

(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  
20. August 2009 (20.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/101141 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C08G 65/26 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/051648
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
12. Februar 2009 (12.02.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
08151527.2 15. Februar 2008 (15.02.2008) EP  
08163767.0 5. September 2008 (05.09.2008) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG [DE/DE]; Albertstrasse 21, 79104 Freiburg (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** MÜLHAUPT, Rolf [DE/DE]; Ferdinand-Kopf-Str. 9, 79117 Freiburg (DE). FIEDLER, Anne [DE/DE]; Brünsteinstrasse 10, 81541 München (DE). SCHÜLER, Fabian [DE/DE]; Friedhofstr. 1, 79853 Lenzkirch (DE). BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). SCHÜTTE, Markus [DE/DE]; Kiwittstrasse 34 d, 49080 Osnabrück (DE). SCHÖNFELDER, Daniel [DE/BE]; Rue Paul Emile Janson 3a, B-1000 Bruxelles (BE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (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, ST, SV, SY, 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, 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, MK, 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).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
  - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) **Title:** HIGHLY FUNCTIONAL POLYETHEROLS AND THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** HOCHFUNKTIONELLE POLYETHEROLE SOWIE DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing highly functional polyetherols by reacting at least one trifunctional or higher functional alcohol and optionally further difunctional and/or monofunctional alcohols and/or modifying reagents with the help of acidic catalysts, the trifunctional or higher functional alcohol not being glycerol. The invention further relates to highly functional polyetherols that can be obtained by said method and to the use of said highly functional polyetherols as adhesion promoters, thixotropic agents, rheology modifiers of polymers, phase transfer reagents, microcontainers or nanocontainers for biologically active substances, for example for medical active substances, biocides, herbicides or fungicides, as pigment dispersants, additives in printing inks, as components for producing polyaddition or polycondensation polymers or for treating seeds.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen Polyetherolen indem man mindestens einen tri- oder höherfunktionellen Alkohol und gegebenenfalls weitere di- und/oder monofunktionelle Alkohole und/oder Modifizierungsreagenzien mit Hilfe von sauren Katalysatoren umsetzt, wobei der tri- oder höherfunktionelle Alkohol nicht Glycerin ist. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung hochfunktionelle Polyetherole, erhältlich nach einem solchen Verfahren und die Verwendung dieser hochfunktionellen Polyetherole als Haftvermittler, Thixotropiermittel, Rheologiemodifizier von Polymeren, Phasentransferreagentien, Mikro- oder Nanocontainer für biologisch aktive Stoffe, zum Beispiel für medizinische Wirkstoffe, Biozide, Herbizide oder Fungizide, als Pigmentdispersionmittel, Additiv in Druckfarben, als Bausteine zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren oder zur Behandlung von Saatgut.

WO 2009/101141 A1

## Hochfunktionelle Polyetherole sowie deren Herstellung und Verwendung

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen Polyetherolen indem man mindestens einen tri- oder höherfunktionellen Alkohol und gegebenenfalls weitere di- und/oder monofunktionelle Alkohole und/oder Modifizierungsreagenzien mit Hilfe von sauren Katalysatoren umsetzt, wobei der tri- oder höherfunktionelle Alkohol nicht Glycerin ist. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung hochfunktionelle Polyetherole, erhältlich nach einem solchen Verfahren und die Verwendung dieser hochfunktionellen Polyetherole als Haftvermittler, Thixotropiermittel, Rheologiemodifizier von Polymeren, Phasentransferreagentien, Mikro- oder Nanocontainer für biologisch aktive Stoffe, zum Beispiel für medizinische Wirkstoffe, Biozide, Herbizide oder Fungizide, als Pigmentdispergiermittel, Additiv in Druckfarben, als Bausteine zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren oder zur Behandlung von Saatgut gemäß der noch nicht veröffentlichten Anmeldung PCT/EP2008/060673.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

25 Polyetherole werden üblicherweise aus der Reaktion von Wasser, Alkoholen oder Aminen durch ringöffnende Polymerisation mit Alkylenoxiden, zum Beispiel mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder deren Gemischen hergestellt. Technisch bedeutend sind Polyetherole auf Basis von Wasser, Glykolen, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckern als Startermolekül, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischungen zu linearen Diolen oder sternförmig aufgebauten Polyolen reagieren. Solche Verfahren sind beispielsweise in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Bd. 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag, München 1993, Seiten 58 – 67, erläutert.

35 Die Herstellung von Polyethern auf Basis Glycerin ist ebenfalls beschrieben. So offenbaren beispielsweise US 3,932,532 und DE 103 07 172 die Herstellung von hochfunktionellen Polyethern auf Basis von Glycerin unter Katalyse mit starken Alkalien zu oligomeren Polyethern sowie WO 2004/074346 deren Modifikation mit monofunktionellen Alkoholen. Die so erhaltenen Produkte weisen eine starke Färbung auf und sind nur schwer zu reinigen.

Weiter offenbart DE 103 07 172 auch die Polykondensation von Glycerin in Gegenwart von sauren Katalysatoren, beispielsweise HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sulfonsäure oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Ab-

wesenheit von Wasser bei Temperaturen von 200 bis 280 °C innerhalb von 5 bis 15 Stunden. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist allerdings teerartig und eignet sich nicht für den Einsatz in technisch relevanten Formulierungen.

- 5 EP 141253, DE 4446877 und US 5,728,796 offenbaren die Umsetzung von tri- und höherfunktionalen Alkoholen unter sauren Reaktionsbedingungen im Beisein von Aceton oder Epoxyverbindungen. Bei den erhaltenen Produkten handelt es sich um niedermolekulare, modifizierte Alkohole.
- 10 WO 2004/074346 offenbart die alkalische Polykondensation von Glycerin und die anschließende Umsetzung des erhaltenen Kondensationsprodukts unter sauren Bedingungen mit einem Fettalkohol. Dabei wird ein mit Fettalkohol modifiziertes Polyglycerin erhalten. Eine weitere Kondensation des Polyglycerins zu höhermolekularen Reaktionsprodukten erfolgt unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht.
- 15 Definiert aufgebaute, hochfunktionelle hyperverzweigte Polyetherole sind erst seit kurzer Zeit bekannt.
- 20 Hyperverzweigte Polyglycerinether werden in der DE 199 47 631 und DE 102 11 664 beschrieben. Hier erfolgt die Herstellung durch ringöffnende Reaktion von Glycidol, gegebenenfalls in Gegenwart eines mehrfunktionellen Startermoleküls. Die Handhabung von Glycidol erfordert einen hohen Sicherheitsaufwand, daher ist diese Synthesestrategie kostenintensiv und für die Übertragung in einen industriellen Maßstab nur bedingt geeignet.
- 25 Hyperverzweigte Polyetherole lassen sich auch, wie beispielsweise in WO 00/56802 offenbart, herstellen, indem 1-Ethyl-1-hydroxymethyl-oxetan mit speziellen Katalysatoren ringöffnend polymerisiert wird. Das Polymergerüst besteht hier ausschließlich aus Trimethylolpropan-Einheiten. Ebenso kann 3,3-Bis(Hydroxymethyl)oxetan gemäß Nis-
- 30 hikubo et al., Polymer Journal 2004, 36 (5) 413, ringöffnend zu einem hochverzweigten Polyetherpolyol, bestehend ausschließlich aus Pentaerythrit-Einheiten, reagieren. Chen et. al, J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem. 2002, 40, 1991, beschreiben eine Synthese, bei der 1-Ethyl-1-hydroxymethyl-oxetan und 3,3-Bis(Hydroxymethyl)oxetan gemeinsam ringöffnend polymerisiert werden. Hier erhält man einen Polyether aus einer
- 35 Mischung von Trimethylolpropan- und Pentaerythrit-Einheiten.
- Die ringöffnenden Polymerisation von Oxetanen gemäß der vorgenannten Synthesen ist sehr selektiv und im wesentlichen frei von Nebenreaktionen, daher zeichnen sich die Polymere durch eine hohe Reinheit aus. Nachteilig an diesen Methoden ist, dass
- 40 die Herstellung der Oxetane als Ausgangsprodukt für die Polymerisation aufwändig ist und die Polymersynthese spezielle Reaktionsbedingungen und Katalysatoren erfordert,

was die Herstellung der hochverzweigten Polyetherole im technischen Maßstab aus kommerzieller Sicht wenig attraktiv macht.

5 Weiterhin haben die durch ringöffnende Polymerisation erhaltenen sehr reinen, strukturell einheitlichen Polymere auch anwendungstechnische Nachteile, zum Beispiel lösen sie sich nur in ausgewählten Lösemitteln, was eine breite Verwendung dieser Polyetherole einschränkt. Aus diesem Grund gab es Bestrebungen, diese Nachteile zu beheben. So offenbart beispielsweise WO 03/062306, dass diese hochverzweigten Polyetherole als Kernmoleküle für die Umsetzung mit Alkylenoxiden genutzt werden, um  
10 über das Anbringen linearer Alkylenoxidketten das Eigenschaftsprofil positiv zu beeinflussen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, mittels eines technisch einfachen und preiswerten Verfahrens industriell einsetzbare, hochfunktionelle Polyetherpolyole bereitzustellen, insbesondere solche hochfunktionellen Polyetherole, deren  
15 Strukturen sich leicht an die Erfordernisse der Anwendung anpassen lassen.

Weiter war es Aufgabe hochfunktionelle Polyetherpolyole zu liefern, die aufgrund ihres definierten Aufbaus vorteilhafte Eigenschaften, wie hohe Funktionalität, hohe Reaktivität, geringe Viskosität und gute Löslichkeit, in sich vereinen.  
20

Weiter war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung dieser hochfunktionellen Polyetherole zu liefern.

25 Die Aufgabe konnte durch ein Verfahren gelöst werden, bei dem man mindestens einen tri- oder höherfunktionellen Alkohol und gegebenenfalls weitere di- und oder monofunktionelle Alkohole und/oder Modifizierungsreagenzien mit Hilfe von sauren Katalysatoren umsetzt, wobei kein Glycerin als trifunktioneller Alkohol eingesetzt wird.

30 Unter einem hochfunktionellen Polyetherol ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Ethergruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, besonders bevorzugt mindestens zehn OH-Gruppen aufweist. Dabei kann das Polymergerüst linear oder verzweigt sein. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist  
35 prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polyetherole der vorliegenden Erfindung weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 end- oder seitenständige funktionelle OH-  
40 Gruppen auf. Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße hochfunktionelle Polyetherol das Kondensationsprodukt aus im Mittel mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 4, weiter bevorzugt mindestens 5 und insbesondere mindestens 6 di-, tri- oder

höherfunktionellen Alkoholen. Dabei ist weiter bevorzugt, dass es sich dabei um das Kondensationsprodukt aus im Mittel mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 4, speziell mindestens mindestens 5 und insbesondere mindestens 6 tri- oder höherfunktionellen Alkoholen handelt.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den hochfunktionellen Polyethern um hyperverzweigte Polyetherole. Unter hyperverzweigten Polyetherpolyolen werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Polymermoleküle mit Hydroxyl- und Ethergruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind.

10 Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch lineare Bereiche mit funktionellen Seitengruppen aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6,  
15 No. 14, 2499.

Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), das heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, geteilt durch die Summe der mittlere Anzahl von dendritischen, linearen und terminalen Verknüpfungen, multipliziert mit 100, 10 bis 99.9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt. Unter „Dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997,  
20  
25 48, 30.

Als Tri- und höherfunktionelle Alkohole können zum Beispiel Triole, wie Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan (TMP), 1,2,4-Butantriol, Tris-hydroxymethyl-isocyanurat, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat (THEIC) eingesetzt werden. Ebenso  
30 können Tetrole verwendet werden, wie Bis-Trimethylolpropan (Di-TMP) oder Pentaerythrit. Weiterhin können höherfunktionelle Polyole, wie Bis-Pentaerythrit (Di-Penta) oder Inositol verwendet werden. Weiterhin können auch Alkoxylierungsprodukte von den vorgenannten Alkoholen sowie von Glycerin verwendet werden, vorzugsweise mit 1-40 Alkylenoxideinheiten pro Molekül. Besonders bevorzugt werden als Tri- und höherfunktionelle Alkohole aliphatische Alkohole und insbesondere solche mit primären Hydroxylgruppen eingesetzt, wie Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Di-TMP, Pentaerythrit, Di-Penta und deren Alkoxylate mit 1 – 30 Ethylenoxideinheiten pro Molekül sowie Glycerin-Ethoxyate mit 1-30 Ethylenoxideinheiten pro Molekül. Ganz besonders bevorzugt werden verwendet Trimethylolpropan, Pentaerythrit und deren  
35  
40 Ethoxyate mit im Mittel 1 – 20 Ethylenoxideinheiten pro Molekül sowie Glycerin-Ethoxyate mit 1-20 Ethylenoxideinheiten pro Molekül. Ebenfalls können die genannten Alkohole in Mischung eingesetzt werden.

- Weniger geeignet als Tri- und höherfunktionelle Alkohole sind Verbindungen, die an zwei unmittelbar benachbarten C-Atomen OH-Gruppen tragen. Diese Verbindungen neigen unter erfindungsgemäßen Bedingungen zu Eliminierungsreaktionen, die gegenüber der Veretherungsreaktion bevorzugt sein können. Die sich bildenden ungesättigten Verbindungen bilden unter erfindungsgemäßen Veretherungsbedingungen Nebenprodukte, die dazu führen, dass das Reaktionsprodukt für den Einsatz in technisch relevanten Formulierungen unbrauchbar ist. Insbesondere treten solche Nebenreaktionen bei Glycerin auf.
- 10 Die tri- und höherfunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen eingesetzt werden. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Dodecandiol, Cyclopentandiol, 15 Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemischen, oder Polytetrahydrofuran. Selbstverständlich können die difunktionellen Alkohole auch in Mischungen eingesetzt werden.
- 20 Die Dirole dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polyetherpolyols. Falls difunktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alkoholen zu den tri- und höherfunktionellen Alkoholen vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polyethers festgelegt. Im Regelfall beträgt die Menge des oder der difunktionellen Alkohole 0 bis 99 mol%, bevorzugt 0 – 80, besonders bevorzugt 0 – 75 mol% und ganz besonders bevorzugt 0 – 50 mol% bezüglich der Gesamtmenge aller Alkohole. Dabei können durch im Laufe der Reaktion abwechselnde Zugabe von tri- und höherfunktionellen Alkoholen und Diolen auch Blockcopolyether, beispielsweise Diol-terminierte Polyether erhalten werden.
- 30 Erfindungsgemäß können auch difunktionelle Alkohole zu OH-terminierten Oligomeren vorkondensiert und anschließend der tri- oder höherfunktionelle Alkohol zugegeben werden. Auf diese Weise können ebenfalls hyperverzweigte Polymere mit linearen Blockstrukturen erhalten werden.
- 35 Weiter können auch Monoole zur Regelung der OH-Funktionalität während oder nach der Umsetzung der tri- und höherfunktionellen Alkohole zugegeben werden. Solche Monoole können beispielsweise lineare oder verzweigt-kettige aliphatische oder aromatische Monoole sein. Vorzugsweise weisen diese mehr als 3, besonders bevorzugt 40 mehr als 6 C-Atome auf. Weiterhin geeignet als Monoole sind monofunktionelle Polyetherole. Vorzugsweise werden maximal 50 mol-% Monool, bezogen auf die Gesamtmenge des tri- und höherfunktionellen Alkohols zugegeben.

Zur Beschleunigung der Reaktion werden saure Katalysatoren oder Katalysatormischungen zugegeben. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel Säuren mit einem  $pK_S$ -Wert von weniger als 2,2, besonders bevorzugt sind starke Säuren.

5 Beispiel für Säuren mit einem  $pK_S$ -Wert von weniger als 2,2 sind beispielsweise Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ), Phosphorige Säure ( $H_3PO_3$ ), Pyrophosphorsäure ( $H_4P_2O_7$ ), Polyphosphorsäure, Hydrogensulfat ( $HSO_4^-$ ), Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ), Perchlorsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Chlorsulfonsäure, Methansulfonsäure, Trichlormethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure.

10

Weitere Beispiele für erfindungsgemäße saure Katalysatoren sind saure Ionenaustauscher oder Ionenaustauscherharze. Ionenaustauscher ist die Sammelbezeichnung für feste Stoffe oder Flüssigkeiten, welche fähig sind, positiv oder negativ geladene Ionen aus einer Elektrolyt-Lösung unter Abgabe äquivalenter Mengen anderer Ionen aufzunehmen. Bevorzugt werden feste Körner und Partikel verwendet, deren Matrix durch Kondensation (Phenol-Formaldehyd) oder durch Polymerisation (Copolymere aus Styrol und Divinylbenzol sowie Methacrylaten und Divinylbenzol) erhalten wurden.

15

Die erfindungsgemäß verwendeten sauren Ionenaustauscher tragen zum Beispiel Sulfonsäure-Gruppen, Carbonsäure- oder Phosphonsäure-Gruppen. Auch können Ionenaustauscher verwendet werden, die ein hydrophiles Cellulose-Gerüst besitzen oder aus vernetztem Dextran oder Agarose bestehen, und saure funktionelle Gruppen, zum Beispiel Carboxymethyl- oder Sulfoethylgruppen, tragen. Es können auch anorganische Ionenaustauscher, wie Zeolite, Montmorillonite, Palygorskite, Bentonite und andere Aluminiumsilicate, Zirconiumphosphat, Titanwolframat und Nickelhexacyanoferrat(II) verwendet werden. Zu Ionenaustauschern siehe auch RÖMPP, Chemisches Lexikon, Online Version 3.0, oder „Ion Exchangers“ von F. De Dardel und T. V. Arden, erschienen in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release 2007. Saure Ionenaustauscher sind beispielsweise in fester oder gelöster Form erhältlich unter den Produktbezeichnung Amberlite™, Ambersept™ oder Amberjet™ von der Fa. Rohm und Haas.

20

25

30

Besonders bevorzugt als erfindungsgemäße Katalysatoren sind Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Chlorsulfonsäure, Methansulfonsäure, Trichlormethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder saure Ionenaustauscher.

35

Ganz besonders bevorzugt sind Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder saure Ionenaustauscher.

40

Die Zugabe der Säure als Katalysator erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 ppm bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 100 ppm bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt

1000 ppm bis 3 Gew.-% bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.

5 Wird ein sauer Ionenaustauscher als Katalysator verwendet, so setzt man üblicherweise eine Menge von 1000 ppm bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 1 – 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 – 20 Gew.-% bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches zu. Selbstverständlich können die Katalysatoren auch in Mischung eingesetzt werden.

10 Ferner ist es möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren sowie dessen Struktur einstellen.

15

Die Umsetzung erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt 0 bis 250 °C, besonders bevorzugt bei 60 bis 250 °C und ganz besonders bevorzugt bei 80 bis 250 °C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Wird Lösungsmittel eingesetzt, werden vorzugsweise organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha verwendet.

20

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt, das heißt ohne Zugabe von Lösungsmittel. Das bei der Reaktion freiwerdende Wasser kann zur Beschleunigung der Reaktion aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden, zum Beispiel destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polyetherpolyole erfolgt zumeist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar, in Reaktoren, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

35 Bevorzugt wird die Reaktion in einer sogenannten "Eintopffahrweise" durchgeführt, in der das Monomer vollständig vorgelegt und die Reaktion in einem rückvermischten Reaktor durchgeführt wird. Denkbar sind aber auch Reaktionsführungen in einem mehrstufigen Reaktorsystem, beispielsweise einer Rührkesselkaskade oder einem Rohrreaktor. In einer bevorzugten alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Reaktion in einem Kneiter, Extruder, Intensivmischer oder Schaufel-  
40 trockner durchgeführt werden.

Die Reaktion kann gegebenenfalls auch unter Zuhilfenahme von Ultraschall oder Mikrowellenstrahlung durchgeführt werden.

5 Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Kondensationsprodukt lagerstabil ist.

10 Weiterhin kann man den Katalysator deaktivieren, zum Beispiel durch Zugabe einer basischen Komponente, wie einer Lewis-Base oder einer organischen oder anorganischen Base.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polyetherole neben den bereits durch die Reaktion erhaltenden OH-Gruppen weitere funktionelle Gruppen enthalten. Diese umfassen Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Estergruppen, Carbonsäuregruppen oder deren Derivate, Sulfonsäuregruppen oder deren Derivate, Phosphonsäuregruppen oder deren Derivate, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder kurz- oder langkettige Alkylreste. Dazu werden Modifizierungsreagenzien eingesetzt. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die eine solche weitere funktionelle Gruppe und eine gegenüber Alkohol reaktiv  
20 Gruppe aufweisen. Solche gegenüber Alkohol reaktiven Gruppen können beispielsweise Isocyanatgruppen, Säuregruppen, Säurederivate, Epoxidgruppen oder Alkoholgruppen sein. Dabei können die Modifizierungsreagenzien vor oder während dem Umsetzen der tri- oder höherfunktionellen Alkohole zum hochfunktionellen Polyether zugegeben werden.  
25

Setzt man den tri- oder höherfunktionellen Alkohol oder die Alkoholmischung in Gegenwart von Modifizierungsreagenzien in einem Schritt um, so erhält man ein Polyether-Polymer mit statistisch verteilten, von den Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten. Eine derartige Funktionalisierung lässt sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen erzielen, die Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Estergruppen, Carbonsäuregruppen oder deren Derivate, Sulfonsäuregruppen oder deren Derivate, Phosphonsäuregruppen oder deren Derivate, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder kurz- oder langkettige Alkylreste tragen.  
30

35 Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von aminogruppenhaltigen Alkoholen, wie Triethanolamin, Tripropanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Durch Zugabe von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Dicarbonsäureestern, wie beispielsweise Adipinsäure, Terephthalsäuredimethylester oder Tricarbonsäureestern lassen sich Estergruppen erzeugen. Weiterhin können Estergruppen durch Um-  
40

setzung der OH-Gruppen mit Lactonen, speziell mit Caprolacton, erhalten werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkanolen oder Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen. Die Reaktion mit Alkyl- oder Arylisocyanaten, – diisocyanaten oder - oligoisocyanaten generiert entsprechende Urethangruppen aufweisende Poly-  
5 ether.

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hoch- oder hyperverzweigte Polyetherpolyol in einem zusätzlichen Verfahrensschritt mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH-  
10 Gruppen des Polyethers reagieren kann, umgesetzt.

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polyether können zum Beispiel durch Zugabe von Säure-, Säurehalogenid- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Modifizierungsreagenzien modifiziert werden. Weiterhin lassen sich beispielsweise Säuregruppen enthaltende Polyether durch Umsetzung der OH-Gruppen mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten. Estergruppen lassen sich nachträglich beispielsweise durch Umsetzung mit Caprolacton einführen. Dabei kann die Länge der Esterketten durch die Einsatzmenge an Caprolacton gesteuert werden.

20 Weiterhin können die erfindungsgemäßen hochfunktionelle Polyetherole auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemischen, als Modifizierungsreagenzien in hochfunktionelle Polyetherpolyole, enthaltend lineare Polyetherketten mit einstellbarer Polarität, überführt werden.

25 Durch Modifizierung erhaltene amphiphile Moleküle können als Phasentransferreagentien oder als Mikro- oder Nanocontainer, beispielsweise für biologisch aktive oder medizinische Wirkstoffe, eingesetzt werden. So lassen sich beispielsweise hydrophobe Polyether mit hydrophilen Gruppen modifizieren, so dass diese in wässrigem Medium löslich sind. Diese können dann mit hydrophoben Stoffen, beispielsweise medizini-  
30 schen Wirkstoffen, beladen werden, welche so über die Blutbahn an ihren Wirkort transportiert werden können. Andererseits ist es aber auch möglich hydrophile Polyether hydrophob zu modifizieren und dann mit hydrophilen Molekülen zu beladen.

Die konkrete Wahl der Reaktionsbedingungen, wie Druck und Temperatur, und die  
35 Konzentration der Alkohole und gegebenenfalls der Modifizierungsreagenzien ist von der Reaktivität der Alkohole und der Modifizierungsreagentien abhängig. Prinzipiell führt eine geringere Temperatur, eine höhere Reaktivität der Modifizierungsreagenzien und eine höhere Konzentration der Modifizierungsreagenzien eher zu niedermolekularen modifizierten Alkoholen, wobei eine höhere Temperatur, eine geringere Konzentration an Modifizierungsreagenzien und eine geringere Reaktivität der Modifizierungsreagenzien eher zu Kondensationsprodukten führt, die mehrere di-, tri- und höherfunktionellen Alkoholen pro Molekül aufweisen. Die Reaktionsbedingungen im erfindungs-  
40

gemäßen Verfahren werden dabei vorzugsweise so gewählt, dass die erhaltenen Polyetherpolyole Kondensationsprodukte aus im Mittel mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 4, weiter bevorzugt mindestens 5 und insbesondere mindestens 6 di-, tri- oder höherfunktionellen Alkoholen aufweisen. Weiter bevorzugt werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass die erhaltenen hochfunktionellen Polyetherpolyole Kondensationsprodukte aus im Mittel mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 4, weiter bevorzugt mindestens 5 und insbesondere mindestens 6 tri- oder höherfunktionellen Alkoholen sind. Die Anzahl der di-, tri- oder höherfunktionellen Alkohole im Kondensationsprodukt lässt sich beispielsweise aus dem durch GPC ermittelten zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  bestimmen.

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Umsetzungsprodukt durch stripping, das heißt durch Entfernen von niedermolekularen, flüchtigen Verbindungen, gereinigt. Dazu kann nach Erreichen des gewünschten Umsatzgrades der Katalysator deaktiviert werden. Anschließend werden die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile, zum Beispiel Lösungsmittel, Ausgangsmomere, leichtflüchtige Spaltprodukte, leichtflüchtige oligomere oder cyclische Verbindungen oder Wasser destillativ, gegebenenfalls unter Einleitung eines Gases, vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Luft, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, entfernt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt in einem Dünnschichtverdampfer von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Aufgrund der Beschaffenheit der Ausgangsmomere ist es möglich, dass aus der Umsetzung Kondensationsprodukte mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen und cyclische Einheiten, aber keine Vernetzungen aufweisen. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Monomere und dem Polykondensationsgrad, der erfindungsgemäß so zu wählen ist, dass der Gelpunkt nicht erreicht wird.

Die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole auf Basis Trimethylolpropan weisen geringere Molmassen, geringere Abbautemperaturen und niedrigere Glastemperaturen als Produkte auf, die durch ringöffnende Polymerisation erhalten werden.

Weiterhin können erfindungsgemäße Produkte, die aus TMP-Einheiten aufgebaut sind, Molekülteile aufweisen, bei denen die OH-Gruppen einer endständigen TMP-Einheit als Formaldehydacetal vorliegen. Der Gehalt an Acetalgruppen kann mit Hilfe der Reaktionsbedingungen für die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole eingestellt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hochfunktionellen hochver-  
zweigten Polyether lösen sich gut in verschiedenen Lösemitteln, zum Beispiel in Was-  
ser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton,  
2-Butanon, Essigester, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetra-  
5 hydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat  
oder Propylencarbonat.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren liegt in seiner Wirtschaftlichkeit.  
Sowohl die Umsetzung zu dem Polykondensationsprodukt als auch die Reaktion der  
10 Kondensationsprodukte zu Polyethern mit anderen funktionellen Gruppen oder Ele-  
menten kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich  
vorteilhaft ist.

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hoch- oder hyperverzweigten Polyetherole  
15 können u.a. als Haftvermittler, Thixotropiermittel, Rheologiemodifizier von Polymeren,  
Phasentransferreagentien, Mikro- oder Nanocontainer für biologisch aktive Stoffe, zum  
Beispiel für medizinische Wirkstoffe, Biozide, Herbizide oder Fungizide, als Pigment-  
dispergiermittel, Additiv in Druckfarben oder als Bausteine zur Herstellung von Poly-  
additions- oder Polykondensationspolymeren, zum Beispiel von Lacken, Überzügen,  
20 Klebstoffen, Dichtmassen, Giesselastomeren oder Schaumstoffen technisch vorteilhaft  
eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polyether zur Behandlung von Saatgut ge-  
mäß der noch nicht veröffentlichten Anmeldung PCT/EP2008/060673 technisch vor-  
25 teilhaft eingesetzt werden.

Sie eignen sich insbesondere zur Herstellung von Druckfarben, wie Flexo-, Tief-, Off-  
set- oder Siebdruckfarben sowie zur Herstellung von Drucklacken. Insbesondere sind  
die erfindungsgemäßen Polyether zur Herstellung von dünnflüssigen Druckfarben, wie  
30 Flexo- oder Tiefdruckfarben für den Verpackungsdruck geeignet. Sie können zu ver-  
schiedenen Zwecken in Druckfarben eingesetzt werden, aber insbesondere als Binde-  
mittel, ggf. auch im Gemisch mit anderen Bindemitteln.

Die erfindungsgemäßen Polyether werden zu diesem Zweck mit geeigneten Lösemit-  
35 teln, Farbmitteln, optional weiteren Bindemitteln sowie druckfarbentypischen Zusatz-  
stoffen formuliert. Zu weiteren Einzelheiten zur Formulierung und Herstellung von  
Druckfarben mit hyperverzweigten Polymeren wird ausdrücklich auf WO 02/36695 so-  
wie WO 02/26697 verwiesen, insbesondere auf die Ausführungen in WO 02/36695,  
Seite 10, Zeile 19 bis Seite 15, Zeile 14 sowie WO 02/36697, Seite 7, Zeile 14 bis Sei-  
40 te 10, Zeile 18 sowie die in den besagten Schriften aufgeführten Beispiele.

Druckfarben, welche die erfindungsgemäßen Polyether enthalten, weisen eine besonders gute, bislang nicht bekannte, Haftung auf den Substraten, insbesondere auf Metall- und/oder Polymerfolien auf.

- 5 Die Druckfarben eignen sich daher auch ganz besonders zur Herstellung von Lamina-  
ten aus zwei oder mehreren Polymer- und/oder Metallfolien, bei denen eine Folie mit  
einer oder mehreren Schichten einer Druckfarbe bedruckt und auf die gedruckte  
Schicht eine zweite Folie aufkaschiert wird. Derartige Verbunde werden beispielsweise  
zur Herstellung von Verpackungen eingesetzt.

10

Die vorliegende Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert  
werden.

15

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols auf Basis Trimethy-  
lolpropan

- Die Polykondensation wurde in einem 2 l Glaskolben, ausgerüstet mit Rührer und Des-  
tillationsbrücke durchgeführt. Die Mischung aus 990 g Trimethylolpropan und 10 g  
p-Toluolsulfonsäure (1 Gew.-%) wurden mittels Ölbad auf 200 °C erwärmt und bei Nor-  
maldruck unter diesen Bedingungen für 6 h gerührt, wobei Wasser und flüchtige Ne-  
benprodukte abdestilliert wurden. Danach ließ man die Reaktionsmischung abkühlen  
und versetzte sie mit 2 l Methanol. Zur Neutralisation des sauren Katalysators wurde  
die Lösung mit 4,5 g Zinkoxid versetzt, über Nacht gerührt, unlösliche Bestandteile  
über Celite abfiltriert und die Reaktionsmischung anschließend am Rotationsverdamp-  
fer bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar zur Trockne eingedampft. Das  
Rohprodukt wurde danach in 1,5 l Isohexan gelöst, unlösliche Bestandteile über Celite  
abfiltriert und die Reaktionsmischung anschließend erneut am Rotationsverdampfer bei  
40 °C und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar zur Trockne eingedampft. Das Roh-  
produkt wurde anschließend bei 100 °C aufgeschmolzen und zur Entfernung von flüch-  
tigen Bestandteilen und unreaktiertem TMP über einen Dünnschichtverdampfer bei  
einer Öltemperatur von 130 °C und einem Druck von  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar gereinigt. Man erhielt  
420 g (43 Gew.-%) Polyetherpolyol.

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

- 35  $T_g$  (10 °C/min): - 32 °C  
 $M_w/M_n$  (GPC; DMF): 710/540 [g/mol]  
Verzweigungsgrad: 60 %  
OHZ: 304 mg KOH/g

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols auf Basis Trimethylolpropan

Die Polykondensation wurde in einem 2 l Glaskolben, ausgerüstet mit Rührer, einer  
5 Vigreux-Kolonne mit absteigendem Kühler und Vakuumschluß, durchgeführt. Die  
Mischung aus 990 g Trimethylolpropan und 10 g p-Toluolsulfonsäure (1 Gew.-%) wur-  
de evakuiert und bei einem Druck von 20 mbar mittels Ölbad auf 170 °C erwärmt. Nach  
Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Gemisch 18 h bei dieser Temperatur  
gerührt und flüchtige Komponenten abdestilliert. Danach ließ man die Reaktions-  
10 Mischung unter Vakuum abkühlen und versetzte sie mit 2 l Methanol. Zur Neutralisa-  
tion des sauren Katalysators wurde nun 4,5 g Zinkoxid zugegeben, über Nacht ge-  
rührt, unlösliche Bestandteile über Celite abfiltriert und das Reaktionsgemisch an-  
schließend am Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu  
22 mbar zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wurde anschließend zur Entfer-  
15 nung von Nebenprodukten und unreaktiertem TMP durch Vakuumdestillation (210 °C  
Ölbadtemperatur,  $5,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) gereinigt. Man erhielt 620 g (62 Gew.-%) Polyether-  
polyol als Sumpfprodukt.

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

20  $T_g$  (10 °C/min): - 9 °C  
 $M_w/M_n$  (GPC; DMF): 1510/840 [g/mol]  
Verzweigungsgrad: 68 %  
OHZ: 421 mg KOH/g

25 Beispiel 3: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols auf Basis Trimethylolpropan

Die Polykondensation wurde in einem 1 l Glaskolben, ausgerüstet mit Rührer, einer  
Vigreux-Kolonne mit absteigendem Kühler und Vakuumschluß, durchgeführt. Die  
30 Mischung aus 450 g Trimethylolpropan und 50 g Ionenaustauscher Amberlite™ IR 120  
der Fa. Rohm & Haas (10 Gew.-%, festes Material, aus wässriger Lösung getrocknet)  
wurde evakuiert und bei einem Druck von 12 mbar mittels Ölbad auf 200 °C erwärmt.  
Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Gemisch 24 h bei dieser Tempe-  
ratur gerührt und flüchtige Komponenten abdestilliert. Danach ließ man die Reaktions-  
35 Mischung unter Vakuum abkühlen und gab 1 l Methanol zu. Nach Abfiltrieren des Ion-  
enaustauschers wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer bei 40 °C und  
einem Unterdruck von bis zu 22 mbar zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wur-  
de anschließend zur Entfernung von Nebenprodukten und unreaktiertem TMP durch  
zweimaliges Destillieren am Dünnschichtverdampfer bei einer Öltemperatur von 195 °C  
40 und einem Druck von  $1-5 \cdot 10^{-2}$  mbar gereinigt. Man erhielt 183 g (41 Gew.-%) Poly-  
etherpolyol.

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

$T_g$  (10 °C/min): - 13 °C

$M_w/M_n$  (GPC; DMF): 1100/900 [g/mol]

OHZ: 617 mgKOH/g

- 5 Verzweigungsgrad: 31%

Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols auf Basis Trimethylolpropan (TMP) und Triethylenglykol (TEG)

- 10 Die Polymerisation wurde in einem 250 ml Glaskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, Rückflußkühler und einer Destillationsbrücke mit Vakuumanschluß durchgeführt. Die Mischung aus 25 g Trimethylolpropan (0,19 mol), 28 g Triethylenglykol (0,19 mol) und 1,1 g Ionenaustauscher Amberlite™ IR 120 (2 Gew.-%, festes Material, aus wässriger Lösung getrocknet) wurde evakuiert und bei einem Druck von 12 mbar langsam mittels
- 15 Ölbad auf 160 °C erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Reaktionsgemisch 24 h gerührt und flüchtige Bestandteile mittels Destillation entfernt. Danach ließ man die Reaktionsmischung unter Vakuum abkühlen. Das Rohprodukt wurde in Methanol aufgenommen, der Ionentauscher abfiltriert und die Reaktionslösung anschließend am Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu
- 20 22 mbar zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wurde dann zur Entfernung von flüchtigen Nebenprodukten und unreakierten Einsatzstoffen zweimal mittels Dünnschichtverdampfer bei einer Öltemperatur von 195 °C und einem Druck von  $1\cdot 5\cdot 10^{-2}$  mbar gereinigt. Man erhielt 22,5 g (43 Gew.-%) des Polyetherols.
- 25 Das Reaktionsprodukt wies folgende Kennzahlen auf:
- $T_g$  (10 °C/min): - 60 °C
- $M_w/M_n$  (GPC; DMF): 1110/760 [g/mol]

- 30 Beispiel 5: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols auf Basis Trimethylolpropan und Pentaerythrit (PE)

- Die Polymerisation wurde in einem 1 l Glaskolben, ausgerüstet mit Rührer und einer Vigreux-Kolonne mit Destillationsbrücke und Vakuumanschluß durchgeführt. Die Mischung aus 350 g Trimethylolpropan (2,61 mol), 100 g Pentaerythrit (0,74 mol) und
- 35 50 g Ionenaustauscher Amberlite™ IR 120 (10 Gew.-%, festes Material, aus wässriger Lösung getrocknet) wurde evakuiert und bei einem Druck von 12 mbar mittels Ölbad auf 200 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Gemisch für 24 h gerührt. Danach ließ man die Reaktionsmischung unter Vakuum abkühlen. Das Rohprodukt wurde in Methanol aufgenommen, der Ionentauscher und unreakiertes Pentaerythrit abfiltriert und die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer bei 40 °C
- 40 und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wurde anschließend zur Entfernung von flüchtigen Nebenprodukten und unreakierten

Einsatzstoffen zweimal mit einem Dünnschichtverdampfer bei einer Öltemperatur von 195 °C und einem Druck von  $1\text{-}5\cdot 10^{-2}$  mbar gereinigt. Man erhielt 236 g (58 Gew.-%) Polyetherol.

5 Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

$T_g$  (10 °C/min): - 9 °C

$M_w/M_n$  (GPC; DMF) 670/560 [g/mol]

Beispiel 6: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols auf Basis

10 Pentaerythrit und Triethylenglykol

Die Polymerisation wurde in einem 1 l Glaskolben ausgerüstet mit einem Rührer, Rückflußkühler und einer Destillationsbrücke mit Vakuumanschluß durchgeführt. Die Mischung aus 225,9 g Pentaerythrit (1,66 mol), 249,1 g Triethylenglykol (1,66 mol) und  
15 4,8 g p-Toluolsulfonsäure Monohydrat (1 Gew.-%) wurde evakuiert und bei einem Druck von 12 mbar langsam mittels Ölbad auf 200 °C erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Reaktionsgemisch 15 h gerührt. Danach ließ man die Reaktionsmischung unter Vakuum abkühlen. Das Rohprodukt wurde in 1 l Methanol aufgenommen und unumgesetztes Pentaerythrit abfiltriert. Zur Neutralisation wurde  
20 der Reaktionslösung 10 g basisches Aluminiumoxid (MP ALUMINA B ACTIVITY SUPER I; 04571, MP Ecochrom) zugegeben, 2 h gerührt und über Nacht bei - 20 °C inkubiert. Nach dem Auftauen wurden unlösliche Bestandteile über Celite abfiltriert und die Reaktionsmischung anschließend am Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar zur Trockne eingedampft.

25

Das Rohprodukt wurde zur Entfernung von unreaktiertem Ethylenglykol zweimal mittels Dünnschichtverdampfer bei einer Öltemperatur von 195 °C und einem Druck von  $1\text{-}5\cdot 10^{-2}$  mbar gereinigt. Man erhielt 248 g (52 Gew.-%) Polyetherpolyol.

30 Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

$T_g$  (10 °C/min): - 36 °C

$M_w/M_n$  (GPC; DMF) 4820/1540 [g/mol]

OHZ: 539 mgKOH/g

35 Beispiel 7: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols auf Basis Pentaerythrit

Die Polymerisation wurde in einem 250 ml Glaskolben ausgerüstet mit einem Rührer, einer Vigreux-Kolonnen mit absteigendem Kühler und Vakuumanschluß Rückflußkühler.  
40 49,75 g Pentaerythrit (0,37 mol) und 0,25 g p-Toluolsulfonsäure Monohydrat (1 Gew.-%) wurde evakuiert und bei einem Druck von 12 mbar mittels Ölbad auf 210 °C erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Reaktionsgemisch 30 min

gerührt. Danach ließ man die Reaktionsmischung unter Vakuum abkühlen. Das Rohprodukt wurde in Wasser aufgenommen, 1 h refluxiert und heiß filtriert. Der Rückstand wurde bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhielt 17,91 g (36 Gew.-%) Polyetherpolyol. Für NMR- und GPC- Messungen wurde das Produkt mit Essigsäureanhydrid acetyliert.

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

$T_g$  (10 °C/min): 32 °C

$M_w/M_n$  (GPC;  $\text{CHCl}_3$ ): 3310/1600 [g/mol]

10 Verzweigungsgrad: 56.5 %

Beispiel 8: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyetherpolyols auf Basis Trimethylolpropan, statistisch verethert mit 3 Mol Ethylenoxid

15 Die Polykondensation wurde in einem 250 ml Glaskolben, ausgerüstet mit Rührer, einer Vigreux-Kolonnen mit absteigendem Kühler und Vakuumanschluß, durchgeführt. Die Mischung aus 45 g Trimethylolpropan, statistisch verethert mit 3 Mol Ethylenoxid, und 5 g Ionenaustauscher Amberlite™ IR 120 der Fa. Rohm & Haas (10 Gew.-%, festes Material, aus wässriger Lösung getrocknet) wurde evakuiert und bei einem Druck  
20 von 12 mbar mittels Ölbad auf 200 °C erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Gemisch 24 h bei dieser Temperatur gerührt und flüchtige Komponenten abdestilliert. Danach ließ man die Reaktionsmischung unter Vakuum abkühlen und gab 200 ml Methanol zu. Nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar  
25 zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Vakuumdestillation (210 °C Ölbadtemperatur,  $5,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) gereinigt. Man erhielt 28 g (62 Gew.-%) Polyetherpolyol als Sumpfprodukt.

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

30  $T_g$  (10 °C/min): - 62 °C

$M_w/M_n$  (GPC; DMF): 1350/1150 [g/mol]

Beispiel 9: Herstellung eines erfindungsgemäßen Derivates eines Polyetherpolyols auf Basis von Trimethylolpropan, acetyliert mit Essigsäureanhydrid

35

0,50 g des Polymers aus Beispiel 3 und 5 mg p-Toluolsulfonsäure Monohydrat (1 Gew.-%) wurden in 10 ml Essigsäureanhydrid für 4 h refluxiert. Danach wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar zur Trockne eingedampft, in 30 ml Chloroform aufgenommen und die Lösung in einem  
40 Scheidetrichter dreimal mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar zur Trockne eingedampft und über Nacht bei 80 °C in

einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhielt 0,73 g derivatisiertes Polyetherpolyol.

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

5  $M_w/M_n$  (GPC;  $\text{CHCl}_3$ ): 1000/740 [g/mol]

Beispiel 10: Herstellung eines erfindungsgemäßen Derivates eines Polyetherpolyols auf Basis Pentaerythrit und Triethylenglykol, acetyliert mit Essigsäureanhydrid

10 0,50 g des Polymers aus Beispiel 6 wurde in 10 ml Essigsäureanhydrid für 4 h refluxiert. Danach wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar zur Trockne eingedampft und über Nacht bei 80 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhielt 0,68 g derivatisiertes Polyetherpolyol.

15 Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

$T_g$  (10 °C/min): - 54 °C

$M_w/M_n$  (GPC;  $\text{CHCl}_3$ ): 4820/1540 [g/mol]

Beispiel 11: Herstellung eines erfindungsgemäßen Derivates eines Polyetherpolyols auf Basis Trimethylolpropan und Methylstearat

20

163 g des Polymers aus Beispiel 3 wurden mit 344,5 g Methylstearat und 5,1 g Dibutylzinndilaurat (1 Gew.-%) für 72 h bei 170 °C gerührt. Dabei entstehendes MeOH wurde destillativ abgetrennt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Vakuumdestillation (210 °C Ölbadtemperatur,  $5,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) gereinigt. Man erhielt 351,2 g derivatisiertes Polyetherpolyol als Sumpfprodukt.

25

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

$T_m$  (10 °C/min): 33 °C

30  $M_w/M_n$  (GPC;  $\text{CHCl}_3$ ): 1520/1240 [g/mol]

Derivatisierungsgrad: 44 %

Beispiel 12: Herstellung eines erfindungsgemäßen Derivates eines Polyetherpolyols auf Basis Trimethylolpropan und Methylstearat

35

200 g des Polymers aus Beispiel 3 wurden mit 668,7 g Methylstearat und 8,8 g Dibutylzinndilaurat (1 Gew.-%) für 72 h bei 170 °C gerührt. Dabei entstehendes MeOH wurde destillativ abgetrennt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Vakuumdestillation (210 °C Ölbadtemperatur,  $5,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) gereinigt. Man erhielt 772,0 g derivatisiertes Polyetherpolyol als Sumpfprodukt.

40

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

$T_m$  (10 °C/min): 38 °C

$M_w/M_n$  (GPC;  $\text{CHCl}_3$ ): 2510/2160 [g/mol]

Derivatisierungsgrad: 100 %

5

Beispiel 13: Herstellung eines erfindungsgemäßen Derivates eines Polyetherpolyols auf Basis Pentaerythrit und Triethylenglykol und Methylstearat

10 30 g des Polymers aus Beispiel 6 wurden mit 35 g Methylstearat und 0,66 g Dibutylzinndilaurat (1 Gew.-%) für 72 h bei 170 °C gerührt. Dabei entstehendes MeOH wurde destillativ abgetrennt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Vakuumdestillation (210 °C Ölbadtemperatur,  $5,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) gereinigt. Man erhielt 64 g derivatisiertes Polyetherpolyol als Sumpfprodukt.

15 Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

$T_m$  (10 °C/min): 44 °C

$M_w/M_n$  (GPC;  $\text{CHCl}_3$ ): 4740/2420 [g/mol]

Derivatisierungsgrad: 45 %

20 Beispiel 14: Herstellung eines erfindungsgemäßen Derivates eines Polyetherpolyols auf Basis Pentaerythrit und Triethylenglykol und Methylstearat

25 20 g des Polymers aus Beispiel 6 wurden mit 67 g Methylstearat und 0,87 g Dibutylzinndilaurat (1 Gew.-%) für 72 h bei 170 °C gerührt. Dabei entstehendes MeOH wurde destillativ abgetrennt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Vakuumdestillation (210 °C Ölbadtemperatur,  $5,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) gereinigt. Man erhielt 6,5 g derivatisiertes Polyetherpolyol als Sumpfprodukt.

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

30  $T_m$  (10 °C/min): 42 °C

$M_w/M_n$  (GPC;  $\text{CHCl}_3$ ): 3370/3028 [g/mol]

Derivatisierungsgrad: 80 %

35 Beispiel 15: Herstellung eines erfindungsgemäßen Derivates eines Polyetherpolyols auf Basis Pentaerythrit und Triethylenglykol mit 2,2-Dimethoxypropan - Acetalisierung

40 2 g eines Polymers aus Beispiel 6 wurde mit 4,75 mL 2,2-Dimethoxypropan (38,4 mmol, ca. 2 eq. pro OH Gruppe) und 0.14 ml Methansulfonsäure (1,92 mmol, ca. 10 mol% der OH Gruppen) für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde anschließend mit 0,75 mL Pyridin versetzt und bei 40 °C und einem Unterdruck von bis zu 22 mbar am Rotationsverdampfer zu Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 20 ml THF aufgenommen, filtriert und das Filtrat und bei 40 °C und einem

Unterdruck von bis zu 22 mbar am Rotationsverdampfer zu Trockne eingengt. Man erhielt 2,1 g derivatisiertes Polyetherpolyol.

Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

- 5  $T_m$  (10 °C/min): - 48 °C  
Derivatisierungsgrad: 50 %

Beispiel 16 (Vergleichsbeispiel): Herstellung eines Polyetherpolyols auf Basis Glycerin

- 10 Die Polykondensation wurde in einem 500 ml Glaskolben, ausgerüstet mit Rührer und Destillationsbrücke durchgeführt. Die Mischung aus 100 g Glycerin und 1 g p-Toluol-sulfonsäure (1 Gew.-%) wurden mittels Ölbad auf 200 °C erwärmt und bei Normaldruck unter diesen Bedingungen über 1,5 h gerührt, wobei Wasser und flüchtige Nebenprodukte (ca. 30 g) abdestillierten. Danach ließ man die Reaktionsmischung abkühlen. Es
- 15 wurde ein schwarzes, teerartiges, stechend riechendes Produkt erhalten, das sich für einen Einsatz in technisch relevanten Formulierungen nicht eignete.

Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel): Polyetherpolyol auf Basis 1-Ethyl-1-hydroxymethyloxetan gemäß Yan et al., *Macromolecules* 2003, 36, 9667

- 20 Es werden 5,4 ml Bortrifluorid-Etherat (43,1 mmol) und über  $\text{CaH}_2$  getrocknetes und unter Argon destilliertes Dichlormethan (100 ml) vorgelegt und bei RT gerührt. 50 g 3-Ethyl-3-Hydroxymethyloxetan (43,1 mmol) werden innerhalb von 4 h mit Hilfe einer Spritzenpumpe des Modells PERFUSOR® (Flussrate: 12,5 ml/Std.) langsam zuge-
- 25 tropft.

- Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von insgesamt 48 h bei RT gerührt. Der Reaktionsabbruch erfolgt durch Zugabe von 10 ml Ethanol, danach lässt man für weitere 1 - 2 h rühren. Die Lösung wird anschließend bei 70 °C und einem Unterdruck
- 30 von bis zu 350 mbar am Rotationsverdampfer zu Trockne eingengt, der Rückstand mit 15 - 20 ml Ethanol versetzt und bei 60 °C gerührt bis eine homogene Lösung entstanden ist. Zuletzt wird das Polymer in 200 ml Wasser gefällt. Das Produkt wird für mehrere Tage bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Es werden 45 g (90 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

- 35 Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:  
 $T_g$  (10 °C/min): 24 °C  
 $T_m$  (10 °C/min): 54 °C (nur 1. Aufheizkurve)  
 $M_w/M_n$  (GPC;  $\text{CHCl}_3$ ): 6240/3900 (berechnet aus der Molmasse des modifizierten Polyethers nach Beispiel 18)
- 40 Verzweigungsgrad: 54 %

Beispiel 18 (Vergleich) Trifluoracetylierung von Poly(3-Ethyl-3-Hydroxymethyloxetan) gemäß Beispiel 17

5 Es wurde 1 g des Polyether-Polyols nach Beispiel 17 mit 10 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und die Mischung für 4 h bei 50 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch Einengen im Vakuum von niedermolekularen Reaktionsrückständen befreit und anschließend über Nacht bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

10 Das Produkt wies folgende Kennzahlen auf:  
M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> (GPC; CHCl<sub>3</sub>): 7900/4970 [g/mol]

Beispiel 19: Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyether mit einem Polyether des Standes der Technik

15

Die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole auf Basis Trimethylolpropan weisen geringere Molmassen, geringere Abbautemperaturen und niedrigere Glastemperaturen als das Literatursystem auf.

20 Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Produkte TMP Einheiten auf, die als Formaldehydacetal vorliegen. Der Gehalt an Acetalgruppen kann mit Hilfe der Reaktionsbedingungen für die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole eingestellt werden. Das Literatursystem hingegen weist keine Acetal-Funktionalitäten auf.

25 Tabelle 1: Löslichkeitsverhalten von je 100 mg der erfindungsgemäßen Polyetherpolyole auf Basis Trimethylolpropan und dem Literatursystem in 3 ml Lösemittel bei Raumtemperatur.

Polymer aus Bsp	Wasser	Methanol	Pyridin	Essig- ester	Aceton	THF	Chloro- Form	Toluol
1	-	+	+	+	+	+	+	+
2	-	+	+	-	+	+	+	-
3	-	+	+	-	+	+	-	-
17	-	-	+	-	-	+	-	-

+ : löslich

30 - : nicht löslich

Die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole auf Basis Trimethylolpropan weisen eine deutlich bessere Löslichkeit als das Literatursystem auf, das in vielen gängigen Lösemitteln wie Methanol und Aceton unlöslich ist. Dies kann zum einen auf das Vorhandensein der Formaldehydacetale als auch auf die geringeren Molmassen der erfindungsgemäßen Polyetherpolyole zurückgeführt werden (siehe Tabelle 1). Die Löslichkeit der erfindungsgemäßen Polyetherpolyole in unpolaren Lösemitteln steigt mit der Anzahl der eingebauten TMP Einheiten, die als Formaldehydacetal vorliegen.

Beispiel 20: Beladbarkeit eines erfindungsgemäßen Derivats eines Polyetherpolyols, modifiziert mit Methylstearat

Um die Beladbarkeit der erfindungsgemäßen Amphiphilen zu testen wurden jeweils die derivatisierten Polyetherpolyole aus den Beispielen 11, 12 und 13 in unterschiedlichen Konzentrationen in Chloroform gelöst und mit einer konstanten Menge einer wässrigen Lösung von Congorot, einem anionischen, in Chloroform unlöslichen Farbstoff, überschichtet. Nach Schütteln und anschließender Phasentrennung wurde die Chloroformphase mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Dabei wurde für alle Polyetherpolyole eine mit steigender Konzentration des Polyetherols zunehmende Fluoreszenzintensität in der Chloroformphase beobachtet.

Analytik:

$^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren wurden an einem Bruker® ARX300 Gerät bei 300/75 MHz in DMSO- $d_6$  und  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Die Lösemittelsignale wurden auf 2,50 ppm für  $^1\text{H}$  und 39,51 ppm für  $^{13}\text{C}$  für DMSO- $d_6$  und auf 7,26 ppm für  $^1\text{H}$  und 77,0 ppm für  $^{13}\text{C}$  für  $\text{CDCl}_3$  kalibriert.

Verzweigungsgrade wurden aus quantitativen  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren der mit Essigsäureanhydrid acetylierten Produkte bestimmt, wobei inverse gated decoupling, 4000 Scans, ein pulse delay von 3,1 Sekunden und eine sehr geringe Menge  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  als Relaxations Reagenz benutzt wurde. Integriert wurden jeweils die quartären Kohlenstoffatome. Der Verzweigungsgrad wurde nach Literatur bekannten Formeln für  $\text{AB}_2$  und  $\text{AB}_3$  Systeme berechnet (H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30). Bei Systemen die TEG Einheiten enthalten, konnte der Verzweigungsgrad wegen unbekannter Länge der inneren Ethylenglykoleinheiten nicht bestimmt werden.

Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden mit GPC gegen Polystyrolstandards bestimmt. GPC Messungen wurden bei 30 °C in Chloroform oder DMF mit PSS-SDVB Säulen (5  $\mu\text{m}$  Partikel,  $10^3$ -,  $10^4$ -,  $10^5$ -,  $10^6$ -Å) durchgeführt. Die Polymerkonzentration betrug etwa 2 mg/ml.

Die DSC-Messung erfolgte mit einem Wärmeflusskalorimeter DSC-7 der Firma Perkin-Elmer. Hierzu wurden 5 - 7 mg der Probe in einen Aluminiumtiegel eingewogen und in einem Temperaturbereich von - 100 bis + 100 °C bei einer Heiz und Kühlrate von 10 K·min<sup>-1</sup> gemessen. T<sub>g</sub> und T<sub>m</sub> wurden aus der zweiten Aufheizkurve bestimmt.

5

Umsetzungsgrade wurden aus <sup>1</sup>H NMR Spektren nach Umsetzung mit Trichloroacetylisocyanat (Moad et. al. Polymer 2006, 47, 1899) oder aus quantitativen <sup>13</sup>C NMR Spektren bestimmt.

10 Als Filtrierhilfe wurde Celite® 545 der Firma MERCK genutzt.

Die Hydroxyszahl wurde nach folgender Vorschrift bestimmt:

1. Herstellung des Acylierungsgemisches: Es wurden Phthalsäureanhydrid (257,0 g, 1,74 mol) in eine 2 l Braunglasflasche eingewogen. Nun wurden 1800 ml Pyridin und 40 ml N-Methylimidazol zugegeben. Dieses Gemisch wurde über Molsieb gelagert und mind. 24h vor der ersten Verwendung hergestellt.

2. Bestimmung des Blindwertes V<sub>Blind</sub>: 25 ml Acylierungsgemisch wurden in einen 250 ml Einhalskolben pipettiert und mit Pyridin (25 ml) und dest. H<sub>2</sub>O (50 ml) versetzt. Die Mischung wurde 10 min gerührt und anschließend mit NaOH (1N) gegen Phenolphthalein titriert. Der Blindversuch wurde 2 mal titriert, wobei V<sub>Blind</sub>=50,2 ml erhalten wurde.

3. Bestimmung der OH-Zahl (V<sub>Probe</sub>): Es wurden 1,500 g der Hydroxylkomponente in einen 250 ml Einhalskolben eingewogen. Dazu wurden 25 ml Acylierungsgemisch pipettiert. Die Mischung wurde 10 min unter Rückfluss gekocht (130 °C). Danach wurde diese Mischung für 10 min im Eisbad gekühlt und mit Pyridin (25 ml) und dest. H<sub>2</sub>O (50 ml) versetzt und gut durchmischt. Die Probe wurde mit NaOH (1N) gegen Phenolphthalein titriert. Diese Prozedur wurde solange wiederholt bis die Abweichung geringer als 0,2 ml betrug. Die erhaltenen Volumina (V<sub>Blind</sub>, V<sub>Probe</sub>) wurden in folgende Gleichung eingesetzt:

$$OHZ = \frac{(V_{Blind} - V_{Probe})}{m_{Probe}} \cdot 56,1 = \frac{mgKOH}{g Probe}$$

Die Fluoreszenzmessungen wurden an einem TIDAS Absorptions- und Photolumineszenz Dioden-Array-Spektrometer mit einem SPECTRALYS-Monochromator durchgeführt. Dazu wurde eine Anregungswellenlänge von 360 nm gewählt und die jeweilige maximale Fluoreszenzintensität ermittelt.

35

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen Polyetherolen indem man  
5 mindestens einen tri- oder höherfunktionellen Alkohol und gegebenenfalls wei-  
tere di- und/oder monofunktionelle Alkohole und/oder Modifizierungsreagenzien  
mit Hilfe von sauren Katalysatoren umsetzt, wobei der tri- oder höherfunktionel-  
le Alkohol nicht Glycerin ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hochfunktionel-  
10 le Polyetherol das Kondensationsprodukt aus im Mittel mindestens 3 di-, tri- o-  
der höherfunktionellen Alkoholen ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Tempe-  
ratur bei der Umsetzung zwischen 80 und 250 °C liegt.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  
die Umsetzung ohne Zugabe von Lösemitteln erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 als saure Katalysatoren Säuren mit einem pKs-Wert von weniger als 2,2 einge-  
setzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
25 als saure Katalysatoren saure Ionentauscherharze mit einem pKs-Wert von  
weniger als 2,2 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  
keine Modifizierungsreagenzien eingesetzt werden.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  
Modifizierungsreagenzien eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den mindes-  
35 tens einen tri- oder höherfunktionellen Alkohol und die Modifizierungsreagen-  
zien sowie gegebenenfalls weitere di- und/oder monofunktionellen Alkohole in  
einem Schritt mit Hilfe von sauren Katalysatoren umsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Modifizierungs-  
40 reagenzien aminogruppen aufweisende Alkohole, Säuerhalogenide, Säurean-  
hydride, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Dicarbonsäureester, Tricarbonsäu-  
reester oder isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt tri- oder höherfunktionelle Alkohole sowie gegebenenfalls weitere di- und oder monofunktionelle Alkohole mit Hilfe saurer Katalysatoren zu hochfunktionellen Polyethern umgesetzt werden und in einem zweiten Schritt die erhaltenen hochfunktionellen Polyether mit Modifizierungsreagenzien funktionalisiert werden.
- 5
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Modifizierungsreagenzien Säuregruppen oder deren Derivate (Anhydride) aufweisende Verbindungen, Säurehalogenidgruppen, Aldehyde und Ketone aufweisende Verbindungen, Epoxygruppen aufweisende Verbindungen oder Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen eingesetzt werden.
- 10
13. Hochfunktionelles Polyetherol, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 12.
- 15
14. Verwendung eines Polyetherole nach Anspruch 13 als Haftvermittler, Thixotropiermittel, Rheologiemodifier von Polymeren, Phasentransferreagentien, Mikro- oder Nanocontainer für medizinische Wirkstoffe, Biozide, Herbizide, Fungizide, Additiv in Druckfarben oder als Bausteine zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren oder zur Behandlung von Saatgut.
- 20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2009/051648

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08G65/26

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
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, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 462 047 A (WYLER JOSEPH A) 15 February 1949 (1949-02-15) claims 1-3 column 3, lines 30-39 examples 1-5	1-14
X	US 3 673 226 A (MALEC ROBERT E) 27 June 1972 (1972-06-27) claim 1 examples 1-9 column 2, lines 1-20 column 3, lines 25-41	1-14
	----- -/-- -----	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 Mai 2009

Date of mailing of the international search report

10/06/2009

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/EP2009/051648

(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/20234 A (HENKEL KGAA [DE]; DAUTE PETER [DE]; GRUETZMACHER ROLAND [DE]; KLUTH HE) 4 July 1996 (1996-07-04) Anspruch 9 zusammen mit Seite 8 Z. 14-17 (Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol, Sorbitan) examples 1,2 Vergleichsbeispiele 1,4,5	1-14
X	WO 00/56802 A (PERSTORP AB [SE]; MAGNUSSON HELENE [SE]; MALMSTROEM EVA [SE]; HULT AND) 28 September 2000 (2000-09-28) claims 1,6,10,12 examples 1,2 kein struktureller Unterschied der Polyetherpolyole	1-14
X	WO 2004/074346 A (CLARIANT GMBH [DE]; ZERRER RALF [DE]; SCHERL FRANZ-XAVER [DE]) 2 September 2004 (2004-09-02) claims 1-5 page 4, line 9 - line 17 Beispiel S. 4/5	1-14
X	EP 0 141 253 A (UNION CARBIDE CORP [US]) 15 May 1985 (1985-05-15) claims 1-8 examples 2,3	1-14
X	DE 44 46 877 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4 July 1996 (1996-07-04) Anspruch 1 zusammen mit Seite 3 Zeilen 51-66, insbesondere Zeilen 65-66	1-14
X	US 5 728 796 A (LIAO ZENG K [US] ET AL) 17 March 1998 (1998-03-17) Ansprüche 1, 14 zusammen mit Spalte 3 Zeile 64 - Spalte 4 Zeile 7	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2009/051648

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2462047	A	15-02-1949	NONE	
US 3673226	A	27-06-1972	NONE	
WO 9620234	A	04-07-1996	DE 4446877 A1	04-07-1996
WO 0056802	A	28-09-2000	AT 270683 T AU 4155300 A DE 60012010 D1 DE 60012010 T2 EP 1187868 A1 ES 2220457 T3 SE 514207 C2 SE 9901033 A US 6617418 B1	15-07-2004 09-10-2000 12-08-2004 14-07-2005 20-03-2002 16-12-2004 22-01-2001 24-09-2000 09-09-2003
WO 2004074346	A	02-09-2004	DE 10307172 A1	19-05-2005
EP 0141253	A	15-05-1985	AU 575856 B2 AU 3354784 A BR 8404821 A CA 1248134 A1 JP 1055656 B JP 1569979 C JP 60092324 A US 4581470 A	11-08-1988 04-04-1985 13-08-1985 03-01-1989 27-11-1989 10-07-1990 23-05-1985 08-04-1986
DE 4446877	A1	04-07-1996	WO 9620234 A1	04-07-1996
US 5728796	A	17-03-1998	CA 2177174 A1 CN 1138338 A DE 69420047 D1 DE 69420047 T2 EP 0736052 A1 JP 9507254 T WO 9517445 A1	29-06-1995 18-12-1996 16-09-1999 25-11-1999 09-10-1996 22-07-1997 29-06-1995

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C08G65/26

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole.)

C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 462 047 A (WYLER JOSEPH A) 15. Februar 1949 (1949-02-15) Ansprüche 1-3 Spalte 3, Zeilen 30-39 Beispiele 1-5	1-14
X	US 3 673 226 A (MALEC ROBERT E) 27. Juni 1972 (1972-06-27) Anspruch 1 Beispiele 1-9 Spalte 2, Zeilen 1-20 Spalte 3, Zeilen 25-41	1-14
	-/--	

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

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Mai 2009	10/06/2009

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 96/20234 A (HENKEL KGAA [DE]; DAUTE PETER [DE]; GRUETZMACHER ROLAND [DE]; KLUTH HE) 4. Juli 1996 (1996-07-04) Anspruch 9 zusammen mit Seite 8 Z. 14-17 (Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol, Sorbitan) Beispiele 1,2 Vergleichsbeispiele 1,4,5	1-14
X	WO 00/56802 A (PERSTORP AB [SE]; MAGNUSSON HELENE [SE]; MALMSTROEM EVA [SE]; HULT AND) 28. September 2000 (2000-09-28) Ansprüche 1,6,10,12 Beispiele 1,2 kein struktureller Unterschied der Polyetherpolyole	1-14
X	WO 2004/074346 A (CLARIANT GMBH [DE]; ZERRER RALF [DE]; SCHERL FRANZ-XAVER [DE]) 2. September 2004 (2004-09-02) Ansprüche 1-5 Seite 4, Zeile 9 - Zeile 17 Beispiel S. 4/5	1-14
X	EP 0 141 253 A (UNION CARBIDE CORP [US]) 15. Mai 1985 (1985-05-15) Ansprüche 1-8 Beispiele 2,3	1-14
X	DE 44 46 877 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4. Juli 1996 (1996-07-04) Anspruch 1 zusammen mit Seite 3 Zeilen 51-66, insbesondere Zeilen 65-66	1-14
X	US 5 728 796 A (LIAO ZENG K [US] ET AL) 17. März 1998 (1998-03-17) Ansprüche 1, 14 zusammen mit Spalte 3 Zeile 64 - Spalte 4 Zeile 7	1-14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2009/051648**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2462047	A	15-02-1949	KEINE		
US 3673226	A	27-06-1972	KEINE		
WO 9620234	A	04-07-1996	DE	4446877 A1	04-07-1996
WO 0056802	A	28-09-2000	AT	270683 T	15-07-2004
			AU	4155300 A	09-10-2000
			DE	60012010 D1	12-08-2004
			DE	60012010 T2	14-07-2005
			EP	1187868 A1	20-03-2002
			ES	2220457 T3	16-12-2004
			SE	514207 C2	22-01-2001
			SE	9901033 A	24-09-2000
			US	6617418 B1	09-09-2003
WO 2004074346	A	02-09-2004	DE	10307172 A1	19-05-2005
EP 0141253	A	15-05-1985	AU	575856 B2	11-08-1988
			AU	3354784 A	04-04-1985
			BR	8404821 A	13-08-1985
			CA	1248134 A1	03-01-1989
			JP	1055656 B	27-11-1989
			JP	1569979 C	10-07-1990
			JP	60092324 A	23-05-1985
			US	4581470 A	08-04-1986
DE 4446877	A1	04-07-1996	WO	9620234 A1	04-07-1996
US 5728796	A	17-03-1998	CA	2177174 A1	29-06-1995
			CN	1138338 A	18-12-1996
			DE	69420047 D1	16-09-1999
			DE	69420047 T2	25-11-1999
			EP	0736052 A1	09-10-1996
			JP	9507254 T	22-07-1997
			WO	9517445 A1	29-06-1995