Kohlendioxid
25 umgesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die gemäß den Schritten (α) und (β) aktivierte Katalysator-Starter-Mischung in einem anderen Reaktionsbehältnis (beispielsweise einem Rührkessel, Rohrreaktor oder Schlaufenreaktor) weiter mit Alkylenoxiden und Kohlendioxid umgesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die gemäß dem Schritt (α) vorbereitete Katalysator-Starter-Mischung in einem anderen Reaktionsbehältnis (beispielsweise einem
30 Rührkessel, Rohrreaktor oder Schlaufenreaktor) gemäß den Schritten (β) und (γ) mit Alkylenoxiden, cyclischen Anhydriden und Kohlendioxid umgesetzt.

Bei Reaktionsführung in einem Rohrreaktor werden die gemäß dem Schritt (α) vorbereitete Katalysator-Starter-Mischung oder die gemäß den Schritten (α) und (β) aktivierte Katalysator-Starter-Mischung und gegebenenfalls weiterer Starter sowie Alkylenoxide, cyclische Anhydride und
35 Kohlendioxid kontinuierlich durch ein Rohr gepumpt. Bei Verwendung einer gemäß dem Schritt (α) vorbereitete Katalysator-Starter-Mischung erfolgt die zweite Aktivierungsstufe gemäß Schritt (β) im ersten Teil des Rohrreaktors und die Copolymerisation gemäß Schritt (γ) im zweiten Teil des Rohrreaktors. Die molaren Verhältnisse der Reaktionspartner variieren je nach gewünschtem Polymer. In einer bevorzugten Ausführungsform wird hierbei Kohlendioxid in seiner flüssigen oder

überkritischen Form zudosiert, um eine optimale Mischbarkeit der Komponenten zu ermöglichen. Das Kohlendioxid kann am Eingang des Reaktors und/oder über Dosierstellen, die entlang dem Reaktor angeordnet sind, in dem Reaktor eingebracht werden. Eine Teilmenge der Alkylenoxide bzw. cyclische Anhydride können am Eingang des Reaktors eingebracht werden. Die Restmenge der Alkylenoxide wird bevorzugt über mehrere Dosierstellen, die entlang dem Reaktor angeordnet sind, in den Reaktor eingebracht. Vorteilhafterweise werden Mischelemente zur besseren Durchmischung der Reaktionspartner eingebaut, wie sie zum Beispiel von der Firma Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH vertrieben werden, oder Mischer-Wärmetauscherelemente, die gleichzeitig die Durchmischung und Wärmeabfuhr verbessern. Bevorzugt wird durch die Mischelemente zudosiertes CO₂ und Alkylenoxid mit der Reaktionsmischung vermischt. In einer alternativen Ausführungsform werden verschiedene Volumenelemente der Reaktionsmischung miteinander vermischt.

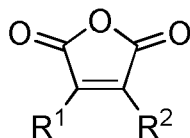
Schlaufenreaktoren können ebenfalls zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen verwendet werden. Hierunter fallen im Allgemeinen Reaktoren mit interner und/oder externer Stoffrückführung (ggf. mit im Kreislauf angeordneten Wärmetauscherflächen), wie beispielsweise ein Strahlschlaufenreaktor, Jet-Loop Reaktor oder Venturi-Loop Reaktor, der auch kontinuierlich betrieben werden kann, oder ein schlaufenförmig ausgelegter Rohrreaktor mit geeigneten Vorrichtungen für die Umwälzung der Reaktionsmischung oder eine Schlaufe von mehreren hintereinander geschalteten Rohrreaktoren oder mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln.

Um vollständigen Umsatz zu realisieren, ist dem Reaktionsapparat, in dem der Schritt (γ) durchgeführt wird, häufig ein weiterer Kessel oder ein Rohr („Verweilrohr“) nachgeschaltet, in dem nach der Reaktion vorhandene Restkonzentrationen freier Alkylenoxide abreagieren. Bevorzugt liegt der Druck in diesem nachgeschalteten Reaktor bei demselben Druck wie in dem Reaktionsapparat, in dem der Reaktionsschritt (γ) durchgeführt wird. Der Druck in dem nachgeschalteten Reaktor kann jedoch auch höher oder niedriger gewählt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Kohlendioxid nach dem Reaktionsschritt (γ) ganz oder teilweise abgelassen und der nachgeschaltete Reaktor bei Normaldruck oder einem geringen Überdruck betrieben. Die Temperatur in dem nachgeschalteten Reaktor liegt bevorzugt bei 10 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 20 bis 100°C. Das Reaktionsgemisch enthält am Ende der Nachreaktionszeit bzw. am Ausgang des nachgeschalteten Reaktors vorzugsweise weniger als 0,05 Gew.% Alkylenoxid. Die Nachreaktionszeit bzw. die Verweilzeit im nachgeschalteten Reaktor beträgt bevorzugt 10 min bis 24 h, besonders bevorzugt 10 min bis 3 h.

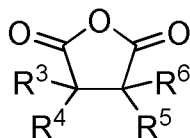
Die erfindungsgemäß erhaltenen Polyethercarbonatpolyole haben vorzugsweise eine OH-Funktionalität (d.h. durchschnittlich Anzahl von OH-Gruppen pro Molekül) von mindestens 0,8, bevorzugt von 1 bis 8, besonders bevorzugt von 1 bis 6 und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 4. Das Molekulargewicht der erhaltenen Polyethercarbonatpolyole beträgt bevorzugt mindestens 400, besonders bevorzugt 400 bis 1000000 g/mol und höchst bevorzugt 500 bis 60000 g/mol.

Allgemein können für das erfindungsgemäße Verfahren **Alkylenoxide** (Epoxide) mit 2–45 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bei den Alkylenoxiden mit 2 – 45 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 1-Heptenoxid, 1-Octenoxid, 1-Nonenoxid, 1-Decenoxid, 1-Undecenoxid, 1-Dodecenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Butadienmonoxid, Isoprenmonoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloxid, Methylstyroloxid, Pinenoxid, ein- oder mehrfach epoxidierte Fette als Mono-, Di- und Triglyceride, epoxidierte Fettsäuren, C₁-C₂₄-Ester von epoxidierten Fettsäuren, Epichlorhydrin, Glycidol, und Derivate des Glycidols wie beispielsweise Methylglycidylether, Ethylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Allylglycidylether, Glycidylmethacrylat sowie epoxidfunktionelle Alkyoxysilane wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-ethyldiethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrilisopropoxysilan. Vorzugsweise werden als Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Propylenoxid eingesetzt.

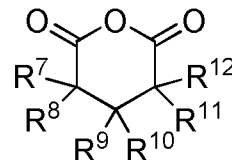
Als **cyclische Anhydride** werden vorzugsweise Verbindungen der Formel (II), (III) oder (IV) eingesetzt,



(II)



(III)



(IV)

wobei

R1 und R2 für Wasserstoff, Halogen, C1-C22-Alkyl, C1-C22-Alkenyl oder C6-C18-Aryl stehen oder R1 und R2 Glieder eines 4 bis 7 gliedrigen Rings oder polycyclischen Systems sein können, vorzugsweise ergeben R1 und R2 gemeinsam einen Benzolring,

R3, R4, R5 und R6 für Wasserstoff, C1-C22-Alkyl, C1-C22-Alkenyl oder C6-C18-Aryl stehen oder Glieder eines 4 bis 7 gliedrigen Rings oder polycyclischen Systems sein können und

R7, R8, R9, R10, R11 und R12 für Wasserstoff, C1-C22-Alkyl, C1-C22-Alkenyl oder C6-C18-Aryl stehen oder Glieder eines 4 bis 7 gliedrigen Rings oder polycyclischen Systems sein können,

wobei die Verbindungen der Formel (II) und (III) und (IV) auch durch Chlor, Brom, Nitrogruppen oder Alkoxygruppen substituiert sein können.

Cyclische Anhydride im Sinne der Erfindungen sind auch vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, Diphensäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Norbornendisäureanhydrid und ihre Chlorierungsprodukte, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Diglykolsäureanhydrid, 1,8-Naphthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecenylnorbornendisäureanhydrid, Tetradecenyl-

bernsteinsäureanhydrid, Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid, Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, 3- und 4-Nitrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, und Allylnorbornendisäureanhydrid.

- 5 Als geeignete **H-funktionelle Starterverbindungen** (Starter) können Verbindungen mit für die Alkoxylierung aktiven H-Atomen eingesetzt werden. 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
- 10 bestehend aus ein- oder mehrwertige Alkohole, mehrwertige Amine, mehrwertige Thiole, Aminoalkohole, Thioalkohole, Hydroxyester, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyesteretherpolyole, Polyethercarbonatpolyole, Polycarbonatpolyole, Polycarbonate, Polyethylenimine, Polyetheramine (z. B. sogenannte Jeffamine[®] von Huntsman, wie z. B. D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 oder entsprechende Produkte der BASF, wie z. B.
- 15 Polyetheramin D230, D400, D200, T403, T5000), Polytetrahydrofurane (z. B. PolyTHF[®] der BASF, wie z. B. PolyTHF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), Polytetrahydrofuranamine (BASF Produkt Polytetrahydrofuranamin 1700), 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
- 20 OH-Gruppen pro Molekül enthalten, eingesetzt. Beispielhaft 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.).
- 25 Als monofunktionelle Starterverbindungen 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-
- 30 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-
- 35 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 beispielweise zweiwertige Alkohole (wie beispielweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,3-

Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol, 1,4-Butindiol, Neopentylglykol, 1,5-Pentandiol, Methylpentandiole (wie beispielsweise 3-Methyl-1,5-pentandiol), 1,6-Hexandiol; 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane (wie beispielsweise 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
10 Modifizierungsprodukte dieser zuvorgenannten Alkohole mit unterschiedlichen Mengen an ϵ -Caprolacton.

Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyetherpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 100 bis 4000 g/mol. Bevorzugt sind Polyetherpolyole, die aus sich wiederholenden Ethylenoxid- und
15 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. Geeignete Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Propylenoxid- und/oder Ethylenoxideinheiten
20 sind beispielsweise die Desmophen[®]-, Acclaim[®]-, Arcol[®]-, Baycoll[®]-, Bayfill[®]-, Bayflex[®]- Baygal[®]-, PET[®]- und Polyether-Polyole der Bayer MaterialScience AG (wie z. B. Desmophen[®] 3600Z, Desmophen[®] 1900U, Acclaim[®] Polyol 2200, Acclaim[®] Polyol 4000I, Arcol[®] Polyol 1004, Arcol[®] Polyol 1010, Arcol[®] Polyol 1030, Arcol[®] Polyol 1070, Baycoll[®] BD 1110, Bayfill[®] VPPU 0789, Baygal[®] K55, PET[®] 1004, Polyether[®] S180). Weitere geeignete homo-Polyethylenoxide sind
25 beispielsweise die Pluriol[®] E-Marken der BASF SE, geeignete homo-Polypropylenoxide sind beispielsweise die Pluriol[®] P-Marken der BASF SE, geeignete gemischte Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind beispielsweise die Pluronic[®] PE oder Pluriol[®] RPE-Marken der BASF SE.

Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyesterpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 200 bis 4500 g/mol. 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,
35 Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Gemische aus den genannten Säuren und/oder Anhydride 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. Bevorzugt werden Polyetherpolyole mit $M_n = 150$ bis 2000 g/mol zur Herstellung der Polyesteretherpolyole eingesetzt.

Des weiteren können als H-funktionelle Startersubstanzen Polycarbonatdiole eingesetzt werden, insbesondere solche mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 150 bis 4500 g/mol, vorzugsweise 500 bis 2500 , 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. Beispielsweise können als Polycarbonatdiole die Desmophen[®] C-Typen der Bayer
10 MaterialScience AG verwendet werden, wie z. B. Desmophen[®] C 1100 oder Desmophen[®] C 2200.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können Polyethercarbonatpolyole als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzt werden. Insbesondere werden Polyethercarbonatpolyole, die nach dem hier beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, eingesetzt. Diese als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzten Polyethercarbonatpolyole werden hierzu in einem
15 separaten Reaktionsschritt zuvor hergestellt.

Die H-funktionellen Startersubstanzen weisen im Allgemeinen eine OH-Funktionalität (d.h. Anzahl an für die Polymerisation aktiven H-Atomen pro Molekül) von 1 bis 8 , bevorzugt von 2 bis 6 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 auf. Die H-funktionellen Startersubstanzen werden entweder einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen eingesetzt.

20 Bevorzugte H-funktionelle Startersubstanzen sind Alkohole der allgemeinen Formel (V),



wobei x eine Zahl von 1 bis 20 , bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele für Alkohole gemäß Formel (V) sind Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol und 1,12-Dodecandiol. Weitere bevorzugte H-funktionelle Startersubstanzen sind Neopentylglykol,
25 Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Umsetzungsprodukte der Alkohole gemäß Formel (V) mit ϵ -Caprolacton, z.B. Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit ϵ -Caprolacton, Umsetzungsprodukte von Glycerin mit ϵ -Caprolacton, sowie Umsetzungsprodukte von Pentaerythrit mit ϵ -Caprolacton. Weiterhin bevorzugt werden als H-funktionelle Starterverbindungen Wasser, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Rizinusöl, Sorbit und Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich
30 wiederholenden Polyalkylenoxideinheiten, 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, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, di- und
35 trifunktionelle Polyetherpolyole, wobei das Polyetherpolyol aus einer di- oder tri-H-funktionellen Starterverbindung und Propylenoxid bzw. einer di- oder tri-H-funktionellen Starterverbindung, Propylenoxid und Ethylenoxid aufgebaut ist. Die Polyetherpolyole haben bevorzugt eine OH-Funktionalität von 2 bis 4 und ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 62 bis 4500 g/mol und insbesondere ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 62 bis 3000 g/mol.

Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren zur Verwendung in der Homopolymerisation von Alkylenoxiden 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 und US-A 5 158 922). DMC-Katalysatoren, die z.B. in US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 und WO 00/47649 beschrieben sind, besitzen eine sehr hohe Aktivität und ermöglichen die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen. Ein typisches Beispiel sind die in EP-A 700 949 beschriebenen hochaktiven DMC-Katalysatoren, die neben einer Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat(III)) und einem organischen Komplexliganden (z.B. *tert*-Butanol) noch einen Polyether mit einem zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500 g/mol enthalten.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren werden vorzugsweise erhalten, indem man

- (a) im ersten Schritt eine wässrige Lösung eines Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines oder mehrerer organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers oder Alkohols, umsetzt,
- (b) wobei im zweiten Schritt der Feststoff aus der aus (i) erhaltenen Suspension durch bekannte Techniken (wie Zentrifugation oder Filtration) abgetrennt wird,
- (c) wobei gegebenenfalls in einem dritten Schritt der isolierte Feststoff mit einer wässrigen Lösung eines organischen Komplexliganden gewaschen wird (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation),
- (d) wobei anschließend der erhaltene Feststoff, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 120°C und bei Drücken von im Allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet wird,

und wobei im ersten Schritt oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung (zweiter Schritt) ein oder mehrere organische Komplexliganden, vorzugsweise im Überschuss (bezogen auf die Doppelmetallcyanidverbindung) und gegebenenfalls weitere komplexbildende Komponenten zugesetzt werden.

Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

Beispielsweise wird eine wässrige Lösung von Zinkchlorid (bevorzugt im Überschuss bezogen auf das Metallcyanidsalz wie beispielsweise Kaliumhexacyanocobaltat) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) oder *tert*-Butanol (vorzugsweise im Überschuss, bezogen auf Zinkhexacyanocobaltat) zur gebildeten Suspension gegeben.

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



wobei

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 sind 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;

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

- 5 n ist 2, wenn X = Halogenid, Hydroxid, Carboxylat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat oder Nitrat ist,

oder geeignete Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (VII),



wobei

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

X sind 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;

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

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

oder geeignete Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (VIII),



wobei

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

X sind 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;

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

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

oder geeignete Metallsalze besitzen die allgemeine Formel (IX),



wobei

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

X sind 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;

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

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

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

Eisen(III)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
5 bevorzugt die allgemeine Formel (X)



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),

10 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^+) und Erdalkalimetall (d.h. Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

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

20

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

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



worin M wie in Formel (VI) bis (IX) und

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

30 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

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

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US 5 158 922 (Spalte 8, Zeilen 29 - 66) zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

- Die bei der Herstellung der DMC-Katalysatoren zugesetzten organischen Komplexligenanden sind beispielsweise in US 5 158 922 (siehe insbesondere Spalte 6, Zeilen 9 bis 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 und WO-A 97/40086) offenbart. Beispielsweise werden als organische Komplexligenanden
- 5 wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung Komplexe bilden können, eingesetzt. Bevorzugte organische Komplexligenanden sind Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Besonders bevorzugte organische Komplexligenanden sind aliphatische Ether (wie Dimethoxyethan), wasserlösliche aliphatische Alkohole (wie Ethanol,
- 10 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 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 Komplexligenanden sind ausgewählt aus einer oder mehrerer
- 15 Verbindungen der Gruppe bestehend aus Dimethoxyethan, *tert*-Butanol 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-butan-2-ol, Ethylenglykol-mono-*tert*-butylether und 3-Methyl-3-oxetan-methanol.
- Optional werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren eine oder mehrere komplexbildende Komponente(n) aus den Verbindungsklassen der Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly-
- 20 (acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylsäure-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 und Polyacetale, oder der
- 25 Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen, α,β -ungesättigten Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindungen eingesetzt.
- Bevorzugt werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren im ersten Schritt die wässrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid), eingesetzt im stöchiometrischen
- 30 Überschuss (mindestens 50 Mol-%) bezogen auf Metallcyanidsalz, also mindestens ein molares Verhältnis von Metallsalz zu Metallcyanidsalz von 2,25 zu 1,00) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexligenanden (z.B. *tert*-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser, überschüssiges Metallsalz, und den organischen Komplexligenanden
- 35 enthält.
- Der organische Komplexligand kann dabei in der wässrigen Lösung des 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 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 beispielsweise 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 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 erfindungsgemäßen 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. Vorzugsweise wird in einem ersten Waschschrift (iii-1) mit einer wässrigen Lösung des ungesättigten Alkohols gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation), um auf diese Weise zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator zu entfernen. Besonders bevorzugt liegt die Menge des ungesättigten Alkohols in der wässrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.%, bezogen auf die Gesamtlösung des ersten Waschschrifts. In den weiteren Waschschrift (iii-2) wird entweder der erste Waschschrift einmal oder mehrmals, vorzugsweise einmal bis dreimal wiederholt, oder vorzugsweise wird eine nicht-wässrige Lösung, wie z.B. eine Mischung oder Lösung aus ungesättigtem Alkohol und weiterer komplexbildender Komponente (bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Waschlösung des Schrittes (iii-2)), als Waschlösung eingesetzt und der Feststoff damit einmal oder mehrmals, vorzugsweise einmal bis dreimal gewaschen.

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 erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aus der Suspension durch Filtration, Filterkuchenwäsche und Trocknung wird in WO-A 01/80994 beschrieben.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethercarbonatpolyole können problemlos verarbeitet werden, insbesondere durch Umsetzung mit Di- und/oder Polyisocyanaten zu

Polyurethanen, insbesondere zu Polyurethan-Weichschaumstoffen, Polyurethan-Hartschaumstoffen, Polyurethan-Elastomeren oder Polyurethan-Beschichtungen. Für Polyurethananwendungen werden vorzugsweise Polyethercarbonatpolyole eingesetzt, die auf einer H-funktionellen Starterverbindung basieren, welche eine Funktionalität von mindestens 2 besitzt. Des Weiteren können die nach dem

5 erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethercarbonatpolyole in Anwendungen wie Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, Bohrflüssigkeiten, Kraftstoffadditiven, ionischen und nicht-ionischen Tensiden, Schmiermitteln, Prozesschemikalien für die Papier- oder Textilherstellung oder kosmetischen Formulierungen verwendet werden. Dem Fachmann ist bekannt, dass abhängig vom

10 jeweiligen Anwendungsgebiet die zu verwendenden Polyethercarbonatpolyole gewisse Stoffeigenschaften wie beispielsweise Molekulargewicht, Viskosität, Funktionalität und/oder Hydroxylzahl erfüllen müssen.

Beispiele

Eingesetzte H-funktionelle Startersubstanz (Starter):

PET-1 difunktionelles Poly(oxypropylen)polyol mit einer OH-Zahl von 112 mg KOH/g

5

Eingesetzte Epoxide:

PO Propylenoxid

Eingesetzte Anhydride:

10 MA Maleinsäureanhydrid

Der DMC-Katalysator wurde hergestellt nach Beispiel 6 von WO-A 01/80994.

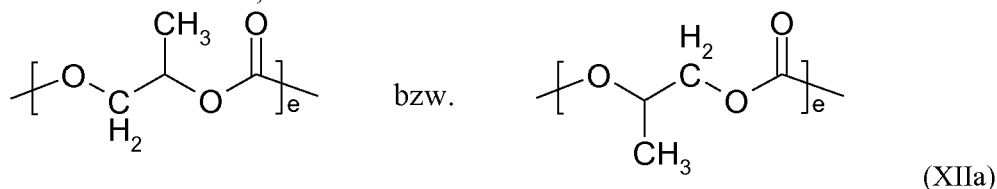
Die Polymerisationsreaktionen wurden in einem 300 ml Druckreaktor der Fa. Parr durchgeführt. Der
15 in den Beispielen eingesetzte Druckreaktor hatte eine Höhe (innen) von 10,16 cm und einen
Innendurchmesser von 6,35 cm. Der Reaktor war ausgestattet mit einem elektrischen Heizmantel
(510 Watt maximale Heizleistung). Die Gegenkühlung bestand in einem U-förmig gebogenen
Tauchrohr mit 6 mm Außendurchmesser, das bis 5 mm über den Boden in den Reaktor ragte und das
mit Kühlwasser von ca. 10°C durchströmt wurde. Der Wasserstrom wurde über ein Magnetventil
20 ein- und ausgeschaltet. Weiterhin war der Reaktor mit einem Einleitrohr sowie einem Thermofühler
mit 1,6 mm Durchmesser ausgestattet, die bis 3 mm über den Boden in den Reaktor ragten.

Die Heizleistung des elektrischen Heizmantels lag während der Aktivierung [erste Aktivierungsstufe]
im Durchschnitt bei ca. 20% der maximalen Heizleistung. Durch die Regelung schwankte die
25 Heizleistung um $\pm 5\%$ der maximalen Heizleistung. Das Auftreten einer erhöhten Wärmeentwicklung
im Reaktor, hervorgerufen durch die rasche Umsetzung von Propylenoxid während der Aktivierung
des Katalysators [zweite Aktivierungsstufe] wurde beobachtet über eine reduzierte Wärmeleistung
des Heizmantels, Einschalten der Gegenkühlung und gegebenenfalls einen Temperaturanstieg im
Reaktor. Das Auftreten einer Wärmeentwicklung im Reaktor, hervorgerufen durch die kontinuierliche
30 Umsetzung von Propylenoxid während der Reaktion [Polymerisationsstufe] führte zu einem
Absenken der Leistung des Heizmantels auf ca. 8% der maximalen Heizleistung. Durch die Regelung
schwankte die Heizleistung um $\pm 5\%$ der maximalen Heizleistung.

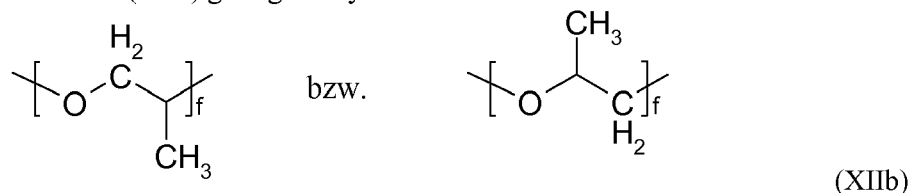
Bei dem in den Beispielen eingesetzten Gaseintragsrührer handelte es sich um einen
35 Hohlwellenrührer, bei dem das Gas über eine hohle Welle des Rührers in die Reaktionsmischung
eingeleitet wurde. Der auf der Hohlwelle angebrachte Rührkörper wies vier Arme auf, hatte einen
Durchmesser von 35 mm und eine Höhe von 14 mm. An jedem Ende des Arms waren zwei
Gasauslässe angebracht, die einen Durchmesser von 3 mm aufwiesen. Durch die Drehung des
Rührers entstand ein Unterdruck derart, dass das über der Reaktionsmischung befindliche Gas (CO₂

und ggf. Alkylenoxid) abgesaugt wurde und über die Hohlwelle des Rührers in die Reaktionsmischung eingeleitet wurde. Die Bezeichnung rpm bezieht sich auf die Anzahl der Umdrehungen des Rührers pro Minute.

- 5 Bei der Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂ resultierte neben dem cyclischen Propylencarbonat das Polyethercarbonatpolyol, welches einerseits in Formel (XIIa) gezeigte Polycarbonat-Einheiten enthält,



und andererseits in Formel (XIIb) gezeigte Polyether-Einheiten enthält.



Die Charakterisierung des Reaktionsgemisches erfolgte durch ¹H-NMR Spektroskopie und Gelpermeations-Chromatographie.

- 15 Das Verhältnis der Menge an cyclischem Propylencarbonat zu Polyethercarbonatpolyol (Selektivität; Verhältnis g/e) sowie der Anteil der nicht umgesetzten Monomere (Propylenoxid R_{PO} in mol%) wurden mittels ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde jeweils eine Probe der nach der Reaktion erhaltenen Reaktionsmischung in deuteriertem Chloroform gelöst und auf einem Spektrometer der Firma Bruker (AV400, 400 MHz) vermessen.

20

Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Dichlormethan (20 ml) verdünnt und die Lösung durch einen Fallfilmverdampfer geleitet. Die Lösung (0,1 kg in 3 h) lief entlang der inneren Wand eines von außen auf 120°C beheizten Rohres mit 70 mm Durchmesser und 200 mm Länge herab, wobei die Reaktionsmischung durch drei mit einer Geschwindigkeit von 250 U/min rotierende Rollen mit 10 mm Durchmesser jeweils gleichmäßig als dünner Film auf der inneren Wand des Fallfilmverdampfers verteilt wurde. Im Inneren des Rohres wurde über eine Pumpe ein Druck von 3 mbar eingestellt. Die von leicht flüchtigen Bestandteilen (nicht umgesetzte Epoxide, cyclisches Carbonat, Lösungsmittel) gereinigte Reaktionsmischung wurde am unteren Ende des beheizten Rohres in einer Vorlage aufgefangen.

30

Das molare Verhältnis von Carbonatgruppen zu Ethergruppen im Polyethercarbonatpolyol (Verhältnis e/f) wurde mittels ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt. Eine Probe der gereinigten

Reaktionsmischung wurde dazu jeweils in deuteriertem Chloroform gelöst und auf einem Spektrometer der Firma Bruker (AV400, 400 MHz) vermessen.

Die relevanten Resonanzen im ^1H -NMR Spektrum (bezogen auf TMS = 0 ppm), die zur Integration verwendet wurden, sind wie folgt:

- 5 I1: 1,10 – 1,17: Methylgruppe der Polyether-Einheiten, Fläche der Resonanz entspricht drei H Atomen
- I2: 1,25 – 1,34: Methylgruppe der Polycarbonat-Einheiten, Fläche der Resonanz entspricht drei H Atomen
- 10 I3: 1,45 – 1,48: Methylgruppe des cyclischen Carbonats, Fläche der Resonanz entspricht drei H Atomen
- I4: 2,95 – 3,00: CH Gruppe für freies, nicht abreagiertes Propylenoxid, Fläche der Resonanz entspricht einem H Atom

15 Angegeben sind das molare Verhältnis der Menge an cyclischem Propylencarbonat zu Carbonat-Einheiten im Polyethercarbonatpolyol (Selektivität g/e) und das molare Verhältnis von Carbonatgruppen zu Ethergruppen im Polyethercarbonatpolyol (e/f) sowie die Anteile des nicht umgesetzten Propylenoxids (in mol%) und Maleinsäureanhydrids (in mol%).

20 Unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten wurden die Werte wie folgt berechnet:
Molares Verhältnis der Menge an cyclischem Propylencarbonat zu Carbonat-Einheiten im Polyethercarbonatpolyol (Selektivität g/e):

$$g/e = I3 / I2 \quad (\text{XIII})$$

25 Molares Verhältnis von Carbonatgruppen zu Ethergruppen im Polyethercarbonatpolyol (e/f):

$$e/f = I2 / I1 \quad (\text{XIV})$$

Der Anteil an Carbonateinheiten in den Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols:

$$A_{\text{Carbonat}} = [(I2/3) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3))] \times 100\% \quad (\text{XV})$$

30

Der molare Anteil des nicht umgesetzten Propylenoxids (R_{PO} in mol%) bezogen auf die Summe der bei der Aktivierung und der Copolymerisation eingesetzten Menge an Propylenoxid, berechnet sich nach der Formel:

$$R_{\text{PO}} = [I4 / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + I4)] \times 100\% \quad (\text{XVI})$$

35

Das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts der entstandenen Polyethercarbonatpolyole wurde mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Es wurde vorgegangen nach DIN 55672-1: "Gelpermeationschromatographie, Teil 1 - Tetrahydrofuran als Elutionsmittel" (SECurity GPC-System von PSS Polymer Service, Flussrate 1,0 ml/min; Säulen:

2×PSS SDV linear M, 8×300 mm, 5 µm; RID-Detektor). Dabei wurden Polystyrolproben bekannter Molmasse zur Kalibrierung verwendet. Die Polydispersität wurde als das Verhältnis M_w/M_n berechnet.

- 5 Die OH-Zahl (Hydroxylzahl) wurde in Anlehnung an DIN 53240-2 bestimmt, wobei jedoch *N*-Methylpyrrolidon anstelle von THF/Dichlormethan als Lösemittel verwendet wurde. Es wurde mit 0,5 molarer ethanolischer KOH Lösung titriert (Endpunktserkennung mittels Potentiometrie). Als Prüfsubstanz diente Rizinusöl mit durch Zertifikat festgelegter OH-Zahl. Die Angabe der Einheit in „mg_{KOH}/g“ bezieht sich auf mg[KOH]/g[Polyethercarbonatpolyol].

10

Vergleichsbeispiel 1 (Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂, Aktivierung ohne Anhydrid)

- 15 In einem 300 ml Druckreaktor ausgestattet mit einem Gaseintragsrührer wurde eine Mischung aus DMC-Katalysator (16 mg) und PET-1 (20 g) vorgelegt und 30 min bei 130°C in einem partiellen Vakuum (50 mbar) unter Durchleiten von Argon durch die Reaktionsmischung gerührt [erste Aktivierungsstufe]. Nach Aufpressen von 15 bar CO₂, wobei ein leichter Temperaturabfall zu beobachten war, und Wiedererreichen einer Temperatur von 130°C wurden 2,0 g Propylenoxid mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (1 ml/min) zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 130°C
- 20 gerührt (800 rpm). Die Zugabe von 2,0 g Propylenoxid wurde ein zweites und drittes Mal wiederholt [zweite Aktivierungsstufe]. Nach Abkühlen auf 100°C wurden weitere 54,0 g Propylenoxid über eine HPLC-Pumpe (1 ml/min) zudosiert, wobei der CO₂ Druck konstant auf 15 bar gehalten wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei 100°C gerührt [Polymerisationsstufe]. Die Reaktion durch Kühlung des Reaktors mit Eiswasser gestoppt.

25

Das resultierende Gemisch war frei von Propylenoxid.

Die Selektivität g/e betrug 0,09.

Die Selektivität e/f war 0,26. Dies entspricht einem Anteil von Carbonateinheiten in 20,7% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols (A_{Carbonat}).

- 30 Die Molmasse M_n betrug 5495 g/mol bei einer Polydispersität von 1,4.

Die OH-Zahl betrug 26,2 mg_{KOH}/g.

Vergleichsbeispiel 2 (Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂, Aktivierung in Gegenwart von

35 Maleinsäureanhydrid nur während der ersten Aktivierungsstufe)

In einem 300 ml Druckreaktor ausgestattet mit einem Gaseintragsrührer wurde eine Mischung aus DMC-Katalysator (16 mg), PET-1 (20 g) und Maleinsäureanhydrid (1,6 g) vorgelegt und 30 min bei 130°C in einem partiellen Vakuum (50 mbar) unter Durchleiten von Argon durch die

Reaktionsmischung gerührt [erste Aktivierungsstufe]. Nach Aufpressen von 15 bar CO₂, wobei ein leichter Temperaturabfall zu beobachten war, und Wiedererreichen einer Temperatur von 130°C wurden 2,0 g Propylenoxid mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (1 ml/min) zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 130°C gerührt (800 rpm). Die Zugabe von 2,0 g Propylenoxid wurde ein zweites und drittes Mal wiederholt [zweite Aktivierungsstufe]. Nach Abkühlen auf 100°C wurden weitere 52,4 g Propylenoxid über eine HPLC-Pumpe (1 ml/min) zudosiert, wobei der CO₂ Druck konstant auf 15 bar gehalten wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei 100°C gerührt [Polymerisationsstufe]. Die Reaktion durch Kühlung des Reaktors mit Eiswasser gestoppt.

Das resultierende Gemisch enthielt 29% nicht abreagiertes Propylenoxid. Das resultierende Gemisch war frei von Maleinsäureanhydrid.

Die Selektivität g/e betrug 0,30.

Die Selektivität e/f war 0,21. Dies entspricht einem Anteil von Carbonateinheiten in 17,3% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols (A_{Carbonat}).

Über den Einbau des Maleinsäureanhydrids resultierten Doppelbindungen in 1,29% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols (A_{Doppelbindung}).

Die Molmasse M_n betrug 3092 g/mol bei einer Polydispersität von 2,9.

Die OH-Zahl betrug 44,5 mg_{KOH}/g.

Beispiel 3 (Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂, Aktivierung unter Zugabe von Maleinsäureanhydrid nur während der zweiten Aktivierungsstufe)

In einem 300 ml Druckreaktor ausgestattet mit einem Gaseintragsrührer wurde eine Mischung aus DMC-Katalysator (16 mg) und PET-1 (20 g) vorgelegt und 30 min bei 130°C in einem partiellen Vakuum (50 mbar) unter Durchleiten von Argon durch die Reaktionsmischung gerührt [erste Aktivierungsstufe]. Nach Aufpressen von 15 bar CO₂, wobei ein leichter Temperaturabfall zu beobachten war, und Wiedererreichen einer Temperatur von 130°C wurden 2,0 g einer Monomermischung (26,2 Gew.% Maleinsäureanhydrid [entsprechend 16,6 Mol%] gelöst in Propylenoxid) mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (1 ml/min) zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 130°C gerührt (800 rpm). Die Zugabe von 2,0 g einer Monomermischung wurde ein zweites und drittes Mal wiederholt [zweite Aktivierungsstufe]. Nach Abkühlen auf 100°C wurden weitere 54,0 g Propylenoxid über eine HPLC-Pumpe (1 ml/min) zudosiert, wobei der CO₂ Druck konstant auf 15 bar gehalten wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei 100°C gerührt [Polymerisationsstufe]. Die Reaktion durch Kühlung des Reaktors mit Eiswasser gestoppt.

Das resultierende Gemisch war frei von den eingesetzten Monomeren Propylenoxid und Maleinsäureanhydrid.

Die Selektivität g/e betrug 0,06.

Die Selektivität e/f war 0,28. Dies entspricht einem Anteil von Carbonateinheiten in 22,1% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols (A_{Carbonat}).

Über den Einbau des Maleinsäureanhydrids resultierten Doppelbindungen in 1,63% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols ($A_{\text{Doppelbindung}}$).

- 5 Die Molmasse M_n betrug 4646 g/mol bei einer Polydispersität von 1,4.

Die OH-Zahl betrug 26,1 mg_{KOH}/g.

Tabelle 1: Übersicht der Resultate der (Vergleichs-)Beispiele 1 bis 3

Beispiel	Erste Aktivierungsstufe (Schritt α)	Zweite Aktivierungsstufe (Schritt β)	Polymerisations- stufe (Schritt γ)	g/e	e/f
1 (Vgl.)	ohne MA	ohne MA	ohne MA	0,09	0,26
2 (Vgl.)	mit MA	ohne MA	ohne MA	0,30	0,21
3	ohne MA	mit MA	ohne MA	0,06	0,28

- 10 Vgl.: Vergleichsbeispiel

Die Ergebnisse der in Tabelle 1 aufgeführten Versuche belegen, dass im Falle einer Zugabe von cyclischen Anhydriden in der zweiten Aktivierungsstufe (Beispiel 3) der Anteil an cyclischen Carbonat im resultierenden Produktgemisch zurückgedrängt wird und gleichzeitig der Anteil an ins
 15 Polymer eingebautem Kohlendioxid erhöht wird, im Vergleich zur entsprechenden Copolymerisation von Alkylenoxid und Kohlendioxid in Abwesenheit eines cyclischen Carbonats (Vergleichsbeispiel 1) oder im Vergleich zu einer Zugabe von cyclischen Anhydriden nur in der ersten Aktivierungsstufe (Vergleichsbeispiel 2).

- 20 Beispiel 4 (Reaktion von Propylenoxid und CO₂ unter Zugabe von Maleinsäureanhydrid nur während der zweiten Aktivierungsstufe und Abbruch der Reaktion nach der zweiten Aktivierungsstufe)

- In einem 300 ml Druckreaktor ausgestattet mit einem Gaseintragsrührer wurde eine Mischung aus DMC-Katalysator (16 mg) und PET-1 (20 g) vorgelegt und 30 min bei 130°C in einem partiellen
 25 Vakuum (50 mbar) unter Durchleiten von Argon durch die Reaktionsmischung gerührt [erste Aktivierungsstufe]. Nach Aufpressen von 15 bar CO₂, wobei ein leichter Temperaturabfall zu beobachten war, und Wiedererreichen einer Temperatur von 130°C wurden 2,0 g einer Monomermischung (26,2 Gew% Maleinsäureanhydrid [entsprechend 16,6 Mol%] gelöst in Propylenoxid) mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (1 ml/min) zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 20
 30 min bei 130°C gerührt (800 rpm). Die Zugabe von 2,0 g einer Monomermischung wurde ein zweites und drittes Mal wiederholt [zweite Aktivierungsstufe]. Die Reaktion wurde durch Kühlung des Reaktors mit Eiswasser gestoppt.

Das resultierende Gemisch war frei von den eingesetzten Monomeren Propylenoxid und Maleinsäureanhydrid.

Die Selektivität g/e betrug 0,08.

- 5 Die Selektivität e/f war 0,08. Dies entspricht einem Anteil von Carbonateinheiten in 7,3% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols (A_{Carbonat}).

Über den Einbau des Maleinsäureanhydrids resultierten Doppelbindungen in 3,43% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols ($A_{\text{Doppelbindung}}$).

Die Molmasse betrug 1907 g/mol bei einer Uneinheitlichkeit von 1,1.

- 10 Die OH-Zahl betrug 87,0 mg_{KOH}/g.

Vergleichsbeispiel 5 (Reaktion von Propylenoxid und CO₂ ohne Zugabe von Maleinsäureanhydrid und Abbruch der Reaktion nach der zweiten Aktivierungsstufe)

- 15 In einem 300 ml Druckreaktor ausgestattet mit einem Gaseintragsrührer wurde eine Mischung aus DMC-Katalysator (16 mg) und PET-1 (20 g) vorgelegt und 30 min bei 130°C in einem partiellen Vakuum (50 mbar) unter Durchleiten von Argon durch die Reaktionsmischung gerührt [erste Aktivierungsstufe]. Nach Aufpressen von 15 bar CO₂, wobei ein leichter Temperaturabfall zu beobachten war, und Wiedererreichen einer Temperatur von 130°C wurden 2,0 g Propylenoxid mit
- 20 Hilfe einer HPLC-Pumpe (1 ml/min) zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 130°C gerührt (800 rpm). Die Zugabe von 2,0 g Propylenoxid wurde ein zweites und drittes Mal wiederholt [zweite Aktivierungsstufe]. Die Reaktion wurde durch Kühlung des Reaktors mit Eiswasser gestoppt.

Das resultierende Gemisch war frei von Propylenoxid.

- 25 Die Selektivität g/e betrug 0,36.

Die Selektivität e/f war 0,02. Dies entspricht einem Anteil von Carbonateinheiten in 1,9% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols (A_{Carbonat}).

Über den Einbau des Maleinsäureanhydrids resultierten Doppelbindungen in 2,7% der Wiederholungseinheiten des Polyethercarbonatpolyols ($A_{\text{Doppelbindung}}$).

- 30 Die Molmasse betrug 1608 g/mol bei einer Uneinheitlichkeit von 1,1.

Die OH-Zahl betrug 101,0 mg_{KOH}/g.

Tabelle 3: Übersicht der Resultate der Beispiele 8 bis 9

Beispiel	Erste Aktivierungsstufe (Schritt α)	Zweite Aktivierungsstufe (Schritt β)	g/e	e/f
4	ohne MA	mit MA	0,08	0,08
5 (Vgl.)	ohne MA	ohne MA	0,36	0,02

Vgl.: Vergleichsbeispiel

- 5 Ein Vergleich des Beispiels 4 mit dem Vergleichsbeispiel 5 zeigt, dass ein Zusatz von Maleinsäureanhydrid während der zweiten Aktivierungsstufe eine besonders deutliche Steigerung des Verhältnisses von cyclischem Carbonat zu linearem Carbonat (geringeres Verhältnis g/e) bewirkt. Ebenso ist auch der CO₂-Einbau in das Polymer verbessert (erhöhtes Verhältnis e/f).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an eine oder mehreren H-funktionellen Startersubstanzen in Gegenwart von Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Aktivierungsstufe der DMC-Katalysator und mindestens eine H-funktionelle Startersubstanz vorgelegt werden und in einer zweiten Aktivierungsstufe durch Zugabe von mindestens einem Alkylenoxid, CO₂ und mindestens einem cyclischen Anhydrid der DMC-Katalysator aktiviert wird, und in einem dritten Schritt [Polymerisationsstufe] mindestens ein Alkylenoxid und CO₂ zugegeben werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (α) die H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt werden [erste Aktivierungsstufe], wobei der DMC-Katalysator der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der ersten Aktivierungsstufe zugesetzt werden,
 - (β) eine Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der in den Schritten (β) und (γ) eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden, CO₂ und ein oder mehrere cyclische Anhydride zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt werden [zweite Aktivierungsstufe], und
 - (γ) ein oder mehrere Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (β) resultierenden Mischung fortwährend dosiert werden [Polymerisationsstufe], wobei die für die Copolymerisation eingesetzten Alkylenoxide gleich oder verschieden sind von den bei Schritt (β) eingesetzten Alkylenoxiden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei
 - (α) die H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt werden [erste Aktivierungsstufe], wobei der DMC-Katalysator der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der ersten Aktivierungsstufe zugesetzt werden,
 - (β) eine Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der in den Schritten (β) und (γ) eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden und einem oder mehreren cyclischen Anhydriden zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt werden [zweite Aktivierungsstufe], wobei diese Zugabe einer Teilmenge an Alkylenoxid und ein oder mehrerer cyclischer Anhydride in Gegenwart von CO₂ und oder einer Mischung aus CO₂ und Inertgas erfolgt,

(γ) ein oder mehrere Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (β) resultierenden Mischung fortwährend dosiert werden [Polymerisationsstufe], wobei die für die Copolymerisation eingesetzten Alkylenoxide gleich oder verschieden sind von den bei Schritt (β) eingesetzten Alkylenoxiden.

5

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei in Schritt (α)

($\alpha 1$) in einem Reaktor der DMC-Katalysator und eine oder mehrere H-funktionelle Starterverbindungen vorgelegt werden,

($\alpha 2$) durch den Reaktor bei einer Temperatur von 50 bis 200°C ein Inertgas, ein Inertgas-Kohlendioxid-Gemisch oder Kohlendioxid geleitet wird und gleichzeitig durch Entfernen des Inertgases oder Kohlendioxids ein reduzierter Druck (absolut) von 10 mbar bis 800 mbar, im Reaktor eingestellt wird [erste Aktivierungsstufe].

10

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der Doppelmetallcyanid-Katalysator zu der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen in Schritt ($\alpha 1$) oder unmittelbar anschließend in Schritt ($\alpha 2$) zugesetzt wird.

15

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei in Schritt (γ) das Kohlendioxid in die Mischung eingeleitet wird durch

20

(i) Begasung des Reaktionsgemisches im Reaktor von unten,

(ii) Verwendung eines Hohlwellenrührers,

(iii) Kombination aus den Dosierungen gemäß (i) und (ii), und/oder

(iv) Begasung über die Flüssigkeitsoberfläche durch Einsatz mehrstufig ausgeführter Rührorgane.

25

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei in den Schritten (β) und/oder (γ) das Kohlendioxid in die Mischung eingeleitet wird durch Begasung des Reaktionsgemisches im Reaktor von unten über ein Einleitrohr, über einen Begasungsring oder über eine Kombination aus Einleitrohr oder Begasungsring mit einem Gas-Zerteilungsrührer.

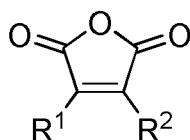
30

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Polymerisationsstufe (γ) in einem Rührkessel, Rohrreaktor oder Schlaufenreaktor durchgeführt wird.

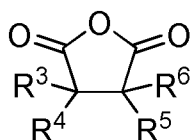
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als cyclisches Anhydrid mindestens eine Verbindung der Formel (II), (III) oder (IV) eingesetzt wird,

35

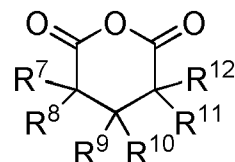
- 30 -



(II)



(III)



(IV)

wobei

R1 und R2 für Wasserstoff, Halogen, C1-C22-Alkyl, C1-C22-Alkenyl oder C6-C18-Aryl stehen oder R1 und R2 Glieder eines 4 bis 7 gliedrigen Rings oder polycyclischen Systems sind,

- 5 R3, R4, R5 und R6 für Wasserstoff, C1-C22-Alkyl, C1-C22-Alkenyl oder C6-C18-Aryl stehen oder Glieder eines 4 bis 7 gliedrigen Rings oder polycyclischen Systems sind und R7, R8, R9, R10, R11 und R12 für Wasserstoff, C1-C22-Alkyl, C1-C22-Alkenyl oder C6-C18-Aryl stehen oder Glieder eines 4 bis 7 gliedrigen Rings oder polycyclischen Systems sind.

10

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als cyclisches Anhydrid mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, Diphensäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Norbornendisäureanhydrid und ihre Chlorierungsprodukte, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Diglykolsäureanhydrid, 1,8-Naphthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Tetradecenylbernsteinsäureanhydrid, Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid, Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, 3- und 4-Nitrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, und Allylnorbornendisäureanhydrid eingesetzt werden.

20

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die eingesetzten H-funktionellen Startersubstanzen ausgewählt sind aus mindestens einer der Gruppe bestehend aus Alkohole, Amine, Thiole, Aminoalkohole, Thioalkohole, Hydroxyester, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyesteretherpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyethercarbonatpolyole, Polyethylenimine, Polyetheramine, Polytetrahydrofurane, 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.

30

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die eingesetzten H-funktionellen Startersubstanzen ausgewählt sind aus mindestens einer 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, di- und trifunktionelle Polyetherpolyole,

35

wobei das Polyetherpolyol aus einer di- oder tri-H-funktionellen Startersubstanz und Propylenoxid bzw. einer di- oder tri-H-funktionellen Startersubstanz, Propylenoxid und Ethylenoxid aufgebaut ist und die Polyetherpolyole ein Molekulargewicht M^n im Bereich von 62 bis 4500 g/mol und eine Funktionalität von 2 bis 3 aufweisen.

5

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der eingesetzte Doppelmetallcyanid-Katalysator mindestens eine Doppelcyanidverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III) enthält.

10

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der eingesetzte Doppelmetallcyanid-Katalysator zusätzlich mindestens einen organischen Komplexliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischem Ether, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol, *tert*-Butanol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-butan-2-ol, Ethylenglykol-mono-*tert*-butylether, Diethylenglykol-mono-*tert*-butylether, Tripropylenglykol-mono-methylether und 3-Methyl-3-oxetan-methanol.

15