

(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
16. Februar 2012 (16.02.2012)

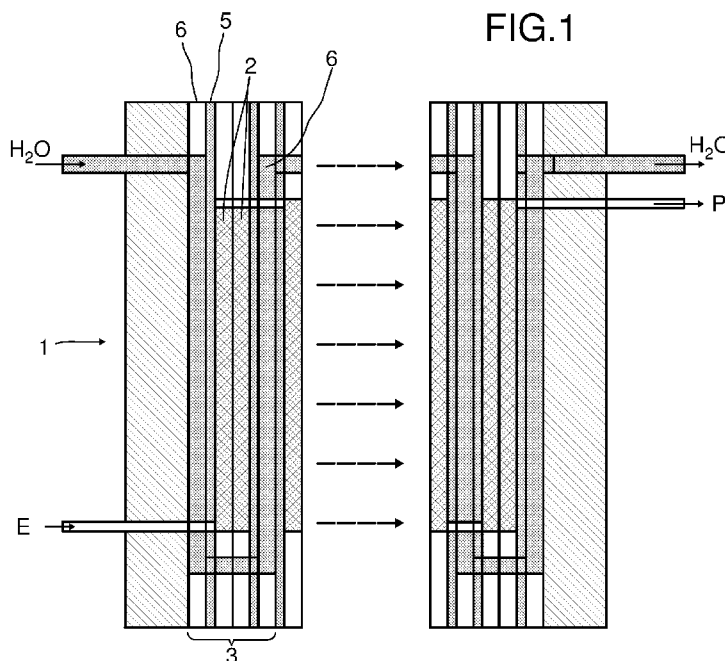
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/020005 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 65/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/063646
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2011 (08.08.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2010 039 090.9
9. August 2010 (09.08.2010) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOEFFLER, Achim [DE/DE]; Am Nonnengarten 2, 67346 Speyer (DE). STOESSER, Michael [DE/DE]; Ulmenweg 9, 67141 Neuhofen (DE). LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstr. Süd 58, 67098 Bad Dürkheim (DE). BOEHLING, Ralf [DE/DE]; Theodor-Heuss-Str. 8, 64653 Lorsch (DE). ZARBAKSH, Sirus [DE/CN]; 38 Bel Air Avenue, Tower 5, Phase 2, Flat 6 A, Hong Kong (CN).
- (74) Anwalt: KERN, Hedwig; Friedrichsplatz 9, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING POLYETHER ALCOHOLS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN



(57) Abstract: What is proposed is a process for preparing polyether alcohols by conversion of the following reactants: a) one or more alkylene oxides and optionally carbon dioxide and b) one or more H-functional starter substances, in the presence of a catalyst, to form a liquid reaction mixture, in a reaction unit (1), which is characterized in that the reaction unit (1) has internals (2) which form a multitude of microstructured flow channels which bring about multiple splitting of the liquid reaction mixture into component flow paths and recombination thereof in altered arrangement, the multiple splitting and recombination being repeated several times and the microstructured flow channels having a characteristic dimension which is defined as the greatest possible distance of any particle in the liquid reaction mixture from the wall of a flow channel closest to the particle, in the range from 20 to 10 000 μm , the result being that the flow profile of the liquid reaction mixture approximates to ideal plug flow as a result of the microstructured flow channels.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/020005 A1

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung der folgenden Edukte: a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen, in Gegenwart eines Katalysators, unter Ausbildung einer flüssigen Reaktionsmischung, in einer Reaktionseinheit (1), das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionseinheit (1) Einbauten (2) aufweist, die eine Vielzahl von mikrostrukturierten Strömungskanälen ausbilden, die ein vielfaches Aufsplitten der flüssigen Reaktionsmischung in Teilströmungspfade und erneutes Rekombinieren derselben in geänderter Anordnung bewirken, wobei das vielfache Aufsplitten und erneute Rekombinieren vielfach wiederholt wird und wobei die mikrostrukturierten Strömungskanäle eine charakteristische Dimension, die als größtmöglicher Abstand eines beliebigen Teilchens der flüssigen Reaktionsmischung zu der dem Teilchen nächstliegenden Wand eines Strömungskanals definiert wird, im Bereich von 20 bis 10.000 μm aufweisen, und dadurch das Strömungsprofil der flüssigen Reaktionsmischung durch die mikrostrukturierten Strömungskanäle einer idealen Pfropfenströmung annähern.

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen.

10 Polyetheralkohole können Polyetherpolyole sein, wobei diese insbesondere als Rohstoffe für die Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, oder auch Polyethermonoole, die in unterschiedlichen Anwendungsfeldern zum Einsatz kommen, insbesondere als grenzflächenaktive Substanzen, Wasch- und Reinigungsmittel, im Mining, in der Bauchemie, als Ölfeldchemikalien, in der Textil- oder Lederbearbeitung, als Coatings, als Formulierungshilfsstoffe für Pflanzenschutzmittel, als Kosmetika und Personal Care, als Formulierungshilfsstoffe für Human- und Tierernährung, für Pigmente, für Arzneimittel oder als Kraftstoffadditive.

15

Die Herstellung von Polyetheralkoholen in einer Reaktionseinheit mit mehreren, parallel zueinander angeordneten Lagen, die mikrostrukturiert sind, ist bekannt.

20 Die EP-A 1 586 372 beschreibt einen mikrostrukturierten Reaktor und dessen Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ringöffnende Anlagerung von Alkylenoxiden in Gegenwart eines festen Katalysators, wobei die chemische Prozessführung in Räumen stattfindet, die von zwei oder mehreren im Wesentlichen planparallelen Platten oder Schichten gebildet werden und wobei die Eduktvermischung einphasig flüssig in jedem Reaktionskanal einzeln erfolgt, eine

25 Wärmetauschervorrichtung vorgesehen ist und der Reaktor bei Drücken bis zu 800 bar und Temperaturen im Bereich von 30 bis 400°C ausgelegt ist. Dadurch kann das Potential möglichst hoher Reaktionsgeschwindigkeiten durch hohe Alkylenoxid drücke optimal ausgenutzt und Polyetheralkohole einheitlicher Qualität und mit niedrigem Gehalt an Nebenprodukten hergestellt werden.

30

Mikrostrukturierte Apparate sind jedoch sehr diffizile Gebilde. Bereits bei der Fertigung sind die Toleranzen so, dass speziell für Reaktionssysteme mit merklich ansteigender Viskosität über die Reaktionsdauer, wie dies der Fall bei der vorliegenden Herstellung von Polyetherpolyolen ist, führt der Druckverlust der einzelnen Kapillaren untereinander zu einer Maldistribution der Massenströme. Diese Problematik ist bei C. Amador et al. in Chem. Eng. J. 101(2004)1-3, Seiten 379-390 ausführlich dargestellt. Die Vermeidung von Maldistributionen bei Parallelschaltung von Rohrapparaten wurde bereits in

35 den 80er Jahren versucht. Es wurden Ansätze entwickelt, welche auch bei viskositätsaufbauenden Systemen eine Gleichverteilung fördern. So wie bei der Zuführung zum

40 mikrostrukturierten Reaktor die Druckverluste der einzelnen Kapillaren zu beachten sind, muss dieser Effekt auch bei der Nachdosierung berücksichtigt werden.

2

Darüber hinaus bedingt das Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen sehr hohe Drücke, die zu einer Reaktorauslegung von bis zu mehreren hundert bar zwingen.

5 Aus EP-A 06 114 369 ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen in einer Reaktionseinheit mit mehreren parallel zueinander angeordneten Lagen, die mikrostrukturiert sind, bekannt, das eine verbesserte Gleichverteilung der Reaktionsmischung auf die einzelnen Reaktionskanäle gewährleistet, indem vor der Zuführung der Edukte und des Katalysators zu den Kanälen eine Verteileinrichtung
10 und am Ende derselben eine Sammeleinrichtung für das Reaktionsgemisch vorgesehen ist.

Die EP-A 06 114 369 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Umsetzung der folgenden Edukte:

15

- a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie
- b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen,

20

25

30

in Gegenwart eines Katalysators, in einer Reaktionseinheit mit mehreren, parallel übereinander angeordneten Lagen A, B, die mikrostrukturiert sind, dergestalt, dass jede Lage eine Vielzahl von parallel zueinander angeordneten Kanälen aufweist, die von einer Seite der Platte bis zur gegenüberliegenden Seite derselben einen durchgehenden Strömungsweg ausbilden, wobei ein Teil der Edukte oder alle Edukte und gegebenenfalls der Katalysator bei einer Temperatur, die kleiner als die Temperatur der Umsetzung ist, in einem Mischer außerhalb der Kanäle vorvermischt und anschließend den Kanälen in den Lagen A auf einer Seite derselben zugeführt und auf der anderen Seite derselben das Reaktionsgemisch abgezogen werden und wobei durch die Kanäle von alternierend zu den Ebenen A angeordneten Ebenen B auf eine Seite derselben ein Wärmeträger zugeführt und auf der anderen Seite derselben abgezogen wird, und wobei für die Kanäle der Ebenen A an einem Ende derselben eine Verteileinrichtung für die Zuführung der Edukte und des Katalysators und am anderen Ende derselben eine Sammeleinrichtung für das Reaktionsgemisch vorgesehen ist.

35

Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, eine weitere Verbesserung der Gleichverteilung der Massenströme in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen zu gewährleisten, und dadurch weitere Verbesserungen der Ausbeuten und Selektivitäten sowie der Produkteigenschaften zu erreichen.

40

3

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung der folgenden Edukte:

- 5 a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie
b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen,

in Gegenwart eines Katalysators,
unter Ausbildung einer flüssigen Reaktionsmischung,
in einer Reaktionseinheit,

- 10 das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionseinheit Einbauten aufweist, die eine Vielzahl von mikrostrukturierten Strömungskanälen ausbilden, die ein vielfaches Aufsplitten der flüssigen Reaktionsmischung in Teilströmungspfade und erneutes Rekombinieren derselben in geänderter Anordnung bewirken, wobei das vielfache Aufsplitten und erneute Rekombinieren vielfach wiederholt wird und wobei die mikrostruk-
- 15 turierten Strömungskanäle eine charakteristische Dimension, die als größtmöglicher Abstand eines beliebigen Teilchens der flüssigen Reaktionsmischung zu der dem Teilchen nächstliegenden Wand eines Strömungskanals definiert wird, im Bereich von 20 bis 10.000 μm aufweisen, und dadurch das Strömungsprofil der flüssigen Reaktionsmischung durch die mikrostrukturierten Strömungskanäle einer idealen Pfropfenströmung
- 20 annähern.

- Es wurde gefunden, dass eine Verbesserung der Gleichverteilung des Reaktionsgemisches über die gesamte Reaktionsfront möglich ist, indem in der Reaktionseinheit Einbauten eingesetzt werden, die mikrostrukturierte Strömungskanäle ausbilden, die als
- 25 statische Mischer fungieren, und die eine wie oben definiert charakteristische Dimension aufweisen.

- Hierbei handelt es sich um so genannte Split- and Recombine-Mischer, das heißt Mischer, die sich durch Stufen aus wiederkehrender Trennung und Zusammenführung
- 30 von Strömen kennzeichnen.

- Der vorliegend verwendete Begriff Strömungskanal oder auch Strömungspfad kann so definiert werden, dass zu einem Strömungskanal oder Strömungspfad alle Teilchen der flüssigen Reaktionsmischung zählen, die radial zur Strömungsrichtung nicht durch Ein-
- 35 bauten oder Wände voneinander getrennt sind. Ein Strömungskanal oder Strömungspfad verbindet Mischstellen miteinander bzw. Verteiler mit Mischstellen.

- Mischer, die mikrostrukturierte Strömungskanäle ausbilden werden auch als Mikromischer bezeichnet.

4

Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist der Einsatz von Einbauten, die mikrostrukturierte Strömungskanäle mit einer charakteristischen Dimension im Bereich von 20 bis 10.000 μm ausbilden und dadurch das Strömungsprofil der flüssigen Reaktionsmischung von einem parabolischen Strömungsprofil weg einer idealen Pfropfenströmung annähern.

Die Herstellung der Polyalkohole im Verfahren nach der Erfindung erfolgt durch Umsetzung der folgenden Edukte:

- 10 a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie
 b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen,

in Gegenwart eines Katalysators.

- 15 Als Edukte a) können alle bekannten Alkylenoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden eine oder mehrere Substanzen, ausgewählt aus der nachfolgenden Aufzählung eingesetzt: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentenoxid, Glycidylether, Hexenoxid und/oder Styroloxid, bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Kohlendioxid und Mischungen hiervon. Bei Butylenoxid, Pentenoxid und Hexenoxid sind alle Isomeren in
20 reiner Form oder als Mischungen der Isomeren einsetzbar.

Kohlendioxid kann vorzugsweise in einer Menge von bis zu 25 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, eingesetzt werden.

- 25 Als H-funktionelle Startsubstanz oder Startsubstanzen dienen bevorzugt ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktionalität von 1 bis 8, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 6, weiter bevorzugt von 2 bis 4.

- Hierfür können eine oder mehrere Substanzen aus der nachfolgenden Aufzählung eingesetzt werden: Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sucrose, Saccharose, Glucose, Fructose, Mannose, Sorbitol, hydroxialkylierte (Meth)acrylsäurederivate sowie alkoxylierte Derivate der vorstehend aufgeführten H-funktionellen Startsubstanzen bis zu einem Molekulargewicht von etwa 1.500 D. Darüber hinaus können auch primäre und/oder sekundäre
30 Amine sowie Thiole als Starter dienen. Möglich ist auch der Einsatz von Verbindungen, die sowohl OH als auch Allyl- oder Vinylgruppen enthalten, zum Beispiel Allylalkohol und dessen Veretherungsprodukte mit mehrwertigen Alkoholen und die in einer nachgeschalteten radikalischen Polymerisation als Ausgangsprodukte dienen können.

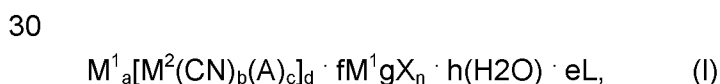
- 40 Als H-funktionelle Startsubstanzen werden bevorzugt ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktionalität von 1 bis 8 eingesetzt.

Als H-funktionelle Startsubstanz oder Startsubstanzen können auch ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktionalität von 1 mit der allgemeinen Formel R-OH eingesetzt werden, wobei R ein gesättigter oder ungesättigter Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere eine oder mehrere Substanzen aus der nachfolgenden Aufzählung: Methanol, Butanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol oder Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Butenol, Hexenol, Heptenol, Octenol, Nonenol, Decenol, Undecenol, Vinylalkohol, Allylalkohol, Geraniol, Linalool, Citronellol, Phenol oder Nonylphenol. Als Alkylarylreste sind solche mit C₄- bis C₁₅-Alkylgruppen besonders bevorzugt.

Bevorzugt werden als H-funktionelle Startsubstanzen ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 4, weiter bevorzugt von 2 bis 3, insbesondere eine oder mehrere Substanzen aus der nachfolgenden Aufzählung: Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaeritrit, eingesetzt.

Als Katalysatoren können insbesondere Multimetallcyanidkomplex-Katalysatoren oder Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, bevorzugt Kaliumhydroxid und Caesiumhydroxid, sowie auch andere basische Katalysatoren, wie Alkalialkoholate oder Amine, eingesetzt werden. Neben löslichen basischen Katalysatoren können auch unlösliche basische Katalysatoren, wie Magnesiumhydroxid oder Hydrotalcit verwendet werden. Weiterhin sind Brönsted-saure Katalysatoren, wie z.B. Montmorillonit oder Lewis-saure Katalysatoren, wie z.B. Bortrifluorid geeignet.

Geeignete Multimetallcyanid-Komplekkatalysatoren sind insbesondere Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC), die bekannt und beispielsweise in der WO 01/083107 beschrieben sind. Sie haben zumeist die allgemeine Formel (I)



wobei

M¹ ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺,

M² ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

6

bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

5

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone, Lactame und Sulfide,

10

bedeuten, sowie

15 a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

e die Koordinationszahl des Liganden oder 0 bedeutet,

20 f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeutet, sowie

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeutet.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wässrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wässrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, im folgenden auch als Eduktlösungen bezeichnet, vereinigt und gegebenenfalls dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt. Solche Katalysatoren sowie ihre Herstellung werden beispielsweise in EP 862,947 und DE 30 197,42,978 beschrieben. Amorphe DMC-Katalysatoren mit hoher Aktivität sind in den folgenden Patenten beschrieben und ebenfalls einsetzbar:

25

30

Aus JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708 und WO 97/40086 sind DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-Butanol als organischem Komplexliganden (allein oder in Kombination mit einem Polyether (EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086)) den Anteil an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter reduzieren.

35

40 Auf die aufwendige Abtrennung der Multimetallcyanidverbindungen aus dem Polyetheralkohol nach der Herstellung kann verzichtet werden. Es ist jedoch auch

möglich, eine größere Menge an Multimetallcyanidverbindungen einzusetzen und nach der Synthese des Polyetheralkohols die Menge der Multimetallcyanidverbindung im Polyol so weit abzureichern, dass der Polyetheralkohol die für die Weiterverarbeitung gewünschte Menge an Multimetallcyanidverbindungen enthält.

5

Die Multimetallcyanidverbindungen werden vorzugsweise in Form von Suspensionen eingesetzt, wobei die Multimetallcyanidverbindungen in organischen Verbindungen, vorzugsweise Alkoholen, suspendiert werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren bietet es sich an, den Katalysator entweder in einem Zwischenprodukt oder im End-

10

produkt der Synthese zu dispergieren. Die Katalysatorsuspension sollte Konzentrationen zwischen 0,5 und 10 % aufweisen.

Die DMC-Katalysatoren sind hochaktiv. Bisher werden DMC-Katalysatoren vor allem in semi-batch Reaktoren oder kontinuierlichen rückvermischten Reaktoren (in der Regel

15

Rührkesselreaktoren) eingesetzt. Mit diesem Reaktorkonzept wird der möglichen hohen Reaktionsgeschwindigkeit der DMC-Katalysatoren allerdings keine Rechnung getragen, vielmehr findet häufig eine Limitierung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten aufgrund der begrenzten Wärmeabfuhrleistung dieser Reaktortypen statt, wobei

20

sowohl Reaktoren mit innenliegenden Kühlschlangen als auch solche mit externen Wärmetauschern limitiert sind. Die Folge ist, dass die Reaktion bei hohen Alkylenoxiddosiergeschwindigkeiten nicht mehr bei konstanter Temperatur gefahren werden kann, was gerade bei der Herstellung von Polyetherolen für

25

Polyurethananwendungen kritisch sein kann, da zum einen störende Geruchsstoffe aufgrund von thermischen Zersetzungsreaktionen auftreten können, zum anderen aufgrund von gebildeten höhermolekularen Nebenprodukten eine Verschlechterung der

30

Schaumeigenschaften auftreten kann.

Die Konzentration der Katalysatoren liegt, sofern es sich um Multimetallcyanidkomplex-Katalysatoren handelt, in Abhängigkeit von den eingesetzten H-funktionellen Startsubstanzen, häufig in einem Bereich zwischen 5 und 5.000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Einsatzstoffe.

35

Alkalihydroxide oder Alkalimetallalkoholate als Katalysatoren werden üblicherweise in höheren Konzentrationen, von beispielsweise 100 bis 50.000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Einsatzstoffe, verwendet.

40

Werden diese basischen Katalysatoren verwendet, schließt sich an den eigentlichen Reaktionsteil eine Aufarbeitung an, bei der die Polyole neutralisiert und das Metallsalz oder -hydroxide aus dem Polyol entfernt werden. Die Neutralisation erfolgt in der Regel mit wässrigen organischen oder anorganischen Säuren wie z.B. CO₂, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Milchsäure, Essigsäure oder ähnlichen Verbindun-

45

8

gen. Die gebildeten Salze werden dann entweder ausgefällt und durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt oder in wässriger Phase durch Ionentauscher oder Coalescer abgetrennt. An die Abtrennung schließt sich in der Regel eine Trocknung an, bei der bei Temperaturen zwischen 80 und 160 °C bei reduziertem Druck von 5-500 mbar und bei Bedarf unter Zusatz eines Schleppgases wie Wasserdampf oder Stickstoff das Restwasser entfernt wird und das Polyol von störenden Nebenkomponenten wie Geruchsstoffen etc. befreit wird. Dieser letzte Aufarbeitungsschritt, die Entfernung von Geruchsstoffen bei vermindertem Druck und mit Hilfe eines Schleppgases, wird in der Regel auch bei Katalysatoren angewandt, die nicht aus der Reaktionsmischung entfernt werden müssen, wie z.B. DMC-Katalysatoren oder Amine, z.B. Imidazolen, Dimethylalkanolamine oder anderen Katalysatoren.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, zusammen mit oder anstelle der genannten Alkohole als H-funktionelle Startsubstanzen, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, insbesondere mit Propylenoxid, einzusetzen, vorzugsweise Umsetzungsprodukte mit einer Molmasse bis zu 500 g/mol. Hierbei kann die Anlagerung der Alkylenoxide zur Herstellung der Umsetzungsprodukte mit beliebigen Katalysatoren erfolgen, beispielsweise mit basischen oder lewissauren Katalysatoren.

Es ist sowohl möglich, nur ein einziges Alkylenoxid als Edukt a) einzusetzen, als auch mehrere Alkylenoxide, wobei hierfür sowohl eine blockweise Anlagerung, bei der die Alkylenoxide einzeln nacheinander angelagert werden, oder eine statistische Anlagerung, bei der die Alkylenoxide gemeinsam zudosiert werden, möglich ist. Möglich sind auch Mischformen, wonach sowohl blockweise als auch statistische Abschnitte in die Polyetherkette eingebaut werden.

Die Edukte werden bevorzugt in einem Verhältnis von 1-300 Äquivalente Edukte a) (ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid), pro H-funktioneller Gruppe aus den Edukten b) eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt ein Teil der Edukte oder es werden bevorzugt alle Edukte und gegebenenfalls der Katalysator zunächst außerhalb der Kanäle vorvermischt, wobei sichergestellt wird, dass die Temperatur bei der Vorvermischung kleiner ist als die Temperatur der anschließenden Umsetzung.

Bevorzugt wird als außerhalb des Reaktors angeordneter Mischer, worin ein Teil der Edukte oder alle Edukte und gegebenenfalls der Katalysator vorvermischt werden, ein mikrostrukturierte Mischer eingesetzt.

Hierfür eignen sich beispielsweise laminare Diffusionsmischer, Multilaminationsmischer, Mikromischer mit strukturierten Wänden oder Split-Recombine-Mischer.

- 5 Bei den laminaren Diffusionsmischem erfolgt die Vermischung von Teilströmen des Fluids, das an einer Mikrostruktur in eine Vielzahl mikroskopisch kleiner Strömungslamellen mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 2.000 μm , oder auch 20 bis 1.000 μm oder auch 40 bis 500 μm aufgefächert wurde, ausschließlich durch molekulare Diffusion senkrecht zur Hauptströmungsrichtung. Eine überschlagsmäßige Auslegung des
- 10 Mixers kann über die Fourier-Zahl $Fo = \tau/\tau_D$ erfolgen. Liegt die Verweilzeit τ mindestens in der Größenordnung der Diffusionszeit τ_D für die transversale Vermischung, d. h. besitzt die Fourier-Zahl mindestens den Wert 1, erzielt man am Ausgang des Mixers nahezu vollständige molekulare Vermischung.
- 15 Laminare Diffusionsmischer können als einfache T- oder Y-Mischer oder als so genannte Multilaminationsmischer ausgeführt sein. Beim T- oder Y-Mischer werden die beiden zu mischenden Teilströme durch eine T- oder Y-förmige Anordnung einem Einzelkanal zugeführt. Maßgebend für den transversalen Diffusionsweg S_{Diff} ist hierbei die
- 20 Kanalweite δ_K . Für typische Kanalweiten zwischen 100 μm und 1 mm ergeben sich für Gase sehr kleine Mischzeiten von weniger als 100 ms, wohingegen diese bei Flüssigkeiten im Minutenbereich liegen. Im Fall des Mischens von Flüssigkeiten, wie im Falle des vorliegenden Verfahrens, ist es vorteilhaft, den Mischvorgang zusätzlich, beispielsweise durch strömungsinduzierte Quervermischung, zu unterstützen.
- 25 Bei Multilaminationsmischem werden die zu vermischenden Teilströme in einem Verteiler in eine Vielzahl von Stromfäden geometrisch vereinzelt und am Austritt des Verteilers dann alternierend in Lamellen der Mischstrecke zugeführt. Bei Flüssigkeiten erreicht man mit den klassischen Multilaminationsmischem Mischzeiten im Sekundenbereich. Da dies für manche Anwendungen (z. B. bei schnellen Reaktionen) nicht ausreichend ist, wurde das Grundprinzip dahingehende weiterentwickelt, dass die Strömungslamellen nochmals zusätzlich geometrisch oder hydrodynamisch fokussiert werden. Bei der geometrischen Fokussierung geschieht dies durch eine Verengung in der
- 30 Mischstrecke und bei der hydrodynamischen Fokussierung durch zwei Seitenströme, die den Hauptstrom senkrecht anströmen und so die Strömungslamellen weiter komprimieren. Durch die beschriebene Fokussierung lassen sich laterale Abmessungen der Strömungslamellen von wenigen Mikrometern realisieren, so dass selbst Flüssigkeiten innerhalb von einigen 10 ms gemischt werden können.
- 35
- 40 Bei Mikromischem mit strukturierten Wänden sind sekundäre Strukturen auf den Kanalwänden angeordnet, beispielsweise Riefen oder Stege, in einem bestimmten Winkel zur Hauptströmrichtung, bevorzugt von 45° oder 90° .

Split-Recombine-Mischer zeichnen sich durch Stufen aus wiederkehrender Trennung und Zusammenführung von Strömen aus. Bei jeder dieser Stufen wird die Lamellenzahl sukzessive verdoppelt und dadurch Lamellendicke und Diffusionsweg halbiert.

5

Vorteilhaft kann zunächst ein Alkylenoxid, beispielsweise Propylenoxid und der Katalysator, beispielsweise ein Multimetallcyanidkomplex-Katalysator vorgemischt und erst in einem zweiten Mischschritt die H-funktionelle Startsubstanz oder die H-funktionellen Startsubstanzen zugegeben werden.

10

Die Verweilzeit in der Verfahrensstufe der Vorvermischung liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 300 Sekunden.

Das Verfahren wird vorteilhaft kontinuierlich durchgeführt.

15 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung der folgenden Edukte:

- a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie
- b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen

20

in Gegenwart eines Katalysators,
in Blockfahrweise, dergestalt, dass
zwei oder mehrere Reaktionseinheiten entsprechend der vorstehenden Definition
vorgesehen sind, wobei

25

- 1) die Edukte a) und b) einer ersten Reaktionseinheit zugeführt werden, unter Erhalt eines ersten Reaktionsgemisches,
- 2) das erste Reaktionsgemisch nach Verlassen der ersten Reaktionseinheit bevorzugt temperiert,
- 30 3) ein oder mehrere von den in der Verfahrensstufe 1) zugeführten verschiedene weitere Edukte oder die gleichen Edukte wie in der Verfahrensstufe 1) in einem von der Verfahrensstufe 1) unterschiedlichen Mischungsverhältnis unter Erhalt eines zweiten Reaktionsgemisches zugemischt werden, und das zweite Reaktionsgemisch
- 35 4) einer zweiten Reaktionseinheit zugeführt wird,
und wobei das hieraus erhaltene Reaktionsgemisch gegebenenfalls einer weiteren Reaktionseinheit zugeführt wird, wobei die Verfahrensschritte 2) und 3) entsprechend wiederholt werden.

40 In einer Verfahrensvariante wird als Katalysator ein Multimetallcyanidkomplex-Katalysator eingesetzt. In diesem Fall wird der Reaktionsaustrag der einzigen oder der

letzten der mehreren Reaktionseinheiten einer Membrantrenneinheit zugeführt und in einen katalysatorreichen Strom (Retentat) und in einen katalysatorfreien Strom (Permeat oder Filtrat) aufgetrennt. Durch den Membranprozess ist insbesondere eine Anreicherung des Katalysators um den Faktor 2 bis 100 möglich. Das Katalysatorkonzentrat wird in den Reaktor recycelt, unter Ausschleusung kleiner Mengen, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 3 %, um die Aufpegelung von Rückständen zu vermeiden. Das Filtrat (Produkt) wird dem Reaktionssystem entnommen.

Geeignete Membranprozesse sind die Mikro- bzw. Querstromfiltration und die Ultrafiltration. Die eingesetzten Membranen weisen Porendurchmesser im Bereich zwischen 1 nm und 1 μm und vorzugsweise zwischen 2 nm und 0,1 μm auf. Die Trennschichten der Filtermembranen können aus zum Beispiel organischen Polymeren, Keramik, Metall, Kohlenstoff oder Kombinationen daraus bestehen und müssen in dem Reaktionsmedium bei Prozesstemperatur stabil sein. Bevorzugt sind anorganische Membranen. Aus mechanischen Gründen sind die Trennschichten in der Regel auf einer ein- oder mehrschichtigen porösen Unterstruktur, die aus dem gleichen oder auch aus mindestens einem unterschiedlichen Material wie die Trennschicht besteht, aufgebracht. Beispiele sind:

| Trennschicht | Unterstruktur (gröber als Trennschicht) |
|--------------|--|
| Metall | Metall |
| Keramik | Metall, Keramik oder Kohlenstoff |
| Polymer | Polymer, Metall, Keramik oder Keramik auf Metall |
| Kohlenstoff | Kohlenstoff, Metall, oder Keramik |

Als Keramik können zum Beispiel $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , TiO_2 , SiC oder gemischte keramische Werkstoffe und als Polymere zum Beispiel Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetheretherketone oder Polyamide eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole zur Herstellung von Polyurethanen.

Weiter ist Gegenstand der Erfindung auch die Verwendung der nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole als: grenzflächenaktive Substanzen, Wasch- und Reinigungsmittel, Mining-Chemikalien, Ölfeldchenchemikalien, Textilhilfsmittel, Lederbearbeitungshilfsmittel, Coating-Additive, Formulierungshilfsstoffe für Pflanzenschutzmittel, Hilfsstoffe für Kosmetika und Personal Care, Formulierungshilfs-

stoffe für Mensch- und Tierernährung, Formulierungshilfsstoffe für Pigmente, Formulierungshilfsstoffe für Arzneimittel oder Kraftstoffadditive.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere durch eine weitergehende Vermeidung oder Reduzierung von Maldistributionen in den Kanälen eines mikrostrukturierten Reaktors gegenüber bekannten Verfahren aus. Entsprechend können durch das erfindungsgemäße Verfahren Verbesserungen der Ausbeuten und Selektivitäten sowie der Produkteigenschaften erreicht werden. Insbesondere bei der Verwendung von DMC-Katalysatoren und niedermolekularen, multifunktionalen Startern kann gegenüber bekannten Verfahren, die zu keinem oder sehr geringem Umsatz führen, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein vollständiger Umsatz erzielt und der Gehalt an hochmolekularen Nebenprodukten reduziert werden. Die erhaltenen Produkte kennzeichnen sich gegenüber Produkten aus bekannten Verfahren insbesondere durch eine niedrigere Viskosität bei gleicher Molekularmasse.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird mindestens ein Reaktor eingesetzt, der die Verweilzeitcharakteristik einer Pfropfenströmung aufweist.

Liegt in einem Rohrreaktor – oder vorliegend einem Strömungskanal – eine Pfropfenströmung („plug-flow“) vor, so kann der Zustand der Reaktionsmischung (zum Beispiel Temperatur, Zusammensetzung etc.) in Strömungsrichtung variieren, für jeden einzelnen Querschnitt senkrecht zur Fließrichtung hingegen ist der Zustand der Reaktionsmischung gleich. Damit haben alle in das Rohr eintretenden Volumenelemente die gleiche Verweilzeit im Reaktor. Bildlich gesehen durchströmt die Flüssigkeit das Rohr, als handele es sich um eine Anreihung leicht durch das Rohr gleitender Pfropfen. Zusätzlich kann die Quervermischung durch den intensivierten Stofftransport senkrecht zur Strömungsrichtung den thermischen – und Konzentrationsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung ausgleichen.

Trotz der meist laminaren Durchströmung lässt sich also Rückvermischung vermeiden und eine enge Verweilzeitverteilung ähnlich wie bei einem idealen Strömungsrohr erreichen.

Darüber hinaus gewährleisten die erfindungsgemäße eingesetzten Einbauten, die mikrostrukturierte Strömungskanäle ausbilden, eine hochgradige thermische Homogenität senkrecht zur Strömungsrichtung. Prinzipiell weist dabei jedes differentielle Volumenelement eine im Wesentlichen gleiche Temperatur über den jeweiligen Strömungsquerschnitt auf. Die maximal zulässigen Temperaturunterschiede in einem Strömungsquerschnitt hängen dabei von den gewünschten Produkteigenschaften ab: Bevorzugt beträgt die maximale Temperaturdifferenz in einem Strömungsquerschnitt weniger als

40°C, bevorzugt weniger als 20°C, weiter bevorzugt weniger als 10°C und ganz besonders bevorzugt weniger als 5°C.

Als Materialien für die erfindungsgemäß einzusetzenden Einbauten und Reaktionseinheiten haben sich im Bereich niedriger Temperaturen austenitische Edelstähle, wie 5 1.4541 bzw. 1.4571, allgemein als V4A bzw. als V2A bekannt, sowie Edelstähle der US-Typen SS316 und SS317Ti, als vorteilhaft erwiesen. Bei höheren Temperaturen und unterkorrosiven Bedingungen ist PEEK (Polyetheretherketone: hochtemperaturbeständige thermoplastische Kunststoffe) ebenfalls geeignet. Es können aber auch korrosionsresistentere Hastelloy®-Typen, Glas oder Keramik als Materialien und/oder 10 entsprechende Beschichtungen, wie beispielsweise TiN₃, Ni-TTFE, Ni-PFA oder dergleichen verwendet werden.

Bevorzugt werden Einbauten eingesetzt, die bewirken, dass das vielfache Aufsplitten 15 der flüssigen Reaktionsmischung in Teilströmungspfade und erneute Rekombinieren 10 bis 10.000 mal wiederholt wird.

Bevorzugt werden Einbauten eingesetzt, die eine charakteristische Dimension der mikrostrukturierten Strömungskanäle in einem Bereich von 40 bis 6000 µm, bevorzugt 20 in einem Bereich von 50 bis 4000 µm, aufweisen.

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt bezüglich der konkreten technischen Ausführungsform der eingesetzten Einbauten, die mikrostrukturierte Strömungskanäle ausbilden. Es können alle bekannten statistischen Mischer eingesetzt werden, die die 25 oben definierten Merkmale erfüllen, d.h. die insbesondere eine charakteristische Dimension, die als größtmöglicher Abstand eines beliebigen Teilchens der flüssigen Reaktionsmischung zu der dem Teilchen nächstliegenden Wand eines Strömungskanals definiert wird, im Bereich von 20 bis 10.000 µm, aufweisen.

30 Bevorzugt kann es sich hierbei um Einbauten handeln, die Reaktionsplatten sind, wobei zwei oder mehrere, parallel übereinander, in Hauptströmungsrichtung durch die Reaktoreinheit angeordnete Reaktionsplatten jeweils ein Reaktormodul bilden, wobei die Reaktionseinheit ein oder mehrere Reaktormodule aufweist, und wobei jede Reaktionsplatte eine Vielzahl von parallel zueinander, in einem Winkel α verschieden von 35 Null zur Hauptströmungsrichtung angeordnete Schlitze mit konstanter oder veränderlicher Breite aufweist, und die unmittelbar benachbarte Reaktionsplatte eine Vielzahl von geometrisch entsprechenden Schlitzen, die in einem gleichen Winkel α , jedoch mit umgekehrten Vorzeichen, angeordnet sind, und wobei die Schlitze sämtlicher übereinander angeordneter Reaktionsplatten einen Strömungskanal ausbilden, mit einer Zu- 40 führung der Edukte in den Strömungskanal und eine Abführung der Produktmischung

aus dem Strömungskanal, mit jeweils einem parallel zu den Reaktionsplatten, auf beiden Seiten des Reaktormoduls angeordneten Trennblech, das die Schlitze vollständig abschließt, sowie mit einer oder mehreren Kühl- oder Temperierplatten, die sich an jedes Trennblech, auf der dem Reaktormodul gegenüberliegenden Seite des Trennblechs, anschließt, wobei durch die einen oder mehreren Kühl- oder Temperierplatten ein Wärmeträger zirkuliert.

Reaktoren mit derartigen Einbauten werden beispielsweise von der Fa. BTS-Ehrmann unter der Bezeichnung Miprowa®-Reaktoren angeboten.

Bevorzugt beträgt der Winkel α 45°.

Weiter bevorzugt werden wie vorstehend beschriebene Einbauten eingesetzt, die zwei oder mehrere Kühl- oder Temperierplatten aufweisen, wobei jede Kühl- oder Temperierplatte eine Vielzahl von parallel zueinander, in einem Winkel α verschieden von Null zur Hauptströmungsrichtung des Wärmeträgers angeordnete Schlitze mit konstanter oder veränderlicher Breite aufweist, und die unmittelbar benachbarte Kühl- oder Temperierplatte eine Vielzahl von geometrisch gleichen Schlitzen, die in einem gleichen Winkel α , jedoch mit umgekehrten Vorzeichen, angeordnet sind aufweist, und wobei die Schlitze sämtlicher übereinander angeordneter Kühl- oder Temperierplatten einen Strömungskanal ausbilden, mit einer Zuführung des Wärmeträgers in den Strömungskanal und einer Abführung des Wärmeträgers am anderen Ende des Strömungskanals.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

In der Zeichnung zeigen im Einzelnen:

Figur 1 die schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform von erfindungsgemäß eingesetzten Einbauten in einer Reaktionseinheit und

Figur 2 eine schematische Darstellung einzelner Platten der in Figur 1 dargestellten Einbauten.

Die schematische Darstellung in Figur 1 zeigt eine Reaktionseinheit 1 mit Einbauten 2, die als zwei oder mehrere, parallel übereinander, in Hauptströmungsrichtung durch die Reaktionseinheit 1 angeordnete Reaktionsplatten 2 ausgebildet sind, und die zusammen mit an beiden Seiten derselben parallel hierzu angeordneten Trennblechen 5 sowie sich daran anschließenden Kühl- oder Temperierplatten 6 ein Reaktormodul 3 bil-

den. Die Edukte werden den Reaktionsplatten 2 zugeführt, durchströmen diese, und das Produkt wird am anderen Ende des letzten Reaktionsmoduls abgezogen. Kühlwasser, H₂O, durchströmt die Kühlplatten 6 im Gegenstrom zur Reaktionsmischung.

- 5 Die Darstellung in Figur 2 zeigt die einzelnen, ein Reaktormodul 3 bildenden Platten, und zwar Reaktionsplatten 2 mit Schlitzen 4, die in einem Winkel α verschieden von Null zur Hauptströmungsrichtung angeordnet sind, ein Trennblech 5 sowie eine Kühlplatte 6.
- 10 Die erfindungsgemäßen Beispiele wurden in einem Miprowa-Wärmetauscher-Reaktor der Fa. BTS Ehrmann mit den Innenmaßen 1000*12*1,5 mm durchgeführt. Der Reaktor besaß als Mischelemente drei 0,5 mm starke Kammschichten mit einer inneren Oberfläche von 180 cm².
- 15 Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1: Hydroxybutylvinylether-Ethoxylate

- 20 Unter kontinuierlichem Fluss wurden das Natriumsalz eines Hydroxybutylvinylethers, das aus der Umsetzung des Vinylethers mit der entsprechenden Menge Natriummethanolat, gelöst in Methanol gewonnen worden war zusammen mit Ethylenoxid direkt in den oben beschriebenen Mikroreaktor eingetragen. Die Versuchsergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen:

25

Tabelle 1

| Druck [bar] | Temp. [°C] | Verweilzeit [Min.] | EO Mol /Starter | Kat.- Konzentr. [%] | Produkteigenschaften | | |
|----------------|---------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|--|------------------------------|-------------------------|
| | | | | | Viskosität 40°C/0°C [mm ² /s] | OH- Zahl [mg KOH/g] | Diol- Gehalte [%] |
| 40 | 150 | 23 | ca. 19 | 1,4 | 70 | - | - |

Beispiel 2:

30

Unter kontinuierlichem Fluss wurden eine Natriummethanolat-Lösung, die mit einem monofunktionellen Starter, Hydroxybutylvinylether, zuvor unter Deprotonierung ins Alkoholat überführt wurde, zusammen mit Ethylenoxid direkt in den oben beschriebenen Mikroreaktor eingetragen.

- 35 Die Versuchsergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2

| Produkteigenschaften | | | | | | | |
|----------------------|---------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|--|------------------------------|-------------------------|
| Druck [bar] | Temp. [°C] | Verweilzeit [Min.] | EO Mol /Starter | Kat.- Konzentr. [%] | Viskosität 40°C/0°C [mm ² /s] | OH- Zahl [mg KOH/g] | Diol- Gehalte [%] |
| 40 | 150 | 23 | ca. 27 | 1,4 | 70 | 53 | - |

5 **Beispiel 3:**

Unter kontinuierlichem Fluss wurden eine Natriummethanolat-Lösung, die mit einem monofunktionellen Starter, Hydroxybutylvinylether, zuvor unter Deprotonierung ins Alkoholat überführt wurde, zusammen mit Ethylenoxid direkt in den oben beschriebenen Mikroreaktor eingetragen.

Die Versuchsergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen:

Tabelle 3

| Produkteigenschaften | | | | | | | |
|----------------------|---------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|--|------------------------------|-------------------------|
| Druck [bar] | Temp. [°C] | Verweilzeit [Min.] | EO Mol /Starter | Kat.- Konzentr. [%] | Viskosität 40°C/0°C [mm ² /s] | OH- Zahl [mg KOH/g] | Diol- Gehalte [%] |
| 40 | 180 | 13 | ca. 26 | 1,4 | 61 | 55 | 0,2 |

15

Beispiel 4:

Unter kontinuierlichem Fluss wurden eine Natriummethanolat-Lösung, die mit einem monofunktionellen Starter, Hydroxybutylvinylether, zuvor unter Deprotonierung ins Alkoholat überführt wurde, zusammen mit Ethylenoxid direkt in den oben beschriebenen Mikroreaktor eingetragen.

Die Versuchsergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen:

Tabelle 4

| Produkteigenschaften | | | | | | | |
|----------------------|---------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|--|------------------------------|-------------------------|
| Druck [bar] | Temp. [°C] | Verweilzeit [Min.] | EO Mol /Starter | Kat.- Konzentr. [%] | Viskosität 40°C/0°C [mm ² /s] | OH- Zahl [mg KOH/g] | Diol- Gehalte [%] |
| 40 | 180 | 8 | ca. 25 | 1,4 | 66 | 56 | 0,1 |

25

Vergleichsbeispiel 1 Polyetherpolyole für Polyurethane mit KOH-Katalyse

5 Unter kontinuierlichem Fluss wurde alkalischer Polyether (F=2,75, OH# = 55,6, Alkalität 0,68%, Katalysator KOH) und Ethylenoxid in einem statischen Mischer (Ehrfeld) gemischt und anschließend durch eine Kapillare ohne Einbauten mit einem Volumen von 6,1 ml (Durchmesser: 1/16'') geleitet. Die Reaktionstemperatur betrug 170°C und die Umsetzung war vollständig. Die Verweilzeit in der Kapillare betrug 1,8 Minuten. Es wurde ein klares Produkt erhalten

10

Tabelle 5:

| Druck [bar] | Temp. [°C] | Verweilzeit [Min.] | Mol EO /Mol Starter | Kat.-Konzentr. [%] | Viskosität 50°C [mPas] | OH-Zahl [mg KOH/g] |
|-------------|------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | 170 | 1,8 | ca. 20 | 0,68 | 588 | 42,3 |

Beispiel 5 Polyetherpolyole für Polyurethane mit KOH-Katalyse

15 Unter kontinuierlichem Fluss wurde alkalischer Polyether (F=2,75, OH# = 55,6, Alkalität 0,67%, Katalysator KOH) und Ethylenoxid in einem statischen Mischer (Ehrfeld) gemischt und anschließend in einen Miprowa-Reaktor Fa. BTS Ehrmann mit erfindungsgemäßen Einbauten) zugeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 170°C und die Umsetzung war vollständig. Die Verweilzeit in der Kapillare betrug 1,8 Minuten. Es wurde ein klares Produkt erhalten

20

Tabelle 6:

| Druck [bar] | Temp. [°C] | Verweilzeit [Min.] | Mol EO /Mol Starter | Kat.-Konzentr. [%] | Viskosität 50°C [mPas] | OH-Zahl [mg KOH/g] |
|-------------|------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | 170 | 1,8 | ca. 20 | 0,67 | 432 | 42,0 |

25

Beispiel 6 Polyetherpolyole für Polyurethane mit KOH-Katalyse

Unter kontinuierlichem Fluss wurde alkalischer Polyether (F=2,75, OH# = 55,6, Alkalität 0,68%, Katalysator KOH) und Ethylenoxid in einem statischen Mischer (Ehrfeld) gemischt und anschließend in einen Miprowa-Reaktor Fa. BTS Ehrmann mit erfindungsgemäßen Einbauten) zugeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 170°C und die Umsetzung war vollständig. Die Verweilzeit in der Kapillare betrug 1,8 Minuten. Es wurde ein klares Produkt erhalten.

10 **Tabelle 7:**

| Druck [bar] | Temp. [°C] | Verweilzeit [Min.] | Mol EO /Mol Starter | Kat.-Konzentr. [%] | Viskosität 25°C [mPas] | OH-Zahl [mg KOH/g] |
|-------------|------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | 170 | 1,8 | ca. 10 | 0,68 | 1441 | 47,9 |

Beispiel 7 Polyetherpolyole für Polyurethane mit KOH-Katalyse

15 Unter kontinuierlichem Fluss wurde alkalischer Polyether (F=2,75, OH# = 55,6, Alkalität 0,68%) und Propylenoxid in einem statischen Mischer (Ehrfeld) gemischt und anschließend in einen Miprowa-Reaktor Fa. BTS Ehrmann mit erfindungsgemäßen Einbauten) zugeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 170°C und die Umsetzung war vollständig. Die Verweilzeit in der Kapillare betrug 1,8 Minuten. Es wurde ein klares Produkt erhalten

20 **Tabelle 8:**

| Druck [bar] | Temp. [°C] | Verweilzeit [Min.] | Mol PO /Mol Starter | Kat.-Konzentr. [%] | Viskosität 25°C [mPas] | OH-Zahl [mg KOH/g] |
|-------------|------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | 150 | 1,8 | ca. 8,7 | 0,68 | 1007 | 46,5 |

25 **Vergleichsbeispiel 2 Polyetherpolyole für Polyurethane mit DMC-Katalyse**

Unter kontinuierlichem Fluss wurden eine DMC-Suspension in einem trifunktionellen Polypropylenoxid, Mw 3000 in einem vorgeschalteten Rührbehälter mit einem Volumen entsprechend dem 6fachen des Volumens des Mikroreaktors, vorgemischt und dann in

einen Mikroreaktor (Kreuzstrom-Reaktormodul mit integriertem Zyklonmischer, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Nr. 1250-X-0.0) eingetragen. Die Reaktion stoppte wiederholt und führte nur zu geringem Umsatz.

- 5 Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 9 aufgeführt:

Tabelle 9:

| Druck [bar] | Temperatur [°C] | Verweilzeit [min] | Kat- Konzentration [ppm] | Produkteigenschaften | | |
|----------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------|--------------------|
| | | | | Viskosität [25°C, mPas[| OH-Zahl | PO- Konz [%] |
| 25 | 158 | 7 | 1080 | - | - | 85 |

10 **Vergleichsbeispiel 3:**

Der unter Vergleichsbeispiel 2 beschriebene Versuche wurde wiederholt, jedoch wurden die Edukte kontinuierlich in mikrostrukturierten Mischern vorgemischt, und zwar wurden zunächst Propylenoxid und Glycerin in einem ersten Mikromischer
 15 (Multilaminationsmischer, LH 25, Fa. Ehrfeld) und anschließend in einem zweiten, gleichartigen Mikromischer der Katalysator eingebracht und danach das Reaktionsgemisch über eine Verteilerkammer den Kanälen eines Mikroreaktor (Kreuzstrom-Reaktormodul mit integriertem Zyklonmischer, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Nr. 1250-X-0.0) zugeführt

20

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 10 aufgeführt:

Tabelle 10:

| Druck [bar] | Temperatur [°C] | Verweilzeit [min] | Kat- Konzentration [ppm] | Produkteigenschaften | | |
|----------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------|----------------------|
| | | | | Viskosität [25°C, mPas[| OH-Zahl | PO- Konz [ppm] |
| 20 | 158 | 3 | 1050 | 2035 | 56,2 | 410 |

25

Beispiel 8:

Der unter Vergleichsbeispiel 3 beschriebene Versuche wurde wiederholt, jedoch wurden die Edukte kontinuierlich in mikrostrukturierten Mischern vorgemischt, und zwar
 30 wurden zunächst Propylenoxid und Glycerin in einem ersten Mikromischer

20

(Multilaminationsmischer, LH 25, Fa. Ehrfeld) und anschließend in einem zweiten, gleichartigen Mikromischer der Katalysator eingebracht und danach das Reaktionsgemisch einem Mikroreaktor (Miprowa-Reaktor mit erfindungsgemäßen einbauten, Fa. BTS-Ehrfeld) zugeführt

- 5 Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 11 aufgeführt:

Tabelle 11:

| Mischertyp | Druck [bar] | Temperatur [min] | Verweilzeit [min] | Kat-Konzentration [ppm] | Produkteigenschaften | | |
|----------------------------|-------------|------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|---------|---------------|
| | | | | | Viskosität bei 25°C | OH-Zahl | PO-Konz [ppm] |
| dyn.Mischer (Rührautoklav) | 20 | 216 | 3 | 990 | 653 | 57,42 | 25 |
| dyn.Mischer (Rührautoklav) | 20 | 170 | 3 | 420 | 1085 | 53,2 | 60 |

10 Beispiel 9 (mit Produkt-Rückführung):

Der unter Beispiel 2 beschriebene Versuche wurden wiederholt, jedoch wurden zunächst der DMC-Katalysator und Recyclat aus dem Mikroreaktor in einem Multilaminationsmischer (Ehrfeld, LH 25) vorgemischt und anschließend dieser Produktstrom in einem zweiten Mischer (Ehrfeld, LH 25) mit Propylenoxid und Glycerin vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend, wie in Beispiel 8 beschrieben

- 15 einem Mikroreaktor (Miprowa-Reaktor mit erfindungsgemäßen einbauten, Fa. BTS-Ehrfeld) zugeführt

- 20 Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 12 aufgeführt:

Tabelle 12:

| Mischertyp | Druck [bar] | Temperatur [min] | Verweilzeit [min] | Kat-Konzentration [ppm] | Produkteigenschaften | | |
|-------------------------|-------------|------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|---------|---------------|
| | | | | | Viskosität bei 25°C | OH-Zahl | PO-Konz [ppm] |
| Multilaminationsmischer | 20 | 150 | 2,7 | 2200 | 617 | 56,2 | > 1000 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung der folgenden Edukte:
- 5
- a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie
b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen,
- in Gegenwart eines Katalysators,
- 10 unter Ausbildung einer flüssigen Reaktionsmischung,
in einer Reaktionseinheit (1),
dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionseinheit (1) Einbauten (2) aufweist,
die eine Vielzahl von mikrostrukturierten Strömungskanälen ausbilden, die ein
vielfaches Aufsplitten der flüssigen Reaktionsmischung in Teilströmungspfade
15 und erneutes Rekombinieren derselben in geänderter Anordnung bewirken, wo-
bei das vielfache Aufsplitten und erneute Rekombinieren vielfach wiederholt wird
und wobei die mikrostrukturierten Strömungskanäle eine charakteristische Di-
mension, die als größtmöglicher Abstand eines beliebigen Teilchens der flüssi-
gen Reaktionsmischung zu der dem Teilchen nächstliegenden Wand eines
20 Strömungskanals definiert wird, im Bereich von 20 bis 10.000 μm aufweisen, und
dadurch das Strömungsprofil der flüssigen Reaktionsmischung durch die mikro-
strukturierten Strömungskanäle einer idealen Pfropfenströmung annähern.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das vielfache Auf-
25 splitten der flüssigen Reaktionsmischung in Teilströmungspfade und erneute
Rekombinieren 10 bis 10.000 mal wiederholt wird.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der
Edukte oder alle Edukte und gegebenenfalls der Katalysator bei einer Tempera-
30 tur, die kleiner als die Temperatur der Umsetzung ist, in einem Mischer außer-
halb der Reaktionseinheit vorvermischt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
charakteristische Dimension der mikrostrukturierten Strömungskanäle in einem
35 Bereich von 40 bis 6.000 μm , bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 4.000 μm ,
liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
Einbauten (2) Reaktionsplatten (2) sind, wobei zwei oder mehrere, parallel über-
40 einander, in Hauptströmungsrichtung durch die Reaktoreinheit (1) angeordnete

- Reaktionsplatten (2) jeweils ein Reaktormodul (3) bilden, wobei die Reaktions-
einheit (1) ein oder mehrere Reaktormodule (3) aufweist, wobei jede Reaktions-
platte (2) eine Vielzahl von parallel zueinander, in einem Winkel α verschieden
von Null zur Hauptströmungsrichtung angeordnete Schlitze (4) mit konstanter
5 oder veränderlicher Breite aufweist, und die unmittelbar benachbarte Reaktions-
platte (2) eine Vielzahl von geometrisch entsprechenden Schlitzen (4), die in ei-
nem gleichen Winkel α , jedoch mit umgekehrten Vorzeichen, angeordnet sind,
und wobei die Schlitze (4) sämtlicher übereinander angeordneter Reaktionsplat-
ten (2) einen Strömungskanal ausbilden,
10 mit einer Zuführung der Edukte in den Strömungskanal und eine Abführung der
Produktmischung aus dem Strömungskanal,
mit jeweils einem parallel zu den Reaktionsplatten (2), auf beiden Seiten des
Reaktormoduls (3) angeordneten Trennblech (5), das die Schlitze (4) vollständig
abschließt,
15 sowie mit einer oder mehreren Kühl- oder Temperierplatten (6), die sich an jedes
Trennblech (5), auf der dem Reaktormodul (3) gegenüberliegenden Seite des
Trennblechs (5), anschließt, wobei durch die einen oder mehreren Kühl- oder
Temperierplatten (6) ein Wärmeträger zirkuliert.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Winkel α 45°
beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder
mehrere Kühl- oder Temperierplatten (6) vorgesehen sind, wobei jede Kühl- oder
25 Temperierplatte (6) eine Vielzahl von parallel zueinander, in einem Winkel α ver-
schieden von Null zur Hauptströmungsrichtung des Wärmeträgers angeordnete
Schlitze (4) mit konstanter oder veränderlicher Breite aufweist, und die unmittel-
bar benachbarte Kühl- oder Temperierplatte (6) eine Vielzahl von geometrisch
gleichen Schlitzen (4), die in einem gleichen Winkel α , jedoch mit umgekehrten
30 Vorzeichen, angeordnet sind aufweist, und wobei die Schlitze (4) sämtlicher
übereinander angeordneter Kühl- oder Temperierplatten (6) einen Strömungskanal
ausbilden, mit einer Zuführung des Wärmeträgers in den Strömungskanal
und einer Abführung des Wärmeträgers am anderen Ende des Strömungskanals.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die
Umsetzung der einen oder mehreren Alkylendioxyde unter Zusatz eines oder meh-
rerer Comonomere aus der Klasse der zyklischen Anhydride, der Lactone, oder
unter Zusatz von Kohlendioxid erfolgt.

23

9. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung der folgenden Edukte:
- 5 a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie
b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen
- in Gegenwart eines Katalysators,
in Blockfahrweise, dergestalt, dass
zwei oder mehrere Reaktionseinheiten entsprechend der Definition in einem der
10 Ansprüche 1 bis 8 vorgesehen sind, wobei
- 1) die Edukte a) und b) einer ersten Reaktionseinheit zugeführt werden, unter Erhalt eines ersten Reaktionsgemisches,
2) das erste Reaktionsgemisch nach Verlassen der ersten Reaktionseinheit bevorzugt temperiert,
15 3) ein oder mehrere von den in der Verfahrensstufe 1 zugeführten verschiedene weitere Edukte oder die gleichen Edukte wie in der Verfahrensstufe 1) in einem von der Verfahrensstufe 1) unterschiedlichen Mischungsverhältnis unter Erhalt eines zweiten Reaktionsgemisches zugemischt werden, und das zweite Reaktionsgemisch
20 4) einer zweiten Reaktionseinheit zugeführt wird,
und wobei das hieraus erhaltene Reaktionsgemisch gegebenenfalls einer weiteren Reaktionseinheit zugeführt wird, wobei die Verfahrensschritte 2) und 3) entsprechend wiederholt werden.
25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Mischer außerhalb des Reaktors in einem ersten Mischschritt zunächst das eine oder die mehreren Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid mit dem Katalysator vorgemischt und in einem zweiten Mischschritt die eine oder die mehreren
30 H-funktionellen Startsubstanzen zugemischt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte a) eine oder mehrere Substanzen, ausgewählt aus der nachfolgenden Aufzählung sind: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentenoxid, Glycidylether, Hexenoxid und/oder Styroloxid, bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Kohlendioxid oder Mischungen hiervon.
35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als H-funktionelle Startsubstanzen ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktionalität von 1 bis 8 eingesetzt werden.
40

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als H-funktionelle Startsubstanz oder Startsubstanzen ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktionalität von 1 mit der allgemeinen Formel R-OH eingesetzt werden, wobei R ein gesättigter oder ungesättigter Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere eine oder mehrere Substanzen aus der nachfolgenden Aufzählung: Methanol, Butanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol oder Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Butenol, Hexenol, Heptenol, Octenol, Nonenol, Decenol, Undecenol, Vinylalkohol, Allylalkohol, Geraniol, Linalool, Citronellol, Phenol oder Nonylphenol.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als H-funktionelle Startsubstanzen ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 4, weiter bevorzugt von 2 bis 3, insbesondere eine oder mehrere Substanzen aus der nachfolgenden Aufzählung: Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaeritrit, eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Multimetallcyanidkomplex-Katalysatoren eingesetzt werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren basische Katalysatoren, wie Kaliumhydroxid, Alkalialkoholate oder Amine eingesetzt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Multimetallcyanidkomplex-Katalysator durch Membranquerstromfiltration des Reaktionsaustrags der einzigen oder der letzten der mehreren Reaktionseinheiten zurückgewonnen und in das Verfahren recycelt wird.
18. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, hergestellten Polyetheralkohole zur Herstellung von Polyurethanen.
19. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 hergestellten Polyetheralkohole als: grenzflächenaktive Substanzen, Wasch- und Reinigungsmittel, Mining-Chemikalien, Ölfeldchemikalien, Textilhilfsmittel, Lederbearbeitungshilfsmittel, Coating-Additive, Formulierungshilfsstoffe für Pflanzenschutzmittel, Hilfsstoffe für Kosmetika und Personal Care, Formulierungshilfsstoffe für Mensch- und Tierernährung, Formulierungshilfsstoffe für Pigmente, Formulierungshilfsstoffe für Arzneimittel oder Kraftstoffadditive.

FIG.1

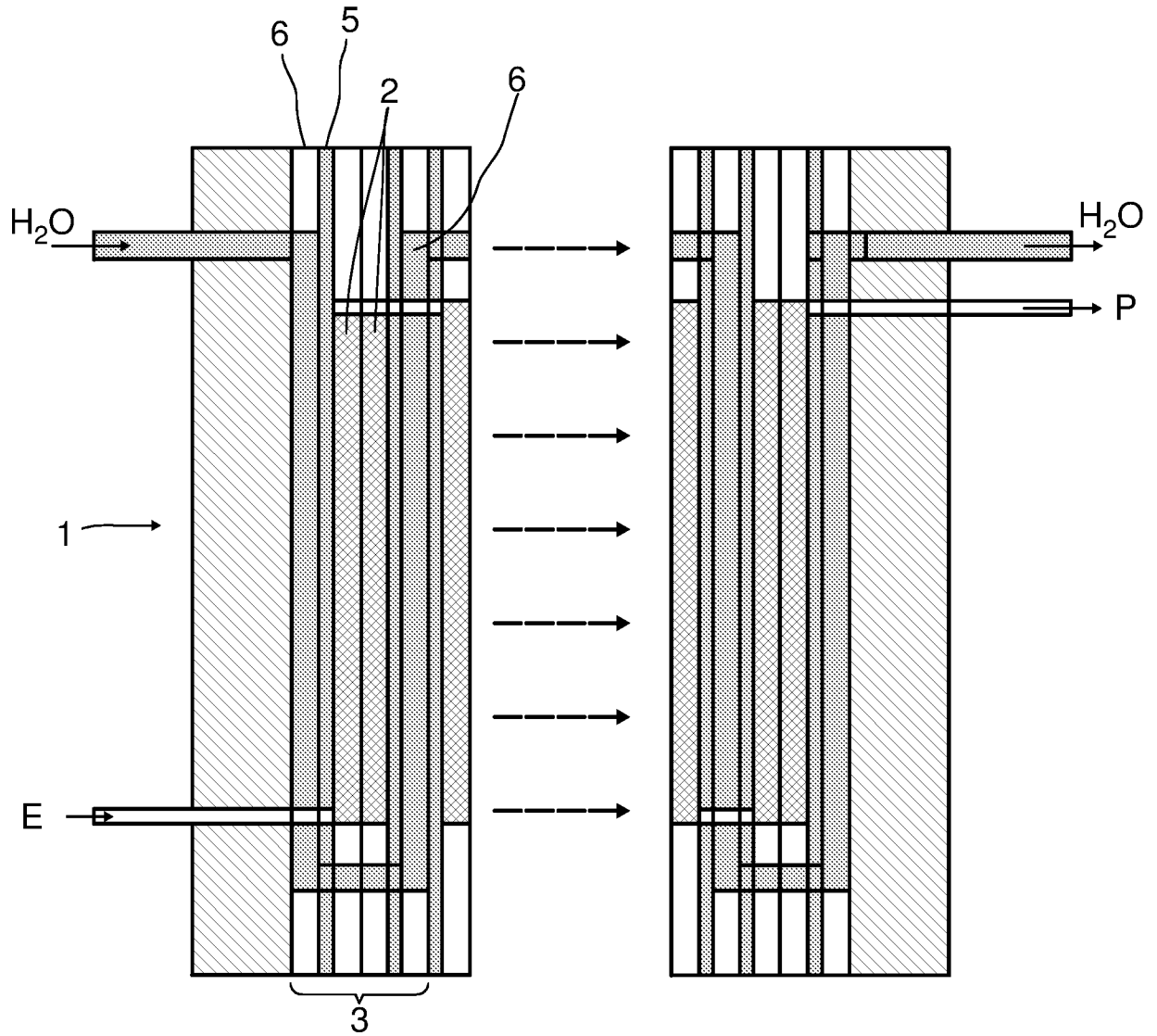
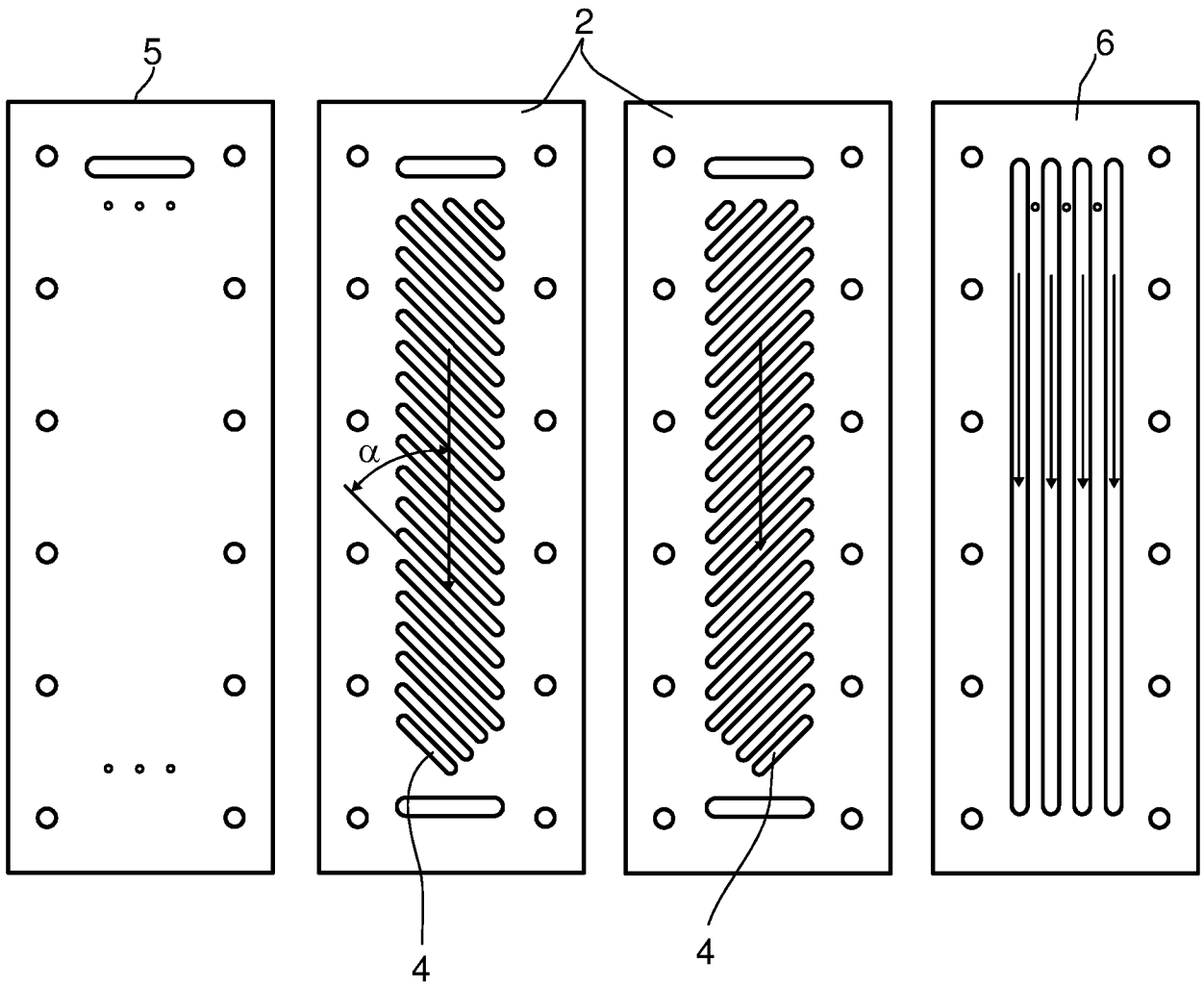


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/063646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 2007/135154 A1 (BASF AG [DE]; LOEFFLER ACHIM [DE]; LOTH WOLFGANG [DE]; BOEHLING RALF []) 29 November 2007 (2007-11-29) Ausführungsbeispiele Seiten 12-16 Ansprüche 1-22 ----- | 1-19 |
| X | EP 1 586 372 A1 (GOLDSCHMIDT GMBH [DE] EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 19 October 2005 (2005-10-19) claims 1-25; examples 1-6 ----- | 1-19 |
| X | EDENS M W ET AL: "APPLICATIONS OF BLOCK COPOLYMER SURFACTANTS", DEVELOPMENTS IN BLOCK COPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, WILEY, US, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 326-340, XP001233807, the whole document ----- | 18,19 |
| | -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

| | |
|--|--|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|--|

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 6 October 2011 | Date of mailing of the international search report 17/10/2011 |
|---|--|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Kositza, Matthias |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/063646

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 02/09866 A2 (CPC CELLULAR PROCESS CHEMISTRY [DE]; SCHUPPICH HARALD [DE]; GOLBIG KLA) 7 February 2002 (2002-02-07) claims 1-18 Beispiele page 14, line 28 - line 29 ----- | 1-19 |
| A | WO 00/74845 A1 (BASF AG [DE]; GROSCH GEORG HEINRICH [DE]; HARRE KATHRIN [DE]; ERBES JO) 14 December 2000 (2000-12-14) the whole document ----- | 1-19 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|---|
| International application No PCT/EP2011/063646 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|--------------------|------------|
| WO 2007135154 | A1 | 29-11-2007 | CN 101479317 A | 08-07-2009 |
| | | | EP 2027180 A1 | 25-02-2009 |
| | | | JP 2009537687 A | 29-10-2009 |
| | | | KR 20090014296 A | 09-02-2009 |
| | | | US 2009203874 A1 | 13-08-2009 |
| | | | | |
| EP 1586372 | A1 | 19-10-2005 | DE 102004013551 A1 | 06-10-2005 |
| | | | ES 2328250 T3 | 11-11-2009 |
| | | | US 2005245628 A1 | 03-11-2005 |
| | | | | |
| WO 0209866 | A2 | 07-02-2002 | DE 10036602 A1 | 14-02-2002 |
| | | | EP 1349650 A2 | 08-10-2003 |
| | | | US 2004156762 A1 | 12-08-2004 |
| | | | | |
| WO 0074845 | A1 | 14-12-2000 | AU 5396000 A | 28-12-2000 |
| | | | EP 1194229 A1 | 10-04-2002 |
| | | | US 2002032121 A1 | 14-03-2002 |
| | | | US 2003199670 A1 | 23-10-2003 |
| | | | | |

| | | |
|--|--|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G65/00 ADD. | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G | | |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | WO 2007/135154 A1 (BASF AG [DE]; LOEFFLER ACHIM [DE]; LOTH WOLFGANG [DE]; BOEHLING RALF []) 29. November 2007 (2007-11-29) Ausführungsbeispiele Seiten 12-16 Ansprüche 1-22 ----- | 1-19 |
| X | EP 1 586 372 A1 (GOLDSCHMIDT GMBH [DE] EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 19. Oktober 2005 (2005-10-19) Ansprüche 1-25; Beispiele 1-6 ----- | 1-19 |
| X | EDENS M W ET AL: "APPLICATIONS OF BLOCK COPOLYMER SURFACTANTS", DEVELOPMENTS IN BLOCK COPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, WILEY, US, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 326-340, XP001233807, das ganze Dokument ----- | 18,19 |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : | | |
| "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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 |
| "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden |
| "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) | | "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 |
| "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht | | "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
| "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 6. Oktober 2011 | 17/10/2011 | |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Kositza, Matthias | |

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 02/09866 A2 (CPC CELLULAR PROCESS CHEMISTRY [DE]; SCHUPPICH HARALD [DE]; GOLBIG KLA) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Ansprüche 1-18 Beispiele Seite 14, Zeile 28 - Zeile 29 ----- | 1-19 |
| A | WO 00/74845 A1 (BASF AG [DE]; GROSCH GEORG HEINRICH [DE]; HARRE KATHRIN [DE]; ERBES JO) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) das ganze Dokument ----- | 1-19 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063646

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2007135154 A1 | 29-11-2007 | CN 101479317 A | 08-07-2009 |
| | | EP 2027180 A1 | 25-02-2009 |
| | | JP 2009537687 A | 29-10-2009 |
| | | KR 20090014296 A | 09-02-2009 |
| | | US 2009203874 A1 | 13-08-2009 |
| ----- | | | |
| EP 1586372 A1 | 19-10-2005 | DE 102004013551 A1 | 06-10-2005 |
| | | ES 2328250 T3 | 11-11-2009 |
| | | US 2005245628 A1 | 03-11-2005 |
| ----- | | | |
| WO 0209866 A2 | 07-02-2002 | DE 10036602 A1 | 14-02-2002 |
| | | EP 1349650 A2 | 08-10-2003 |
| | | US 2004156762 A1 | 12-08-2004 |
| ----- | | | |
| WO 0074845 A1 | 14-12-2000 | AU 5396000 A | 28-12-2000 |
| | | EP 1194229 A1 | 10-04-2002 |
| | | US 2002032121 A1 | 14-03-2002 |
| | | US 2003199670 A1 | 23-10-2003 |
| ----- | | | |