

(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  
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/151785 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 29/60 (2006.01) C07C 67/04 (2006.01)  
C07C 31/20 (2006.01) C07C 69/16 (2006.01)  
C07C 41/03 (2006.01) C07C 269/02 (2006.01)  
C07C 43/10 (2006.01) C07C 271/08 (2006.01)

(74) Anwalt: HERZOG, Martin; Karlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/004667

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juni 2008 (11.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 027 371.3 11. Juni 2007 (11.06.2007) DE

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

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): COGNIS OLEOCHEMICALS GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WESTFECHTEL, Alfred [DE/DE]; Menzelweg 74, 40724 Hilden (DE). GRUNDT, Elke [DE/DE]; Kamperstrasse 8, 40589 Düsseldorf (DE). DAUTE, Peter [DE/DE]; Adolf-Butenandt Strasse 25a, 27616 Beverstedt (DE). KLEIN, Norbert [DE/DE]; Römerstrasse 1h, 40822 Mettmann (DE).

Veröffentlicht:

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COMPOUND WHICH HAS AT LEAST ONE ETHER GROUP

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER VERBINDUNG AUFWEISEND MINDESTENS EINE ETHER-GRUPPE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a compound which has at least one ether group, at least one ester group, at least one amino group or at least one urethane group, preferably at least one ester group. The method according to the invention comprises the following steps: a1) producing 1,2 propandiol by way of a method wherein glycerol is hydrated in the presence of a catalyst, the glycerol being reacted to not more than 95% and obtaining a 1,2 propandiol phase; a2) reacting the 1,2 propandiol phase with a compound having at least one active hydrogen atom, at least one epoxy group, at least one ester group or at least one isocyanate group. The invention also relates to the compound obtainable by said method, which compound comprises at least one ether group, at least one ester group or at least one urethane group, to the use of said compound in chemical products, to chemical products, to a method for producing an emulsion and to the emulsion obtainable by said method, to cosmetic formulations, to a method for producing the same, to plastic compositions and to the production thereof and to drilling compositions and to the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aufweisend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, umfassend die Verfahrensschritte: a1) Herstellung von 1,2-Propandiol mittels eines Verfahrens, bei dem man Glycerin in Gegenwart eines Katalysators hydriert, wobei man Glycerin zu höchstens 95% umsetzt und eine 1,2-Propandiol-Phase erhält; a2) Umsetzung der 1,2-Propandiol-Phase mit einer Verbindung aufweisend mindestens ein aktives Wasserstoffatom, mindestens eine Epoxid-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Isocyanat-Gruppe, sowie die durch dieses Verfahren erhaltene Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, die Verwendung dieser Verbindung in chemischen Produkten, chemische Produkte, ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion sowie die durch dieses Verfahren erhaltene Emulsion, kosmetische Formulierungen, ein Verfahren zur Herstellung dieser, Kunststoffzusammensetzungen und deren Herstellung sowie Bohrzusammensetzungen und deren Herstellungen.

WO 2008/151785 A1

Verfahren zur Herstellung einer Verbindung  
aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe

5 Die Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aufweisend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe oder mindestens zwei davon. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die durch dieses Verfahren erhältliche Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens  
10 eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, die Verwendung dieser Verbindung in chemischen Produkten, chemische Produkte, ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion sowie die durch dieses Verfahren erhältliche Emulsion, eine kosmetische Zusammensetzung sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser kosmetischen Zusammensetzung, Kunststoffzusammensetzungen und  
15 deren Herstellung, Bohrzusammensetzungen und deren Herstellung sowie die Verwendung einer 1,2-Propandiol-Phase.

Ester organischer Säuren, wie beispielsweise Fettsäureester, werden häufig als Emulgatoren eingesetzt, insbesondere als Emulgatoren in kosmetischen Zusammensetzungen. Hier dienen die Emulgatoren dazu, die Stabilität von Emulsionen  
20 zu verbessern. Besonders häufig werden hierbei auch Ester eingesetzt, die durch Veresterung organischer Säuren mit 1,2-Propandiol erhalten werden. Hier spielt die Reinheit des eingesetzten 1,2-Propandiols eine bedeutende Rolle, wobei üblicherweise das 1,2-Propandiol mit einer Reinheit von mindestens 98 Gew.-% eingesetzt wird.  
25

Die Herstellung des 1,2-Propandiols erfolgt häufig durch die katalytische Hydrierung von Glycerin oder aber durch die katalytische Hydratisierung von Propylenoxid, wobei die Herstellung von 1,2-Propandiol durch Hydrierung von Glycerin  
30 zwar mehrfach beschrieben worden ist, sich jedoch in der industriellen Praxis bislang nicht hat durchsetzen können.

DE-C-524 101 offenbart die Hydrierung von Glycerin, wobei gemäß Beispiel 1 dieser Druckschrift ein Wasserstoffstrom, der 1 bis 1,5 Vol.-% Glycerin enthält, bei 200 bis 210 °C über einen Katalysator geführt wird, der auf Glasperlen aufgebracht ist. Dabei wird eine Flüssigkeit erhalten, die nach Entfernung des bei der Hydrierung gebildeten Wassers fraktioniert destilliert wird.

DE-C-541 362 beschreibt die Hydrierung von Polyoxyverbindungen. Dabei werden flüssige oder feste Polyoxyverbindungen in wässriger Lösung oder Suspension mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren behandelt. In Beispiel 1 werden Glycerin und ein Nickel-Katalysator in einer Bombe bei 200 bis 240 °C und einem Druck von 100 atm mit Wasserstoff behandelt. Bei dem in der DE-C-541 362 beschriebenen Verfahren handelt es sich um ein diskontinuierliches Batch-Verfahren, in dem das eingesetzte Glycerin nahezu vollständig umgesetzt wird.

Gemäß US-A-5,616,817 wird die Glycerinhydrierung so durchgeführt, dass Glycerin mit einem Wassergehalt von bis zu 20 Gew.-% eingesetzt und zur Hydrierung spezielle Katalysatoren (mit einem Gehalt von 40-70% Co, 10-20% Mn, 0-10% Mo und 0-10% Cu) eingesetzt werden. Gemäß der Lehre der US-A-5,616,817 erfolgt ein vollständiger Umsatz des eingesetzten Glycerins.

Wie aus den vorstehend beschriebenen Dokumenten ersichtlich ist, wird bei der Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin stets ein nahezu vollständiger Umsatz des Glycerins angestrebt. Da zudem im Verlauf der Dehydrierung zahlreiche Nebenprodukte gebildet werden, ist es darüber hinaus üblich, die bei der Dehydrierung gewonnene 1,2-Propandiol-Phase beispielsweise mittels Destillation aufzureinigen, um so 1,2-Propandiol mit einer Reinheit von mindestens 98 Gew.-% zu erhalten.

30

Wird mit einem so erhaltenen 1,2-Propandiol ein Ester, beispielsweise ein Fettsäureester hergestellt, so sind die Eigenschaften eines solchen Ester häufig nachteilig. Insbesondere bei einem Einsatz als Emulgator weisen solche Ester häufig eine unbefriedigende, stabilisierende Wirkung auf.

5

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zumindest teilweise überwinden.

Darüber hinaus lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe mit möglichst wenigen Verfahrensschritten Ether oder Ester hergestellt werden können, deren Alkoholkomponente aus nachwachsenden Rohstoffen oder aus Edukten, welche aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können, bereitgestellt werden kann. Die durch dieses Verfahren erhältlichen Ether oder Ester sollten darüber hinaus gegenüber herkömmlichen Ethern bzw. Estern vorteilhafte, zumindest aber ebenso gute Eigenschaften aufweisen. Insbesondere sollten sie bei einem Einsatz als Emulgatoren im Vergleich zu herkömmlichen Emulgatoren eine bessere Stabilität ermöglichen.

Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Ether oder Ester bereitzustellen, welche im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Ether- bzw. Esterverbindungen bei einem Einsatz als Emulgator eine erkennbar bessere Stabilisierung einer Emulsion ermöglichen.

Weiterhin lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Emulsion bereitzustellen, welche beispielsweise als Grundlage für eine kosmetische Zusammensetzung dienen kann, wobei diese Emulsion im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Emulsionen durch eine bessere Stabilität gekennzeichnet ist. Auch sollten die Emulsionen im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Emulsionen, welche einen Ester des 1,2-Propandiols als Emulgator beinhalten, durch eine bessere geruchliche Qualität gekennzeichnet sein.

Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, auf 1,2-Propandiol basierende Ether- oder Esterverbindungen bereitzustellen, die ebenfalls keinen unangenehmen und/oder starken Geruch, sondern allenfalls einen leichten Geruch aufweisen und vorzugsweise geruchlos sein sollen.

5

Einen Beitrag zur Lösung mindestens einer der vorstehend genannten Aufgaben leisten die Gegenstände der kategoriebildenden Ansprüche, wobei die davon abhängigen Unteransprüche weitere erfindungsgemäße Ausführungsformen darstellen.

10

Einen Beitrag zur Lösung der vorstehend genannten Aufgaben leistet ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aufweisend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Aminogruppe, mindestens eine Urethan-Gruppe oder mindestens zwei davon, vorzugsweise aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, beinhaltend die Verfahrensschritte

15

a1) Herstellung von 1,2-Propandiol mittels eines Verfahrens, bei dem man Glycerin vorzugsweise in Gegenwart eines heterogenen, besonders bevorzugt eines heterogenen, Kupfer-haltigen Katalysators, am meisten bevorzugt eines heterogenen, Kupfer-Chrom-haltigen Katalysators, vorzugsweise kontinuierlich hydriert, wobei man Glycerin zu höchstens 95 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 90 Gew.-%, noch mehr bevorzugt höchstens 85 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt höchstens 80 Gew.-%, darüber hinaus noch mehr bevorzugt zu höchstens 75 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu höchstens 25 70 Gew.-% umsetzt und eine 1,2-Propandiol-Phase erhält;

25

a2) Umsetzung der im Verfahrensschritt a1) erhaltenen 1,2-Propandiol-Phase mit einer Verbindung aufweisend mindestens ein aktives Wasserstoffatom, mindestens eine Epoxid-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Isocyanat-Gruppe.

30

Weiterhin entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform, dass man in Verfahrensschritt a1) Glycerin zu mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, oder zu mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, oder zu mindestens 65 Gew.-%, und noch mehr bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-%, oder am meisten bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, umsetzt und eine 1,2-Propandiol-Phase erhält. Besonders bevorzugt wird Glycerin in Verfahrensschritt a1) in einem Bereich von 50 bis 95 Gew.-%, oder von 60 bis 95 Gew.-%, oder von 70 bis 90 Gew.-% umgesetzt.

Die vorliegend verwendeten Gewichtsprozentangaben ergeben sich aus gaschromatographischen Bestimmungen durch Integrieren der Flächen der Signale und beziehen sich auf das Gesamtgewicht der als Probe vermessenen Zusammensetzung. Zur Kalibrierung und Überprüfung der Messungen wurden die Gewichtsprozentangaben durch Destillation und Auswiegen der einzelnen Komponenten aus einer durch Gaschromatographie vermessenen Probe bestätigt.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann eine Leichtsieder- oder Wasserabtrennung oder eine Abtrennung von Wasser und Leichtsiedern erfolgen. Diese Abtrennung oder diese Kombination von Abtrennungen kann als Varianten in Schritt a1), nach Schritt a1), vor Schritt a2), in Schritt a2) oder nach Schritt a2) oder in einer Kombination von mindestens zwei dieser Varianten erfolgen. Als Leichtsieder kommen insbesondere Stoffe in Betracht, die unterhalb der Siedetemperatur von 1,2-Propandiol sieden.

Unter einer Verbindung aufweisend mindestens ein aktives Wasserstoffatom wird dabei vorzugsweise eine Verbindung verstanden, welche mindestens ein Wasserstoffatom aufweist, welches an ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, vorzugsweise an ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom, besonders bevorzugt an ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom und am meisten bevorzugt an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Diese Verbindungen aufweisend mindestens ein aktives Sauerstoffatom weisen daher vorzugsweise eine OH-

Gruppe, eine COOH-Gruppe, eine NH<sub>2</sub>-Gruppe, eine NRH-Gruppe (wobei R eine weiterer organischer Rest, wie etwa eine Alkyl- oder Alkenyl-Gruppe, ist) oder eine SH-Gruppe auf.

5    Überraschenderweise, dafür aber nicht minder vorteilhaft, wurde festgestellt, dass sich Verbindungen wie beispielsweise Ester, Polyether, Ether, Polyester, Esterpolyether oder auch Polyurethane, welche mit 1,2-Propandiol als Alkoholkomponente aufweisen, mit vorteilhaften Eigenschaften erhalten werden können, wenn zur Herstellung dieser Verbindungen nicht reiner 1,2-Propandiol, sondern vielmehr  
10   eine 1,2-Propandiol-Phase eingesetzt wird, die durch nur teilweise Hydrierung von Glycerin erhalten worden ist. Insbesondere die durch Einsatz dieser 1,2-Propandiol-Phase erhaltenen Ester sind im Vergleich zu denjenigen Produkten, die durch den Einsatz von besonders reinem 1,2-Propandiol erhalten wurden, in der Lage, Emulsionen bedeutend länger zu Stabilisieren.

15

Im Verfahrensschritt a1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Glycerin in Gegenwart eines heterogenen, vorzugsweise einen Kupfer beinhaltenden Katalysators, besonders bevorzugt eines heterogenen, Kupfer und Chrom beinhaltenden Katalysators, kontinuierlich hydriert, wobei man Glycerin zu höchstens 95%, vorzugsweise höchstens 90%, noch mehr bevorzugt höchstens 85%, darüber hinaus  
20   bevorzugt höchstens 80%, darüber hinaus noch mehr bevorzugt zu höchstens 75 % und am meisten bevorzugt zu höchstens 70 % umsetzt und eine 1,2-Propandiol-Phase erhält.

25   Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass die Hydrierung in Gegenwart von weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, noch mehr bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge an eingesetztem Glycerin, eines organischen Lösungsmittels durchgeführt wird, wobei die Durchführung des Verfahrens in vollständiger Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels am meisten bevorzugt ist. Oftmals wird die Hydrierung in Gegen-  
30

wart von mindestens 1, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels durchgeführt.

Als Katalysatoren kommen im Verfahrensschritt a1) Voll- und Trägerkontakte in  
5 Frage, die als Hauptkomponente Metalle, Metallsalze oder Metalloxide oder dergleichen der I. und VIII. Nebengruppe enthalten. Weitere Metalle können als Dotierungen zur Verbesserung der Eigenschaften zugesetzt sein.

Der Katalysator kann dabei auf unterschiedliche Weise hergestellt worden sein. Es  
10 kommen Fällung der Metallsalze, Imprägnierung, Ionenaustausch oder Festkörperreaktionen in Betracht, um nur einige Beispiele zu nennen.

Als Katalysator können die an sich bekannten Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, die zum Beispiel in der Herstellung von Fettalkoholen aus Fettsäuremethylestern oder in der Härtung von Fettsäure Verwendung finden. Insbesondere  
15 wird jedoch vorgeschlagen, dass man das Verfahren mit Katalysatoren durchführt, die Kupfer als Aktivkomponente besitzen, wobei Cu-Chromit, Cu-Zinkoxid, Cu-Aluminiumoxid oder Cu-Siliziumdioxid besonders bevorzugt und Cu-Chromit-Katalysatoren am meisten bevorzugt sind.

20 Der in diesem Zusammenhang bevorzugt verwendete Cu-Chromit-Katalysator enthält 35 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% Kupfer, 35 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% Chrom, bezogen jeweils auf die oxidische Katalysatormasse, sowie gegebenenfalls weitere Erdalkali- oder Übergangsmetalle, insbesondere Barium und Mangan, in Form ihrer Oxide. Dabei ist es  
25 günstig, wenn der Katalysator 1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 3 Gew.-% Barium, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse enthält. Als Beispiel eines geeigneten Katalysators sei ein Katalysator genannt, der etwa 47 Gew.-% CuO, 46 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 Gew.-% MnO<sub>2</sub> und 2 Gew.-% BaO enthält. Dieser Katalysator  
30 und sein Herstellungsverfahren ist ausführlich in der EP 254 189 A2 beschrieben. Auf die dort enthaltene Offenbarung wird hier ausdrücklich Bezug genom-

men, und die dort gegebenen Informationen sollen auch Bestandteil der vorliegenden Anmeldung sein. Die Erfindung ist jedoch nicht auf Cu-Chromit-Katalysatoren eingeschränkt. Auch andere Katalysatoren, wie zum Beispiel Cu/ZnO-Katalysatoren oder Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, sind einsetzbar. Für das 5 erfindungsgemäße Verfahren geeignete Katalysatoren können über die Firmen Südchemie AG, Deutschland, und Engelhard Inc., USA, kommerziell erhalten werden.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass der Katalysator eine hohe Oberfläche und Porosität 10 aufweist, so dass eine hohe Aktivität und Selektivität sowie eine für technische Anwendungen besonders wichtige hohe Standzeit erreicht wird. So ist es vorteilhaft, wenn der verwendete Katalysator eine spezifische Oberfläche im Bereich von 20 bis 100 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 70 bis 80 m<sup>2</sup>/g aufweist.

15 Der Verfahrensschritt a1) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich und diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Verfahrensweise besonders bevorzugt ist. Bei einer diskontinuierlichen Verfahrensweise wird eine vorgegebene Menge an Glycerin in einen Reaktor eingetragen und wird sodann durch in Kontakt bringen mit Wasserstoff in Gegenwart des Katalysators 20 unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur usw.) dehydriert. Ein solches Verfahren wird beispielsweise in der DE-C-541 362 beschrieben. Bei der kontinuierlichen Verfahrensweise wird vorzugsweise kontinuierlich eine Gasphase beinhalten Wasserstoff und Glycerin, welches in dampfförmiger oder flüssiger Form vorliegen kann, über ein Katalysator-Festbett geleitet. Dabei 25 geht man vorzugsweise so vor, dass man zur Hydrierung verdünnten oder unverdünnten Wasserstoff einsetzt, wobei man vorzugsweise bei Drücken im Bereich von 20 bis 300 bar, insbesondere bei 100 bis 250 bar, und bei Temperaturen im Bereich von 150°C bis 280°C, insbesondere 180 bis 220°C, arbeitet. Vorzugsweise stellt man ein molares Verhältnis von Wasserstoff zu Glycerin im Bereich von 30 2 bis 500 ein, besonders bevorzugt 10 bis 350, wobei man überschüssigen Wasserstoff gegebenenfalls im Kreis fährt. Dieses bedeutet, dass die Durchsatzmenge

an Wasserstoffgas, gemessen in Mol H<sub>2</sub>/Stunde, 2- bis 500mal höher liegt als die Durchsatzmenge an Glycerin, gemessen in Mol Glycerin/Stunde. Ein am meisten bevorzugter Bereich des Umsatzverhältnisses liegt bei 30 : 1 bis 200 : 1.

- 5 Der Verfahrensschritt a1) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in Reaktoren durchgeführt werden, die denen ähnlich sind, die für die Herstellung von Fettal-
- koholen durch Hydrierung von Fettsäuremethylester oder direkt aus Triglyceriden üblich und bekannt sind und bei denen es sich vorzugsweise um Festbettreaktoren
- 10 handelt. Vorzugsweise wird der Verfahrensschritt a1) des erfindungsgemäßen Verfahrens in isotherm betriebenen Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren durchgeführt. Denkbar ist weiterhin der Einsatz von Reaktoren, welche Thermo-
- bleche als Bauelemente aufweisen. Sowohl in den Rohrbündelreaktoren als auch in den Reaktoren, welche Thermobleche aufweisen, kann der Katalysator in Form
- 15 einer Katalysator-Festbetschüttung eingebracht sein oder aber als Beschichtung auf die Innenseite der Rohe bzw. Thermobleche aufgebracht sein. Die Reaktions-
- parameter Temperatur und Druck können dabei der jeweiligen Katalysatoraktivi-  
tät entsprechend angepasst werden. Die Reaktionswärme wird größtenteils über  
die Reaktorwand (im Falle eines Einsatzes von Rohrbündelreaktoren über die  
Wandungen der eingesetzten Reaktionsrohre und im Falle eines Einsatzes von
- 20 Reaktoren mit Thermoblechen über die Thermobleche) abgeführt, so daß eine praktisch isotherme Fahrweise möglich ist. Wenn eine Kühlung des Reaktors über Luft nicht möglich ist, so kann der Reaktor gegebenenfalls durch Einsatz eines geeigneten Kühlmittels gekühlt werden, wobei bei einem Einsatz von Rohrbün-
- delreaktoren dieses Kühlmittel entlang der Reaktionsrohr strömt und bei einem
- 25 Einsatz von Reaktoren mit Thermoblechen durch die Strömungspfade innerhalb der Thermobleche. Als Kühlmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Wärmeträ-  
gerflüssigkeiten wie Marlotherm<sup>®</sup> oder Salzschnmelzen. Weiterhin ist es besonders bevorzugt, dass man die Hydrierung so durchführt, dass man flüssiges Glycerin in  
Rieselfahrweise („trickle bed“) im Gleich- oder Gegenstrom mit Wasserstoff über
- 30 ein Katalysator-Festbett leitet. In einer weiteren Ausführungsform, bei der Reak-  
tionsrohre eingesetzt werden, führt man Glycerin unter eine Rückvermischung

mindestens teilweise verhindernden Maßnahmen mit einer LHSV („Liquid Hourly Space Velocity“), ausgedrückt in  $\text{m}^3/\text{h}$  Glycerin pro  $\text{m}^3$  Katalysatorvolumen) in einem Bereich von  $0,1$  bis  $20 \text{ h}^{-1}$ , vorzugsweise in einem Bereich von  $0,1$  bis  $5 \text{ h}^{-1}$ , noch mehr bevorzugt in einem Bereich von  $0,2$  bis  $3 \text{ h}^{-1}$  und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von  $0,3$  bis  $2 \text{ h}^{-1}$  durch die Katalysatorschüttung in dem bzw. den Reaktionsrohren. Als die Rückvermischung mindestens teilweise verhindernde Maßnahmen kommen grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten und hierzu geeignet erscheinenden Maßnahmen wie geeignete Rohrquerschnitte bzw. Rohrquerschnitts-längenverhältnisse in Betracht, die meist in Abhängigkeit von den üblicherweise bei Betrieb des Reaktors herrschenden Strömungsverhältnissen gewählt werden.

Weitere Einzelheiten zu einer vorteilhaften Ausgestaltung des zur Hydrierung eingesetzten Katalysators sind unter anderem der EP-A-0 334 118 zu entnehmen, deren Offenbarungsgehalt insbesondere hinsichtlich der Vermeidung einer Rückvermischung im Reaktor, der vorteilhaften Volumenbelastung des Reaktors und der vorteilhaften Flächenbelastung des Reaktors hiermit als Referenz eingeführt wird und einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung bildet.

Neben dem Einsatz eines einzelnen Festbettreaktors als Hydrierreaktor können auch mindestens zwei miteinander verbundene Festbettreaktoren eingesetzt werden, wobei in diesem Fall der Wasserstoff durch die mindestens zwei Festbettreaktoren hintereinander geführt wird, ohne dass das aus den Reaktoren austretende und in die nachfolgenden Reaktoren eintretende Gas abgekühlt wird. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der EP-A- 0 515 485 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt hinsichtlich der genauen Durchführung des Hydrierverfahrens bei einem Einsatz von zwei miteinander verbundenen Festbettreaktoren hiermit als Referenz eingeführt wird und einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung bildet.

30

In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann die Hydrierung in mindestens einer Reaktionseinheit durchgeführt wird, die einen nicht isotherm betriebenen Reaktor beinhaltet, der mit einem Kühler verbunden ist. Die Hydrierung kann in mindestens einem oder auch 2 oder mehr, oftmals zwei bis zehn aufeinander folgenden Reaktionseinheiten erfolgen. Diese Reaktionseinheiten weisen  
5 mindestens einen wenig oder gar nicht gekühlten, daher nicht isotherm arbeitenden, oftmals als Rohr oder Rohrbündel ausgestalteten Reaktor auf, auf den ein Kühlbereich folgt. Der Kühlbereich kann durch dem Fachmann allgemein bekannte und geeignet erscheinende Form wie eine Rohr- oder Plattenwärmetauscher besitzen und ebenfalls mit jedem dem Fachmann geläufigen und als geeignet erscheinenden Kühlmittel gekühlt werden. So kommen beispielsweise als Kühlmittel die vorstehend genannten in Betracht. In einer bestimmten Ausgestaltung erfolgt die Kühlung durch ein Kühlgas, das Wasserstoff beinhalten kann und wie es in DE 198 43 798 A1 beschrieben ist.

15

Das zur Hydrierung eingesetzte Glycerin kann wasserhaltig sein. Vorzugsweise sollte der Wassergehalt jedoch unterhalb von 15 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt unterhalb von 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aus Wasser und Glycerin, liegen. Es kann auch gewünscht sein, wasserfreies Glycerin einzusetzen bzw. ein Glycerin, dessen Wassergehalt nur im Spurenbereich liegt.

Im Verfahrensschritt a2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die im Verfahrensschritt a1) erhaltene 1,2-Propandiol-Phase mit einer Verbindung aufweisend  
25 mindestens ein aktives Wasserstoffatom, mindestens eine Epoxid-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe umgesetzt.

Bei der Verbindung aufweisend mindestens ein aktives Wasserstoffatom kann es  
30 sich um eine Verbindung aufweisend mindestens eine Hydroxyl-Gruppe handeln, so dass nach Umsetzung dieser Verbindung mit der 1,2-Propandiol-Phase eine

Verbindung aufweisend mindestens eine Ether-Gruppe erhalten wird. Je nach Molverhältnis, in dem die Verbindung aufweisend mindestens eine Hydroxyl-Gruppe mit in dem 1,2-Propandiol-Phase enthaltenen 1,2-Propandiol umgesetzt wird, kann auch eine Polyether-Verbindung erhalten werden.

5

Bei der Verbindung aufweisend mindestens ein aktives Wasserstoffatom kann es sich auch um eine Verbindung aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe handeln, so dass nach Umsetzung dieser Verbindung mit der 1,2-Propandiol-Phase eine Verbindung aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe erhalten wird.

10 Je nach Molverhältnis, in dem die Verbindung aufweisend mindestens eine Carboxyl-Gruppe mit dem in der 1,2-Propandiol-Phase enthaltenen 1,2-Propandiol umgesetzt wird, kann auch eine Esterpolyether-Verbindung erhalten werden.

Bei der Verbindung aufweisend mindestens ein aktives Wasserstoffatom kann es sich auch um eine Verbindung aufweisend mindestens eine Amino-Gruppe handeln, so dass nach Umsetzung dieser Verbindung mit der 1,2-Propandiol-Phase eine Verbindung aufweisend mindestens eine Amino-Gruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe erhalten wird. Je nach Molverhältnis, in dem die Verbindung aufweisend mindestens eine Amino-Gruppe mit in dem 1,2-Propandiol-Phase ent-

15

20 haltenen 1,2-Propandiol umgesetzt wird, kann auch eine Aminopolyether-Verbindung erhalten werden.

Wird im Verfahrensschritt a2) eine Verbindung aufweisen mindestens eine Epoxid-Gruppe eingesetzt, so können durch die Umsetzung dieser Verbindung mit der 1,2-Propandiol-Phase ebenfalls Ether oder Polyether erhalten werden.

25

Wird im Verfahrensschritt a2) eine Verbindung aufweisen mindestens eine Isocyanat-Gruppe eingesetzt, so können durch die Umsetzung dieser Verbindung mit der 1,2-Propandiol-Phase Urethane oder Polyurethane erhalten werden.

30

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist der Einsatz einer Verbindung aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe im Verfahrensschritt a2). Dabei kann es sich bei der Verbindung aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe um eine Monocarbonsäure, eine Dicarbonsäure oder eine Tricarbonsäure handeln, wobei Mono- und Dicarbonsäuren besonders bevorzugt und Monocarbonsäuren, insbesondere Fettsäuren, am meisten bevorzugt sind. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Verbindung aufweisen mindestens eine Carbonsäure 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 25 und am meisten bevorzugt 15 bis 20 Kohlenstoffatome pro Molekül aufweist. In diesem Zusammenhang ist es besonders bevorzugt, dass die Verbindungen aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe eine C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Monocarbonsäure, darüber hinaus bevorzugt eine C<sub>10</sub>- bis C<sub>25</sub>-Monocarbonsäure und am meisten bevorzugt eine C<sub>15</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monocarbonsäure ist, wobei es sich bei den vorstehend genannten Monocarbonsäure um gesättigte Monocarbonsäuren, wie beispielsweise Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Fischöl, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure oder Cerotinsäure, einfach ungesättigte Monocarbonsäuren wie beispielsweise Undecylensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure oder Nervonsäure, oder mehrfach ungesättigte Monocarbonsäuren, wie beispielsweise Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure oder Cervonsäure.

Die vorstehend genannten Fettsäuren können beispielsweise aus Pflanzenölen, hydrierten Pflanzenölen, marinen Ölen sowie tierischen Fetten und Ölen gewonnen werden. Bevorzugte Pflanzenöle umfassen Maisöl, Canolaöl, Olivenöl, Baumwollsaamenöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Hoch-Erucasäure-Rapsöl, teilweise oder vollständig hydriertes Sojaöl, teilweise oder vollständig hydriertes Canolaöl, teilweise oder vollständig hydriertes Sonnenblumenöl, Rapsöl, insbesondere teilweise oder vollständig hydriertes Hoch-Erucasäure-Rapsöl und teilweise oder vollständig hydriertes Baumwollsaamenöl, Palmöl oder Palmstearin.

Im Falle eine Dicarbonsäure kommen insbesondere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure, Diphenylmethan-4,4'-dicarbonsäure, 5 Bernsteinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure und Maleinsäureanhydrid in Betracht, wobei von diesen Adipinsäure, Terephthalsäure oder Azelainsäure bevorzugt und Terephthalsäure besonders bevorzugt ist.

Die Verbindung aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe wird im Verfahrensschritt a2) des erfindungsgemäßen Verfahrens als Säurekomponente mit 10 1,2-Propandiol als Alkoholkomponente unter Erhalt eines Esters umgesetzt. Dabei ist es jedoch grundsätzlich auch möglich, 1,2-Propandiol nicht als einziger Alkoholkomponente einzusetzen, sondern zusätzlich mindestens eine weitere Alkoholkomponente einzusetzen, so dass eine Verbindung aufweisen mindestens zwei 15 verschiedene Estergruppen erhalten wird. Bei dieser mindestens einen weiteren Alkoholkomponente kann es sich um einen vier- oder höherwertigen Alkohol, wie etwa Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder Sorbit, oder aber um einen drei-, zwei- oder einwertigen Alkohol handeln, wie etwa Trimethylolpropan, Trimethylolethan, ein zweiwertiger Alkohol wie etwa 20 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Methanol, Ethanol, 1-Propanol oder 2-Propanol. Sofern mindestens eine weitere Alkoholkomponente eingesetzt wird, ist es jedoch bevorzugt, dass der Anteil dieser weiteren Alkoholkomponente an der Gesamtmenge aus 1,2-Propandiol und weite- 25 rer Alkoholkomponente höchstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 25 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt höchstens 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt höchstens 5 Gew.-% beträgt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens 30 wird die im Verfahrensschritt a1) erhaltene 1,2-Propandiol-Phase mit einer Fettsäure unter Erhalt eines Fettsäureesters umgesetzt.

Dabei ist es bevorzugt, dass die Verbindung beinhaltend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe in einer solchen Menge mit der Alkohol-Komponente umgesetzt wird, dass das Mol-Verhältnis von Carbonsäure-Gruppen : Hydroxylgruppen in einem Bereich von 1 : 1,2 bis 1 : 5, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 2 und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 1,9 liegt.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Umsetzung der Fettsäure mit der Alkohol-Komponente, also mit der 1,2-Propandiol-Phase oder einer Mischung aus der 1,2-Propandiol-Phase und mindestens einem weiteren Alkohol in Gegenwart eines Veresterungskatalysators erfolgt. Als Veresterungskatalysatoren können Säuren, wie beispielsweise Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure, oder Metalle und deren Verbindungen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Zinn, Titan, Zirkonium, die als feinverteilte Metalle oder zweckmäßig in Form ihrer Salze, Oxide oder löslichen organischen Verbindungen verwendet werden. Die Metallkatalysatoren sind im Gegensatz zu Protonensäuren Hochtemperaturkatalysatoren, die ihre volle Aktivität in der Regel erst bei Temperaturen oberhalb 180°C erreichen. Sie sind jedoch erfindungsgemäß bevorzugt, weil sie im Vergleich zur Protonenkatalyse weniger Nebenprodukte, wie beispielsweise Olefine, liefern. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Veresterungskatalysatoren sind eine oder mehrere zweiwertige Zinnverbindungen oder Zinnverbindungen bzw. elementares Zinn, die sich mit den Edukten zu zweiwertigen Zinnverbindungen umsetzen können. Beispielsweise kann als Katalysator Zinn, Zinn(II)chlorid, Zinn(II)sulfat, Zinn(II)alkoholate oder Zinn(II)salze von organischen Säuren, insbesondere von Mono- und Dicarbonsäuren. Besonders bevorzugte Zinnkatalysatoren sind Zinn(II)oxalat und Zinn(II)benzoat.

Die Durchführung der Veresterungsreaktion kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen. Dabei kann es insbesondere vorteilhaft sein, dass bei der Reaktion gebildete Wasser und das ggf. aus der 1,2-Propandiol-Phase stammende

Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wobei dieses Entfernen des Wassers vorzugsweise durch Destillation, gegebenenfalls durch Destillation mit im Überschuss eingesetzten 1,2-Propandiol erfolgt. Auch kann nach Durchführung der Veresterungsreaktion nicht reagiertes 1,2-Propandiol aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, wobei auch diese Entfernung des 1,2-Propandiols vorzugsweise mittels Destillation erfolgt. Weiterhin kann nach Beendigung der Veresterungsreaktion, insbesondere nach der Abtrennung von nicht umgesetztem 1,2-Propandiol der im Reaktionsgemisch zurückbleibende Katalysator, gegebenenfalls nach Behandlung mit einer Base, durch eine Filtration oder durch Zentrifugieren abgetrennt werden.

Weiterhin ist es bevorzugt, die Veresterungsreaktion bei einer Temperatur in einem Bereich von 50 bis 300°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 250°C und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 150 bis 200°C durchzuführen. Die optimalen Temperaturen hängen von dem/den Einsatzalkohol(en), dem Reaktionsfortschritt, der Katalysatorart und der Katalysatorkonzentration ab. Sie können für jeden Einzelfall durch Versuche leicht ermittelt werden. Höhere Temperaturen erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeiten und begünstigen Nebenreaktionen, wie beispielsweise Wasserabspaltung aus Alkoholen oder Bildung farbigener Nebenprodukte. Die gewünschte Temperatur oder der gewünschte Temperaturbereich kann durch den Druck im Reaktionsgefäß (leichter Überdruck, Normaldruck oder gegebenenfalls Unterdruck) eingestellt werden.

Gemäß einer anderen, besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die im Verfahrensschritt a1) erhaltene 1,2-Propandiol-Phase mit einer Di- oder Tricarbonsäure und einer Fettsäure unter Erhalt eines Alkydharzes umgesetzt.

Alkydharze sind synthetische, stark hydrophobe Polymere, die durch Kondensation von Diolen (vorliegend von 1,2-Propandiol) mit mehrbasigen Säuren unter Zusatz von organischen Ölen bzw. Fettsäuren (zur Modifizierung der

Eigenschaften des Harzes) sowie gegebenenfalls weiteren, mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Glycerin oder Pentaerythrit, erhalten werden. In diesem Fall ist es insbesondere bevorzugt, dass die Verbindung aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe eine zweibasige Säure ist, welche vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure, Diphenylmethan-4,4'-dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure und Maleinsäureanhydrid in Betracht, wobei von diesen Adipinsäure, Terephthalsäure oder Azelainsäure bevorzugt und Terephthalsäure besonders bevorzugt ist.

Es kommen als organische zunächst Öle bzw. Ölabbkömmlinge pflanzlicher und tierischer Herkunft jeweils für sich oder als Mischung in Betracht. Als Öle bzw. Ölabbkömmlinge tierischer Herkunft sind Talge sowie aus Talgen, insbesondere durch Fraktionierung, gewonnene Ölsäuren zu nennen. Als organische Öl- oder Fettsäuren kommen insbesondere Talge, Canolaöl, Rüböl, Sonnenblumenöl, Palmöl, die gegebenenfalls auch in gehärteter oder angehärteter Ausführung vorliegen können, Sojabohnenöl, Distelöl, Leinsamenöl, Tallöl, Kokosnussöl, Palmkernöl, Castoröl, dehydriertes Castoröl, Fischöl und Tungöl in Betracht. Insbesondere sind Trockenöle oder Halbtrockenöle mit Iodzahlen von mindestens 100 bevorzugt, unter anderem sind Sojabohnenöl und Tallöl vorteilhaft. Als Fettsäuren, die sowohl zur Herstellung der Alkydharze als auch zur Herstellung der Fettsäureester eingesetzt werden, kommen insbesondere diejenigen von Sojabohnenöl, Distelöl, Leinsamenöl, Tallöl, Kokosnussöl, Palmkernöl, Castoröl, dehydriertem Castoröl, Fischöl und Tungöl in Betracht. Von diesen Fettsäuren sind diejenigen trocknender Öle oder halbtrocknender Öle mit Iodzahlen von mindestens 100, unter anderem diejenigen von Sojabohnenöl und Tallöl, bevorzugt.

Die Herstellung von Alkydharzen ist beispielsweise der WO-A-01/62823 zu entnehmen, deren Offenbarungsgehalt hinsichtlich der Herstellung von Alkydhar-

zen hiermit als Referenz eingeführt wird und die einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung bildet.

Weiterhin denkbar ist der Einsatz einer Verbindung aufweisend mindestens eine Hydroxy-Gruppe im Verfahrensschritt a2). Dabei kann es sich bei der Verbindung aufweisend mindestens eine Hydroxy-Gruppe um einen Monool, einen Diol, einen Triol oder um einen Alkohol aufweisen mehr als drei OH-Gruppen handeln. Besonders bevorzugte Verbindungen aufweisen mindestens eine OH-Gruppe sind jedoch Fettsäurealkohole, die durch Reduktion von Fettsäureestern, beispielsweise mit Natrium in einer Bouveault-Blanc-Reaktion oder Druckhydrierung erhalten wurden. In diesem Zusammenhang geeignete Fettalkohole sind beispielsweise Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Eicosanol, Behenylalkohol, Delta-9-cis-Hexadecenol, Delta-9-Octadecenol, trans-Delta-9-Octadecenol, cis-Delta-11-Octadecenol oder Oktadecatrienol.

Die Herstellung von Ethern aus Fettalkoholen und 1,2-Propandiol, insbesondere die Herstellung von Polyethern durch die Polypropoxylierung von Fettalkoholen mit 1,2-Propandiol erfolgt ebenfalls vorzugsweise mittels geeigneter Katalysatoren, wie Calcium- und Strontiumhydroxide, -alkoxide oder phenoxide (EP-A-0 092 256, Calciumalkoxide (EP-A-0 091 146), Bariumhydroxid (EP-B-0 115 083), basische Magnesiumverbindungen, wie etwa Alkoxide (EP-A-0 082 569), Magnesium- und Calciumfettsäuresalze (EP-A-0 085 167), Antimonpentachlorid (DE-A-26 32 953), Aluminiumisopropylat/Schwefelsäure (EP-A-0 228 121), Zink, Aluminium und andere Metalle enthaltende Oxoverbindungen (EP-A-0 180 266) oder Aluminiumalkohole/Phosphorsäuren (US 4,721,817). Genauere Informationen zur Herstellung Polypropoxylierter Fettalkohole können unter anderem auch der EP-A-0 361 083 entnommen werden, deren Offenbarungsgesamt hinsichtlich der Herstellung von Polyethern aus 1,2-Propandiol und Fettalkoholen hiermit als Referenz eingeführt wird und einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung bildet.

Weiterhin denkbar ist der Einsatz einer Verbindung aufweisend mindestens eine Amino-Gruppe im Verfahrensschritt a2). Dabei kann es sich bei der Verbindung aufweisend mindestens eine Amino-Gruppe insbesondere um ein Fettamin handeln, welches beispielsweise aus Triglyceriden durch Behandlung mit Ammoniak und nachfolgender Hydrierung erhalten werden kann. Die Propoxylierung von Aminen mit 1,2-Propandiol ist ebenfalls in der EP-A-0 361 083 beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

10 Bei einem Einsatz einer Verbindung aufweisend mindestens eine Epoxid-Gruppe im Verfahrensschritt a2) wird die 1,2-Propandiol-Phase mit Verbindungen wie etwa Ethylenoxid, Propylenoxid, Ethylendiglycidylether, Propylendiglycidylether, Diethylendiglycidylether, Dipropylendiglycidylether, Triethylendiglycidylether, Tripropylendiglycidylether, Tetraethylendiglycidylether, Tetrapropylendiglycidylether oder Polyethylendiglycidylethern bzw. Polypropylendiglycidylethern mit  
15 noch höherem Molekulargewicht umgesetzt, wobei ebenfalls Polyether erhalten werden können.

Bei einem Einsatz einer Verbindung aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe im  
20 Verfahrensschritt a2) wird durch die Umsetzung mit 1,2-Propandiol eine Umesterung durchgeführt, wobei als Ester aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe vorzugsweise Ester der vorstehend genannten Monofettsäuren eingesetzt werden.

Bei einem Einsatz einer Verbindung aufweisend mindestens eine Isocyanat-  
25 Gruppe im Verfahrensschritt a2) wird die 1,2-Propandiol-Phase vorzugsweise mit Diisocyanaten, wie beispielsweise Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Toluyldiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten, in Gegenwart geeigneter Katalysatoren umgesetzt. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen ist beispielsweise in der DE-  
30 A-10 2004 041 299, deren Offenbarung hinsichtlich der Herstellung von Polyu-

rethanen aus Diolen und Polyisocyanaten hiermit als Referenz eingeführt wird und einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung bildet.

Gemäß einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform enthält die in Verfahrensschritt a1) erhaltene a1-1,2-Propandiol-Phase eine Glycerinverunreinigung in einem Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, oder von 0,1 bis 15 Gew.-%, oder von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der a1-1,2-Propandiol-Phase,

und

die in Verfahrensschritt a2) eingesetzte a2-1,2-Propandiol-Phase mindestens 70 bis zu 100 Gew.-%, oder mindestens 75 bis zu 100 Gew.-%, oder mindestens 80 bis zu 100 Gew.-%, oder mindestens 70 bis 95 Gew.-%, der Glycerinverunreinigung der a1-1,2-Propandiol-Phase.

Entsprechend dem zuvor Geschriebenen kann die in Verfahrensschritt a1) erhaltene a1-1,2-Propandiol-Phase im wesentlichen ohne Zwischenbehandlungs- oder Aufreinigungsschritte in Verfahrensschritt a2) als a2-1,2-Propandiol-Phase eingesetzt werden.

Hierbei ist es in aller Regel nicht erforderlich, die a1-1,2-Propandiol-Phase thermischen Trennverfahren zum Abtrennen der gesamten, enthaltenen Verunreinigungen, zu unterziehen. Gleichwohl kann man beispielsweise durch Anlegen eines geeigneten Vakuums einen Teil der Glycerinverunreinigung, oder auch Teile weiterer Verunreinigungen wie bspw. Monoalkohole, entfernen. Gelegentlich kann die in Verfahrensschritt a1) erhaltene a1-1,2-Propandiol-Phase zum Einsatz als a2-1,2-Propandiolphase über eine leicht erwärmte, unter Unterdruck stehende Leitungsstrecke geführt werden. Ebenso kann es sich als vorteilhaft erweisen, zumindest Feststoffe, wie beispielsweise Katalysatoren, abzutrennen, wobei diese vorzugsweise durch nicht-thermische Trennverfahren wie Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation, erfolgt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis von Glycerin zu 1,2-Propandiol in der in Verfahrensschritt 1a) erhaltenen 1,2-Propandiolphase in einem Bereich von 1:3 bis 1:8.

5 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die im Verfahrensschritt a1) erhaltene 1,2-Propandiol-Phase vor der Umsetzung im Verfahrensschritt a2) nicht, vorzugsweise zumindest nicht durch thermische Trennverfahren, wie beispielsweise Destillation oder Rektifikation, aufgereinigt. Die 1,2-Propandiol-Phase wird also unmittelbar der Umsetzung  
10 mit einer Verbindung einer Verbindung aufweisend mindestens ein aktives Wasserstoffatom, mindestens eine Epoxid-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Isocyanat-Gruppe zugeführt. Allerdings kann es sich als vorteilhaft erweisen, aus der 1,2-Propandiol-Phase zumindest Feststoffe, wie beispielsweise Katalysatoren, abzutrennen, wobei diese Abtrennung vorzugsweise durch  
15 nicht-thermische Trennverfahren, also beispielsweise durch Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation, erfolgt.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet auch eine Verbindung aufweisend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-  
20 Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, welche durch das vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist, vorzugsweise erhalten wurde. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass es sich bei dieser Verbindung um einen Monofettsäureester handelt, der durch Umsetzung der im Verfahrensschritt a1) erhaltenen 1,2-  
25 Propandiol-Phase mit einer Fettsäure, vorzugsweise mit einer Monofettsäure, erhalten wurde.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet auch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Verbindung aufweisend mindestens eine  
30 Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, in chemischen

Produkten. Als chemische Produkte kommen hier insbesondere kosmetische Zusammensetzungen oder Lacken. Insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe als Emulgator oder als Formulierungsbestandteil für PVC-Extrusionen leistet einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leiten insbesondere auch chemische Produkte, welche die vorstehend beschriebene Verbindung aufweisend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, beinhalten.

Diese chemischen Produkte sind im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Produkten, welche ebenfalls chemischen Komponenten enthalten, die durch den Einsatz von 1,2-Propandiol als Edukt erhalten wurden, durch eine deutlich geringere Geruchsbelastung im Vergleich zu den aus Voll- bzw. Überhydrierung erhaltenen Produkten gekennzeichnet. Sofern es sich bei dem chemischen Produkt um eine Emulsion handelt, welche einen erfindungsgemäßen Monofettsäureester als Emulgator enthält, so sind diese Emulsionen im Vergleich zu herkömmlichen Emulsionen durch eine deutlich bessere Lagerungsstabilität gekennzeichnet.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet insbesondere auch ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion, wobei eine wässrige Phase und eine organische Phase in Gegenwart einer erfindungsgemäßen Verbindung aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, vorzugsweise in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Monofettsäureesters unter Bildung einer Emulsion miteinander in Kontakt gebracht werden.

Als organische Phase kommen hier grundsätzlich alle mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittel in Betracht. Besonders bevorzugt organische Pha-

sen basieren jedoch auf synthetischen, pflanzlichen oder tierischen Ölen. Als Öle kommen hier beispielsweise bei Raumtemperatur flüssige Fettsäuretriglyceride, insbesondere Pflanzenöle wie zum Beispiel Rapsöl, Sonnenblumenöl, Distelöl, Olivenöl, Leinöl, Kürbiskernöl, Hanföl oder Senföl, oder tierische Öle wie zum  
5 Beispiel Talge, Fischöl oder Klauenöl. werden seltener als Nahrungsmittel genutzt. Sie finden aber Verwendung in der chemischen Industrie (z. B. Schmieröle, Seife) oder im Maschinenbau (Schmierstoffe). Als synthetische Öle kommen beispielsweise Silikonöle in Betracht. Auch auf Kohlenwasserstoffen basierende organische Phasen können in den Emulsionen enthalten sein. Hier kommen insbe-  
10 sondere Paraffine in betracht.

Weiterhin kann es sich bei der erfindungsgemäßen Emulsion um eine Wasser-in-Öl- oder um eine Öl-in-Wasser-Emulsion handeln.

15 Die Menge an der erfindungsgemäßen Verbindung aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, vorzugsweise die Menge eines erfindungsgemäßen Monofettsäureesters, in der erfindungsgemäßen Emulsion liegt vorzugsweise in einem Bereich von 50 bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 0,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 1 Gew.-%,  
20 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Das Volumenverhältnis von wässriger Phase und organischer Phase kann in weiten Bereich schwanken und ist insbesondere auch davon abhängig, ob eine Wasser-in-Öl- oder um eine Öl-in-Wasser-Emulsion erhalten werden soll.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsion erfolgt vorzugsweise durch die dem Fachmann bekannten Verfahren zur Herstellung von Emulsionen. Vorzugsweise werden die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Emulsion zusammengegeben und mittels einer geeigneten Homogenisierungsvorrichtung, beispielsweise mittels eines schnellen Rührwerkes, eines Hochdruckhomogenisators,  
30 eines Schüttlers, eines Vibrationsmischers, eines Ultraschallgenerators, einer

Emulgierzentrifuge, einer Kolloidmühle oder eines Zerstäubers, in eine Emulsion überführt.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet weiterhin eine  
5 Emulsion, die durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhältlich ist. Im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Emulsionen ist diese Emulsion durch eine erkennbar bessere Lagerungsstabilität gekennzeichnet.

In einer anderen Ausgestaltung betrifft die Erfindung eine kosmetische Zusammen-  
10 mensetzung, beinhaltend eine erfindungsgemäße Emulsion. Erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung, wobei eine Emulsion nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird und mit mindestens einer kosmetischen Komponente in Kontakt gebracht wird. Als kosmetische Komponenten kommen alle  
15 dem Fachmann für verschiedene kosmetische Produkte wie Salben, Pasten, Cremes, Lotionen, Puder, Wachse oder Gele sowie Schampons, Seifen, Peelings, Sonnenschutzmittel oder Schminken bekannten Ingredienzien in Betracht. Oftmals werden ein oder mehrere dieser Emulsionen in eine Mengen in einem Bereich von 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,15 bis 5 Gew.-%,  
20 jeweils bezogen auf die kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

In einer weiteren Ausgestaltung betrifft die Erfindung eine Kunststoffzusammensetzung beinhaltend mindestens einen Kunststoff und eine Verbindung, beinhaltend mindestens eine erfindungsgemäße Ether-Gruppe, mindestens eine erfindungsgemäße Ester-Gruppe, mindestens eine erfindungsgemäße Amino-Gruppe  
25 oder mindestens eine erfindungsgemäße Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhaltend mindestens eine erfindungsgemäße Ester-Gruppe. Oftmals werden ein oder mehrere dieser Verbindungen in eine Mengen in einem Bereich von 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-% und besonders  
30 bevorzugt in einem Bereich von 0,15 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Kunststoff, eingesetzt. Einen Beitrag zur vorliegenden Erfindung leistet auch ein

Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffzusammensetzung, wobei eine Verbindung beinhalten mindestens eine erfindungsgemäße Ether-Gruppe, mindestens eine erfindungsgemäße Ester-Gruppe, mindestens eine erfindungsgemäße Amino-Gruppe oder mindestens eine erfindungsgemäße Urethan-Gruppe, vorzugsweise  
5 beinhalten mindestens eine erfindungsgemäße Ester-Gruppe, die jeweils nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und mit mindestens einem Kunststoff in Kontakt gebracht wird. Als Kunststoffe kommen grundsätzlich alle dem Fachmann geläufigen in Betracht, wobei thermoplastische Kunststoffe bevorzugt sind, deren Verarbeitbarkeit, insbesondere deren Entformbarkeit und  
10 Wandhaftung, verbessert werden kann (Gächter/Müller, Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag 1989). Hierunter sind Polyester und Polyolefine bevorzugt. Bevorzugte Polyester sind PET, PBT, PLA oder PHB. Bevorzugte Polyolefine sind PE, PP, PVC, SAN, wobei PVC besonders bevorzugt ist.

15 In einer anderen Ausgestaltung betrifft die Erfindung eine Bohrzusammensetzung beinhalten mindestens eine flüssige Spülkomponente und eine Verbindung beinhalten mindestens eine erfindungsgemäß erhältliche Ether-Gruppe, mindestens eine erfindungsgemäß erhältliche Ester-Gruppe, mindestens eine erfindungsgemäß erhältliche Amino-Gruppe oder mindestens eine erfindungsgemäß erhältliche Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhalten mindestens eine erfindungsgemäß erhältliche Ester-Gruppe. Oftmals werden ein oder mehrere dieser Verbindungen in eine  
20 Mengen in einem Bereich von 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,15 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Spülkomponente, eingesetzt.

25 Ein weitere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Bohrzusammensetzung, wobei eine Verbindung beinhalten mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhalten  
30 mindestens eine Ester-Gruppe, oder auch mindestens zwei davon nach einem er-

findungsgemäßen Verfahren hergestellt wird und mit mindestens einer flüssige Spülkomponente in Kontakt gebracht wird.

5 Als Bohrzusammensetzungen kommen grundsätzlich alle dem Fachmann insbesondere für die Niederbringung von Gesteinsbohrungen bekannten Zusammensetzungen, insbesondere flüssige Spülssysteme, Bohrspülungen auf geschlossener Ölbasis sowie Bohrspülflüssigkeiten auf Basis Wasser-basierter O/W-Emulsionssysteme in Betracht.

10 Flüssige Spülssysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte, fließfähige Systeme, die einer der drei folgenden Klassen zugeordnet werden können: Rein wässrige Bohrspülflüssigkeiten, Bohrspülssysteme auf Ölbasis, die in der Regel als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt werden sowie die  
15 Wasser-basierten O/W-Emulsionen, die in der geschlossenen wässrigen Phase eine heterogene feindisperse Ölphase enthalten.

Bohrspülungen auf geschlossener Ölbasis sind im Allgemeinen als Drei oder Mehr-Phasen-System aufgebaut: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Die wässrige Phase ist dabei heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt.  
20 Es ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P. A. Boyd et al. "*New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds*" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R. B. Bennett "*New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud*" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie auf  
25 die darin zitierte Literatur.

Bohrspülflüssigkeiten auf Basis Wasser-basierter O/W-Emulsionssysteme nehmen in ihren Gebrauchseigenschaften eine Zwischenstellung ein zwischen den  
30 rein wässrigen Systemen und den Ölbasierten Invertspülungen. Ausführliche

Sachinformationen fi sich hier in der einschlägigen Fachliteratur, verwiesen sei beispielsweise auf das Fachbuch George R. Gray und H. C. H. Darley, "*Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids*", 4. Auflage, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur sowie das Handbuch "*Applied Drilling Engineering*", Adam T. Bourgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA).

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet die Verwendung der im Verfahrensschritt a1) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Verbindung aufweisend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe oder mindestens zwei davon erhaltenen 1,2-Propandiol-Phase als Kältemittel, zur Herstellung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe, zur Herstellung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, zur Herstellung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Amino-Gruppe, zur Herstellung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Urethan-Gruppe, als Wärmeübertragungsmittel, als Hydraulikflüssigkeit oder als Komponente für eine Hydraulikflüssigkeit, zur Herabsetzung des Gefrierpunktes wässriger Phasen, als Lösemittel oder Weichmacher in Färbungsmitteln, insbesondere in Druckfarben, als Lösemittel oder als Hilfsstoff in vorzugsweise flüssigen Waschmitteln, als Zusatzstoff in Futtermitteln, als Feuchthaltemittel in Lebensmitteln und Tabakwaren, als Formulierungsbestandteil in kosmetischen Produkten, als Additiv oder Basis oder beidem in Pumpmitteln oder Schmiermitteln oder beiden oder als Formulierungsbestandteil von Korrosionsschutzmitteln.

25

Die Erfindung wird nun anhand nicht limitierender Beispiele näher erläutert:

#### BEISPIELE

30 Beispiel 1 (Herstellung einer 1,2-Propandiol-Phase)

Ein 2 m langes Reaktionsrohr mit dem Innendurchmesser 25 mm und 1 l Volumen wurde mit Kupferchromit-Tabletten (1/8'' × 1/8''), die nach Beispiel 1 der US 4,982,020 hergestellt wurden und auch zur Hydrierung von Glyceriden zu Festalkohol und 1,2-Propandiol geeignet sind, gefüllt. Zunächst wurde mit 1% Wasserstoff in Stickstoff aktiviert und anschließend bei 200 bar, 225°C und einem Glycerin-Durchsatz von 0,25 l/h in dem so vorbereiteten Reaktionsrohr hydriert.

Der Umsetzungsgrad des Glycerins wurde durch gaschromatographische Analyse des bei der Hydrierung erhaltenen Hydrierablaufs bestimmt. Der Hydrierablauf wies hinsichtlich der Komponenten 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, Glycerin und Wasser folgende durch Integrieren der Signale des Gaschromatogramms ermittelte Zusammensetzung auf: 70 Gew.-% 1,2-Propandiol, 0,6 Gew.-% Ethylenglycol, 11,4 Gew.-% Glycerin und 18 Gew.-% Wasser.

#### 15 Beispiel 2 (Herstellung eines Monofettsäureesters)

557,5 g (2 mol) technische Ölsäure (Säurezahl 201,2) werden mit 342,8 g der im Beispiel 1 erhaltenen 1,2-Propandiol-Phase (3,6 mol bezogen auf die in der 1,2-Propandiol-Phase bezogenen Alkohole) versetzt. Nach Zugabe von 0,25 g Zinn-20 Oxalat wird unter N<sub>2</sub> zunächst auf 175°C erhitzt und dann innerhalb von 3 Stunden die Reaktionstemperatur auf 200°C gesteigert. Nach insgesamt 4 Stunden ist die Reaktion beendet.

Dann lässt man auf 135°C abkühlen und destilliert im Vakuum bei max. 19 mbar überschüssiges 1,2-Propandiol in 30 Minuten ab.

Es wird ein Ölsäureester A erhalten. Die Produktdaten dieses Esters können der Tabelle 1 entnommen werden.

Vergleichsbeispiel 1 (Herstellung eines Monofettsäureesters)

Das Beispiel 2 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle der 1,2-Propandiol-Phase aus Beispiel 1 274,0 g (3,6 mol bezogen auf das 1,2-Propandiol) 99%iges 1,2-  
5 Propandiol der BASF eingesetzt wurde.

Es wird ein Ölsäureester B erhalten. Die Produktdaten dieses Esters können ebenfalls der Tabelle 1 entnommen werden.

10 Tabelle 1

Öl-säureester	1,2-Propandiol	SZ <sup>1)</sup>	VZ <sup>2)</sup>	OHZ <sup>3)</sup>	JZ <sup>4)</sup>	Mono-ester <sup>5)</sup>	Di-ester <sup>5)</sup>
B	99 %ig	0,46	175,6	124,4	83,1	69,5 %	28,4 %
A	aus Beispiel 1	0,8	167,5	173,0	81,1	67,0 %	26,8 %

1) Säurezahl

2) Verseifungszahl

3) OH-Gruppenzahl

4) Iodzahl

15 5) laut Gaschromatogramm, Flächenprozent nach Derivatisierung mit dem Silylierungsmittel MSTFA

Beispiel 3 (Herstellung einer Emulsion mittels des Ölsäureesters A als Emulgator)

20

Es wird mit der aus Beispiel 2 erhaltenen Ölsäure A eine Emulsion aus Wasser und Paraffin (Emulsion 1) sowie eine Emulsion nur aus Wasser und der Ölsäure B (Emulsion 2) hergestellt. Die Herstellung der Emulsionen erfolgte in einem 25 ml – Messzylinder mittels eines Glasstabs mit Kugel, wobei jeweils für eine Mi-  
25 nute emulgiert wurde.

Dabei wurden folgende Mengen eingesetzt:

Emulsion 1:                   5 ml Ölsäureester A  
30                                 10 ml Wasser

5 ml Paraffin

Emulsion 2:           5 ml Ölsäureester A  
                          10 ml Wasser

5

Die Eigenschaften der Emulsionen 1 und 2 sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 2 (Herstellung einer Emulsion mittels des Ölsäureesters B als Emulgator)

10

Das Beispiel 3 wird wiederholt, wobei anstelle des Ölsäureesters A der Ölsäureester B eingesetzt wird. Dabei werden die Emulsionen 3 (Wasser, Ölsäureester und Paraffin) und 4 (Wasser und Ölsäure) erhalten, deren Eigenschaften ebenfalls der Tabelle 2 entnommen werden können.

15

Tabelle 2

Emulsion	5 min	15 min	30 min	18 h
3	~ 6 ml	8 ml	10 ml	10 ml
1	starke Emulsion	starke Emulsion	0,5 ml Phase oben	~ 2 ml Phase oben
4	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
2	~ 8 ml mit Fett-Tropfen	~ 8 ml mit Fett-Tropfen	~ 9 ml mit Fett-Tropfen	~ 9 ml

Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, sind diejenigen Emulsionen, die unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Ölsäureesters hergestellt wurden, durch eine  
20 erkennbar verbesserte Lagerungsstabilität gekennzeichnet.

Beispiel 4 (Herstellung einer weiteren Emulsion mittels des Ölsäureesters A als Emulgator)

25 Es wird mit der aus Beispiel 2 erhaltenen Ölsäure A eine Emulsion aus Wasser und Sojaöl (Emulsion 5) hergestellt. Dazu wurden Im Reagenzglas mit der Emulgierkugel Ester u. Öl gemischt und anschließend portionsweise Wasser eingear-

beitet.

Dabei wurden folgende Mengen eingesetzt:

- 5 Emulsion 5:           3,0 g Ölsäureester A  
                          7,5 g Sojaöl  
                          10,0 g Wasser

- 10 Vergleichsbeispiel 3 (Herstellung einer weiteren Emulsion mittels des Ölsäureesters B als Emulgator)

Das Beispiel 4 wird wiederholt, wobei anstelle des Ölsäureesters A der Ölsäureester B eingesetzt wird. Dabei wird die Emulsionen 6 erhalten.

- 15 Während der Ölsäureester B praktisch keine Emulgatorwirkung unter den Versuchsbedingungen zeigt (es erfolgte eine schnelle Trennung in zwei Phasen) wirkt Ölsäureester A deutlich emulgierend (es wurde eine cremige Emulsion erhalten, die nur ein langsames Aufschwimmen der organischen Phase zeigte).

- 20 Beispiele 5-7 und Vergleichsbeispiele 4-6 (Herstellung einer PVC-Formulierung mittels der Ölsäureester A bzw. B als Additiv)

Es wurden folgende PVC-Formulierungen hergestellt:

Tabelle 3

Komponente/ Teile	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Vgl.Bsp. 4	Vgl.Bsp. 5	Vgl.Bsp 6
PVC Evipol SH 5730 <sup>1)</sup>	100	100	100	100	100	100
Mod. Kane ACE B 58 A <sup>2)</sup>	5	5	5	5	5	5
MARK 17 MOK <sup>3)</sup>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MOD. PARALOID K 120 N <sup>4)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MOD. PARALOID K 175 ER <sup>5)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ca-Stearat gefällt	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ölsäureester A	1,0	5,0	10,0	-	-	-
Ölsäureester B	-	-	-	1,0	5,0	10,0

<sup>1)</sup> Suspensions-Polyvinylchlorid der Firma INEOS Vinyls Deutschland GmbH

<sup>2)</sup> Schlagzähmodifizierer der Firma Kaneca

<sup>3)</sup> Hitzestabilisator der Firma Crompton-Witco

<sup>4)</sup> Prozessierungshilfe der Firma Rohm and Haas Co

<sup>5)</sup> Prozessierungshilfe der Firma Rohm and Haas Co

Von den so erhaltenen PVC-Zusammensetzungen wurde die Härte (bestimmt als Shore-Härte A) ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass die in den Beispielen 5 bis 7 erhaltenen Zusammensetzungen die gleiche Härte aufwiesen wie die in den Vergleichsbeispielen 4 bis 6 erhaltenen Zusammensetzungen. Mithin sind die erfindungsgemäßen Ester, die im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Estern durch ein vereinfachtes Verfahren erhalten wurden (keine Aufreinigung der bei der Teilhydrierung von Glycerin anfallenden 1,2-Propandiol-Phase), als Additiv in Kunststoffzusammensetzungen ebenso gut geeignet wie die durch komplizierte Verfahren (Einsatz von zuvor aufgereinigtem 1,2-Propandiol zur Herstellung der Ester) erhaltenen Ester des Standes der Technik.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aufweisend mindestens eine  
5 Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-  
Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe oder mindestens zwei da-  
von, vorzugsweise aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, beinhal-  
tend die Verfahrensschritte:
- 10 a1) Herstellung von 1,2-Propandiol mittels eines Verfahrens, bei dem  
man Glycerin in Gegenwart eines Katalysators hydriert, wobei man  
Glycerin zu höchstens 95% umsetzt und eine 1,2-Propandiol-Phase  
erhält;
- 15 a2) Umsetzung der 1,2-Propandiol-Phase mit einer Verbindung auf-  
weisend mindestens ein aktives Wasserstoffatom, mindestens eine  
Epoxid-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens ei-  
ne Isocyanat-Gruppe.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei im Verfahrensschritt a2) die im Ver-  
fahrensschritt a1) erhaltene 1,2-Propandiol-Phase mit einer Verbindung  
aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe unter Erhalt einer Ver-  
bindung aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe umgesetzt wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man im Verfahrensschritt a1)  
einen heterogenen, Kupfer und Chrom beinhaltenden Katalysator ein-  
setzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei im Verfahrensschritt a1) einen hete-  
30 rogenen Kupferchromit beinhaltenden Katalysator einsetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Hydrierung im Verfahrensschritt a1) in isotherm betriebenen Rohrreaktoren oder Rohr-  
bündelreaktoren durchführt wird.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Hydrierung in  
mindestens einer Reaktionseinheit durchgeführt wird, die einen nicht iso-  
therm betriebenen Reaktor beinhaltet, der mit einem Kühler verbunden  
ist.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Hydrierung im Verfah-  
rensschritt a1) so durchführt wird, dass man flüssiges Glycerin in Rieselfahr-  
weise („trickle bed“) im Gleich- oder Gegenstrom mit Wasserstoff über  
ein Katalysator-Festbett leitet.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei Glycerin im Verfah-  
rensschritt a1) unter eine Rückvermischung mindestens teilweise verhin-  
dernden Maßnahmen mit einer definierten Verweilzeit durch die Kataly-  
satorschüttung in dem Reaktor bzw. den Reaktionsrohren führt.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Hydrierung im  
Verfahrensschritt a1) bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 220  
°C durchführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Wassergehalt  
25 des im Verfahrensschritt a1) eingesetzten Glycerins unterhalb von 2%  
liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 wobei man Glycerin im  
Verfahrensschritt a1) zu höchstens 90% umsetzt.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei

die in Verfahrensschritt a1) erhaltene a1-1,2-Propandiol-Phase eine Glycerinverunreinigung in einem Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der a1-1,2-Propandiol-Phase, enthält

5 und

die in Verfahrensschritt a2) eingesetzte a2-1,2-Propandiol-Phase mindestens 70 Gew.-% der Glycerinverunreinigung der a1-1,2-Propandiol-Phase enthält.

- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Verhältnis von Glycerin zu 1,2-Propandiol in der in Verfahrensschritt 1a) erhaltenen 1,2-Propandiolphase in einem Bereich von 1:3 bis 1:8 liegt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die im Verfahrensschritt a1) erhaltene 1,2-Propandiol-Phase vor der Umsetzung im Verfahrensschritt a2) nicht aufgereinigt wird.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 14, wobei die im Verfahrensschritt a2) eingesetzte Verbindung aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe eine C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Monocarbonsäure ist.
- 20 16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die im Verfahrensschritt a2) eingesetzte Verbindung aufweisend mindestens eine Carbonsäure-Gruppe eine Fettsäure ist.
- 25 17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Fettsäure Ölsäure ist.
18. Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17.
- 30

19. Verbindung nach Anspruch 18, wobei die Verbindung ein Monofettsäureester ist.
- 5 20. Verwendung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise aufweisend mindestens eine Ester-Gruppe, nach Anspruch 18 oder 19 in chemischen Produkten.
- 10 21. Chemische Produkte, beinhaltend eine Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe nach Anspruch 18 oder 19.
- 15 22. Chemisches Produkt nach Anspruch 21, wobei es sich bei dem chemischen Produkt um eine Emulsion handelt, beinhaltend eine wässrige Phase und eine organische Phase, wobei entweder die wässrige Phase in der organischen Phase oder die organische Phase in der wässrigen Phase emulgiert ist, sowie eine Verbindung beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe nach Anspruch 18 oder 19 als Emulgator.
- 20
23. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion, wobei eine wässrige Phase und eine organische Phase in Gegenwart einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe nach Anspruch 18 oder 19 unter Bildung einer Emulsion miteinander in Kontakt gebracht werden.
- 25
24. Emulsion, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 23.
25. Kosmetische Zusammensetzung, beinhaltend eine Emulsion nach Anspruch 23.
- 30

26. Verfahren zur Herstellung einer kosmetischen Zusammensetzung, wobei eine Emulsion nach Anspruch 23 hergestellt wird und mit mindestens einer kosmetischen Komponente in Kontakt gebracht wird.
- 5 27. Kunststoffzusammensetzung beinhaltend mindestens einen Kunststoff und eine Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe, nach Anspruch 18.
- 10 28. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffzusammensetzung, wobei eine Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe, nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 hergestellt wird und mit mindestens einem Kunststoff in Kontakt gebracht wird.
- 15 29. Bohrzusammensetzung beinhaltend mindestens eine flüssige Spülkomponente und eine Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe, nach Anspruch 18.
- 20 30. Verfahren zur Herstellung einer Bohrzusammensetzung, wobei eine Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, mindestens eine Ester-Gruppe, mindestens eine Amino-Gruppe oder mindestens eine Urethan-Gruppe, vorzugsweise beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe, nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 hergestellt wird und mit mindestens einer flüssigen Spülkomponente in Kontakt gebracht wird.
- 30

- 31 Verwendung der im Verfahrensschritt a1) des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 erhaltenen 1,2-Propandiol-Phase als Kältemittel, zur Herstellung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe, zur Herstellung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Ether-Gruppe, zur Herstellung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Amino-Gruppe, zur Herstellung einer Verbindung beinhaltend mindestens eine Urethan-Gruppe, als Wärmeübertragungsmittel, als Hydraulikflüssigkeit oder als Komponente für eine Hydraulikflüssigkeit, zur Herabsetzung des Gefrierpunktes wässriger Phasen, als Lösemittel oder Weichmacher in Färbungsmitteln, insbesondere in Druckfarben, als Lösemittel oder als Hilfsstoff in vorzugsweise flüssigen Waschmitteln, als Zusatzstoff in Futtermitteln, als Feuchthaltemittel in Lebensmitteln und Tabakwaren, als Formulierungsbestandteil in kosmetischen Produkten, als Additiv oder Basis oder beidem in Pumpmitteln oder Schmiermitteln oder beiden oder als Formulierungsbestandteil von Korrosionsschutzmitteln.
- 5
- 10
- 15
32. Verwendung der Verbindung beinhaltend mindestens eine Ester-Gruppe nach Anspruch 16 als Emulgator oder als Formulierungsbestandteil für PVC-Extrusionen.
- 20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/004667

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07C29/60 C07C31/20 C07C41/03 C07C43/10 C07C67/04  
 C07C69/16 C07C269/02 C07C271/08

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)  
C07C

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, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 43 02 464 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4 August 1994 (1994-08-04) cited in the application page 3, line 2 - line 10; claims 1-14; examples 1,2	1-17
Y	US 2 441 540 A (ASH ARTHUR B ET AL) 11 May 1948 (1948-05-11) column 3, line 4 - line 24	1-17
Y	GB 807 697 A (DOW CHEMICAL CO) 21 January 1959 (1959-01-21)	1-17
X	page 3, line 64 - line 71  ----- -/--	18

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>*G* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <b>17 Oktober 2008</b>	Date of mailing of the international search report  <b>31/10/2008</b>
---	---

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  <b>Kleidernigg, Oliver</b>
---	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/004667

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SHIGEYOSHI NISHINO ET AL: "Regioselective (phenylcarbamoyl)ation of polyhydroxy compounds by phenyl isocyanate zinc naphthenate" CARBOHYDRATE RESEARCH,, vol. 155, 1 January 1986 (1986-01-01), pages 161-174, XP002500050	1-17
X	vgl. erstes Reaktionsschema von oben auf Seite 164;	18
X	DD 229 142 A1 (GREIZ DOELAU CHEMIE [DD]) 30 October 1985 (1985-10-30)	18, 19, 27, 28, 32
Y	page 2, line 4; claims 1-4	17
X	EP 0 398 113 A (HENKEL KGAA [DE]) 22 November 1990 (1990-11-22)	18-24, 29-31
X	page 12, line 1 - line 2; claims 1-30	
X	US 6 440 437 B1 (KRZYSIK DUANE GERARD [US] ET AL) 27 August 2002 (2002-08-27)	18-26
X	claims 19, 32, 46; examples 1-4	
X	US 5 077 331 A (FAHEY TIMOTHY E [US] ET AL) 31 December 1991 (1991-12-31)	27, 28, 32
	abstract; table 1	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/004667

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4302464	A1	04-08-1994	NONE
US 2441540	A	11-05-1948	NONE
GB 807697	A	21-01-1959	NONE
DD 229142	A1	30-10-1985	NONE
EP 0398113	A	22-11-1990	AT 96159 T 15-11-1993
		AU 628560 B2	17-09-1992
		AU 5565690 A	18-12-1990
		BR PI9007383 A	21-04-1992
		DE 3915876 A1	22-11-1990
		DE 59003116 D1	25-11-1993
		DK 0398113 T3	07-02-1994
		WO 9014402 A1	29-11-1990
		EP 0472559 A1	04-03-1992
		JP 4505773 T	08-10-1992
		NO 914110 A	18-10-1991
		NZ 233683 A	25-11-1992
		PT 94047 A	08-01-1991
		RU 2015156 C1	30-06-1994
		ZA 9003417 A	30-01-1991
US 6440437	B1	27-08-2002	NONE
US 5077331	A	31-12-1991	NONE

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004667

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C29/60 C07C31/20 C07C41/03 C07C43/10 C07C67/04  
C07C69/16 C07C269/02 C07C271/08

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 43 02 464 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4. August 1994 (1994-08-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 2 - Zeile 10; Ansprüche 1-14; Beispiele 1,2	1-17
Y	US 2 441 540 A (ASH ARTHUR B ET AL) 11. Mai 1948 (1948-05-11) Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 24	1-17
Y	GB 807 697 A (DOW CHEMICAL CO) 21. Januar 1959 (1959-01-21)	1-17
X	Seite 3, Zeile 64 - Zeile 71 ----- -/--	18

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/10/2008

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

Kleidernigg, Oliver

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004667

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	SHIGEYOSHI NISHINO ET AL: "Regioselective (phenylcarbamoyl)ation of polyhydroxy compounds by phenyl isocyanate zinc naphthenate" CARBOHYDRATE RESEARCH,, Bd. 155, 1. Januar 1986 (1986-01-01), Seiten 161-174, XP002500050	1-17
X	vgl. erstes Reaktionsschema von oben auf Seite 164;	18
X	DD 229 142 A1 (GREIZ DOELAU CHEMIE [DD]) 30. Oktober 1985 (1985-10-30)	18,19, 27,28,32
Y	Seite 2, Zeile 4; Ansprüche 1-4.	17
X	EP 0 398 113 A (HENKEL KGAA [DE]) 22. November 1990 (1990-11-22) Seite 12, Zeile 1 - Zeile 2; Ansprüche 1-30	18-24, 29-31
X	US 6 440 437 B1 (KRZYSIK DUANE GERARD [US] ET AL) 27. August 2002 (2002-08-27) Ansprüche 19,32,46; Beispiele 1-4	18-26
X	US 5 077 331 A (FAHEY TIMOTHY E [US] ET AL) 31. Dezember 1991 (1991-12-31) Zusammenfassung; Tabelle 1	27,28,32

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004667

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4302464	A1	04-08-1994	KEINE	
US 2441540	A	11-05-1948	KEINE	
GB 807697	A	21-01-1959	KEINE	
DD 229142	A1	30-10-1985	KEINE	
EP 0398113	A	22-11-1990	AT 96159 T	15-11-1993
			AU 628560 B2	17-09-1992
			AU 5565690 A	18-12-1990
			BR PI9007383 A	21-04-1992
			DE 3915876 A1	22-11-1990
			DE 59003116 D1	25-11-1993
			DK 0398113 T3	07-02-1994
			WO 9014402 A1	29-11-1990
			EP 0472559 A1	04-03-1992
			JP 4505773 T	08-10-1992
			NO 914110 A	18-10-1991
			NZ 233683 A	25-11-1992
			PT 94047 A	08-01-1991
			RU 2015156 C1	30-06-1994
			ZA 9003417 A	30-01-1991
US 6440437	B1	27-08-2002	KEINE	
US 5077331	A	31-12-1991	KEINE	