

(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
7. September 2012 (07.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/116870 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 19/26 (2006.01) **C07C 67/26** (2006.01)
C07C 41/03 (2006.01) **C08G 65/08** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/051722

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Februar 2012 (21.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011005003.5 3. März 2011 (03.03.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE];
Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRÖLL, Dirk**
[DE/DE]; Nördliche Ringstraße 26, 63225 Langen (DE).
LAUX, Benedikt [DE/DE]; Donnersberger Str. 19, 55234
Monzernheim (DE). **MAUL, Christian** [DE/DE]; Von-
Geißel-Strasse 35, 67435 Neustadt a. d. W. (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

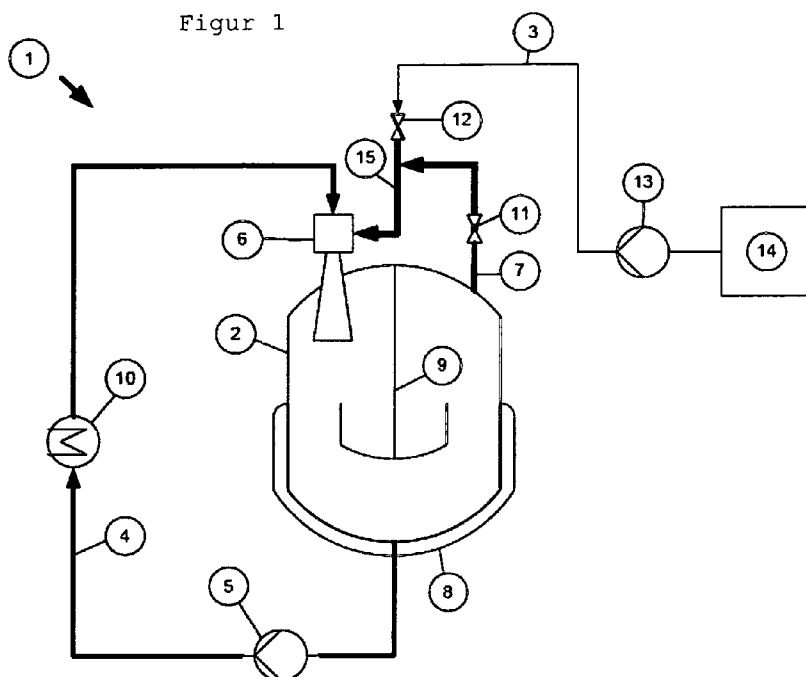
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FACILITY FOR REACTING ALKYLENE OXIDES

(54) Bezeichnung : ANLAGE ZUR UMSETZUNG VON ALKYLENOXIDEN

Figur 1



(57) Abstract: The present invention relates to a facility for reacting alkylene oxides, comprising at least one reactor vessel, at least one starting material feed line, at least one circulation line having a pump and an injector mixing nozzle, wherein the gas feed of the injector mixing nozzle is connected to the gas chamber of the reactor vessel via a gas line which is connected to at least one starting material feed line. A further aspect of the present invention is a method for producing alkylene oxide derivatives.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden, umfassend mindestens ein Reaktorgefäß, mindestens eine Eduktzuleitung, mindestens einen Umwälzleitung mit einer Pumpe und eine Injektor-Mischdüse, wobei die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse mit dem Gasraum des Reaktorgefäßes über eine Gasleitung verbunden ist, die mit mindestens einer Eduktzuleitung verbunden ist. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten dar.

WO 2012/116870 A1



Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden. Darüber hinaus beschreibt die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten.

Derivate von Alkylenoxiden, insbesondere von Ethylen- oder Propylenoxid sind in der Fachwelt weit bekannt, wobei diese Verbindungen beispielsweise als nicht-ionische Tenside oder als Monomere mit dispergierenden Eigenschaften eingesetzt werden. Zu den nicht-ionischen Tensiden zählen unter anderem Fettalkohole, die mit Ethylen- oder Propylenoxid umgesetzt wurden. Monomere mit dispergierenden Eigenschaften sind insbesondere (Meth)acrylate mit Glykoleinheiten.

Demgemäß sind viele Verfahren bekannt, um die zuvor dargelegten Alkylenoxid-Derivate zu erhalten. Diese werden unter anderem in den Druckschriften JP 2008143814 und JP 2008127302 beschrieben.

Die bekannten Verfahren und Anlagen zur Durchführung derselben führen zu annehmbaren Ausbeuten und Qualitäten der gewünschten Produkte. Aufgrund der wirtschaftlichen Bedeutung der herzustellenden Alkylenoxid-Derivate besteht das dauerhafte Bedürfnis die Wirtschaftlichkeit der Verfahren weiter zu verbessern. Hierbei sollten andere Eigenarten der Verfahren zur Herstellung dieser Produkte nicht nachteilig beeinflusst werden. Demgemäß sollten unter anderem die Reinheit sowie die Ausbeute der Alkylenoxid-Derivate durch eine Verfahrensverbesserung in wirtschaftlicher Hinsicht nicht beeinträchtigt werden.

Weiterhin sollte eine Anlage zur Durchführung der genannten Verfahren bereitgestellt werden, durch die das Verfahren besonders einfach, sicher und kostengünstig durchgeführt werden kann.

5

Weiterhin sind Reaktoren zur Umsetzung von Gasen mit flüssigen Edukten aus der Druckschrift EP 0070797 bekannt, wobei die Reaktionsmischung in einem Kreislauf geführt wird und das Gas über eine Injektor-Mischdüse in die

10 Reaktionsmischung eingeleitet wird. Die Injektor-Mischdüse ist so ausgestaltet, dass das Gas im Reaktorgefäß oberhalb der Reaktionsmischung eingesaugt und mit derselben in Kontakt gebracht wird. Eine Gasleitung zwischen Reaktorraum und Injektor-Mischdüse ist nicht angedeutet, wobei diese
15 aufwändige Konstruktion für die dargelegte Reaktion nicht notwendig ist. Die Umsetzung von Alkylenoxiden mit dieser Anlage wird nicht beschrieben. Weiterhin wird eine Einleitung eines flüssigen Edukts in die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse nicht dargelegt.

20

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten bereitzustellen, das besonders wirtschaftlich ist.

25

Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten zur Verfügung zu stellen, die einfach und sicher durchgeführt werden können. Hierbei sollte das Produkt möglichst in

30 hohen Ausbeuten und, insgesamt gesehen, unter geringem Energieverbrauch erhalten werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu schaffen, bei dem ein Alkylenoxid-Derivat sehr selektiv erhalten werden kann. Weiterhin sollte das Verfahren eine möglichst konstante Produktqualität
5 bereitstellen.

Ferner sollte eine Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden zur Verfügung gestellt werden, mit der die zuvor dargelegten Verfahren einfach und kostengünstig
10 durchgeführt werden können. Hierbei sollte die Anlage einen einfachen Aufbau aufweisen. Weiterhin sollte ein langer Dauerbetrieb der Anlage ermöglicht werden, ohne dass der Betrieb der Anlage unterbrochen werden muss. Ferner sollte die Anlage auf einfache Weise gereinigt werden können.

15 Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne Weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch eine Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden mit
20 allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Anlagen werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt. Hinsichtlich eines Verfahrens zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten liefert Anspruch 6
25 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgaben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden, umfassend mindestens ein Reaktorgefäß, mindestens eine
30 Eduktzuleitung, mindestens einen Umwälzleitung mit einer Pumpe und eine Injektor-Mischdüse, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse mit dem Gasraum des Reaktorgefäßes über eine

Gasleitung verbunden ist, die mit mindestens einer Eduktzuleitung verbunden ist.

Hierdurch gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise eine
5 Anlage und ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten bereitzustellen, mit denen die genannten Produkte besonders wirtschaftlich erhalten werden können.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von
10 Alkylenoxid-Derivaten kann einfach und sicher durchgeführt werden. Hierbei werden die Produkte in hohen Ausbeuten und, insgesamt gesehen, unter geringem Energieverbrauch erhalten. So kann der Anteil an Nebenprodukten gesenkt, der Einsatz an Alkylenoxid vermindert und die Reaktionszeit
15 verringert werden. In diesem Zusammenhang ist auszuführen, dass das erfindungsgemäße Verfahren zu besonders geringen Anteilen an unerwünschten und kritischen Nebenprodukten, beispielsweise an Di(meth)acrylaten führt.

20 Darüber hinaus können die Alkylenoxid-Derivate sehr selektiv erhalten werden, wobei das Verfahren eine vergleichsweise konstante Produktqualität bereitstellt.

Ferner wird eine Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden zur
25 Verfügung gestellt, mit der die zuvor dargelegten Verfahren einfach und kostengünstig durchgeführt werden können. Hierbei weist die Anlage einen vergleichsweise einfachen Aufbau auf. Weiterhin wird ein langer Dauerbetrieb der Anlage ermöglicht, ohne dass der Betrieb der Anlage
30 unterbrochen werden muss. Ferner kann die Anlage auf einfache Weise gereinigt werden.

Die Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden umfasst mindestens ein Reaktorgefäß, mindestens eine Eduktzuleitung und mindestens eine Umwälzleitung mit einer Pumpe. Diese Bestandteile der erfindungsgemäßen Anlage sind aus dem

5 Stand der Technik bekannt, wobei in diesem Zusammenhang unter anderem auf die in dem einleitenden Teil der vorliegenden Anmeldung dargelegten Dokumente verwiesen wird. Weiterhin sind besonders geeignete Reaktoren und Pumpen unter anderem in Dubbel - Taschenbuch für den
10 Maschinenbau. 22. Auflage. Springer, Berlin 2007. ISBN 978-3-540-49714-1 und VDI-Wärmeatlas VDI-Wärmeatlas VDI Gesellschaft (Hrsg.) 10., bearb. u. erw. Aufl., 2006, ISBN: 978-3-540-25504-8 beschrieben.

15 Mit Vorteil kann das Reaktorgefäß als Druckreaktor ausgeführt werden, wobei bevorzugte Reaktorgefäße temperierbar ausgestaltet sind und beispielsweise Halbrohrschlangen zur Kühlung aufweisen können. Bevorzugte Pumpen zum Umwälzen der Reaktionsmischung sind unter
20 anderem Kreiselpumpen, die vorzugsweise einen offenen Lauf umfassen, und Seitenkanalmaschinen.

Die erfindungsgemäßen Anlagen weisen eine Umwälzleitung auf, wobei die Reaktionsmischung in derselben geführt wird.

25 Demgemäß kann die Anlage der vorliegenden Erfindung als Schleifenreaktor, auch Schlaufenreaktor oder Loop-Reaktor genannt, angesehen werden. In der Umwälzleitung kann vorzugsweise mindestens ein Wärmetauscher vorgesehen sein. Geeignete Wärmetauscher sind unter anderem in Dubbel -
30 Taschenbuch für den Maschinenbau. 22. Auflage. Springer, Berlin 2007. ISBN 978-3-540-49714-1 und VDI-Wärmeatlas VDI-Wärmeatlas VDI Gesellschaft (Hrsg.) 10., bearb. u. erw. Aufl., 2006, ISBN: 978-3-540-25504-8 dargelegt.

Überraschende Vorteile können unter anderem dadurch erhalten werden, dass der Wärmetauscher als Rohrbündelwärmeaustauscher ausgeführt ist.

- 5 Vorzugsweise kann der Reaktor zusätzlich zur Injektor-Mischdüse einen Rührer aufweisen, der beispielsweise im Reaktorgefäß vorgesehen sein kann.

- Erfindungswesentlich ist der Einsatz einer Injektor-Mischdüse. Die Bauart und die Geometrie bevorzugter Injektor-Mischdüsen sind so ausgestaltet, dass ein relativ hohes Saugverhältnis erzielt werden kann. Das Saugverhältnis (SVH) ist definiert als $SVH = V1 \text{ [m}^3/\text{h]} / V2 \text{ [m}^3/\text{h]}$;

- 15 $V1$ = Volumenstrom Sauggas aus Reaktor;
 $V2$ = Volumenstrom Treibmedium

- Bei einem vorgegebenen Volumenstrom des Treibmediums, welcher beispielsweise durch die Pumpe im Flüssigkreislauf erzeugt wird, zeigen Injektor-Mischdüsen mit hohem Saugverhältnis einen starken Volumenstrom des Gases, welches aus dem Gasraum des Reaktors abgezogen wird.

- Überraschende Vorteile zeigen insbesondere Injektor-Mischdüsen, mit denen bevorzugt ein Saugverhältnis im Bereich von 0,5 bis 20, insbesondere 1 bis 10 und besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 7 erzielt werden kann.

- Die Injektor-Mischdüse weist eine Gaszuführung und eine Zuführung für einen Flüssigstrom auf. Weiterhin ist die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse mit dem Gasraum des Reaktorbehälters über eine Gasleitung verbunden, die mit mindestens einer Eduktzuleitung verbunden ist, so dass

durch den Flüssigstrom ein Gas über die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse aus dem Reaktorgefäß absaugbar ist. Von Vorteil kann insbesondere ein Drosselventil sein, welches in der Gasleitung vorgesehen ist, welche den Gasraum des

5 Reaktors mit der Injektor-Mischdüse verbindet. Hierdurch kann insbesondere der Gasstrom in der Gasleitung unabhängig vom Kreislauf des Flüssigstroms zur Injektor-Mischdüse eingestellt werden.

10 Ferner ist in der Gasleitung zur Injektor-Mischdüse mindestens eine Eduktzuleitung vorgesehen. Der Einspeisepunkt der Eduktzuleitung in die Gasleitung zur Injektor-Mischdüse ist vorzugsweise so gestaltet, dass eine Flüssigkeit in die Gasleitung zur Injektor-Mischdüse

15 einleitbar ist. Demgemäß kann in der Eduktzuleitung, über die ein Edukt in die Gasleitung zur Injektor-Mischdüse eingeleitet werden kann, ein Druckhalteventil vorgesehen sein. Ferner kann das in den Reaktor einleitbare flüssige Edukt über eine Pumpe von einem Vorratsbehälter in die

20 Gasleitung zur Injektor-Mischdüse eindosiert werden.

Der Einspeisepunkt der Eduktzuleitung in die Gasleitung zur Injektor-Mischdüse kann mit Vorteil so gewählt werden, dass das in die Gaszuleitung flüssig eingeleitete Edukt vor

25 Kontakt mit dem Umwälzstrom eine Strecke von mindestens 50 mm, besonders bevorzugt mindestens 100 mm in dem Gasstrom der Gaszuleitung zurücklegt. Bevorzugt beträgt diese Strecke höchstens 2000 mm, besonders bevorzugt höchstens 1000 mm.

30 Von besonderem Interesse ist unter anderem eine Anlage, die als Feedbatch-Anlage ausgelegt ist. Eine Feedbatch-Anlage erlaubt die Zuführung eines Teils der Edukte während der

Durchführung der Umsetzung, wobei während der Reaktion nur ein unwesentlicher Teil der erhaltenen Produkte aus dem Reaktor abgeleitet wird. Als unwesentlicher Teil können insbesondere Proben der Reaktionsmischung angesehen werden, die zur Analyse des Reaktionsfortschrittes dienen.

Vorzugsweise kann die Anlage so ausgestaltet sein, dass mindestens eines der Edukte im Wesentlichen vollständig vorgelegt wird, wohingegen ein weiteres Edukt zu vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% über die in der Gaszuführung der Injektor-Mischdüse vorgesehene Eduktzuleitung eingeleitet werden kann. Beispielsweise können vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% eines Alkohols oder einer Säure, beispielsweise (Meth)acrylsäure, im Reaktorgefäß vorgelegt werden, wohingegen vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% der einsetzbaren Alkylenoxide über die in der Gasleitung zur Gaszuführung der Injektor-Mischdüse vorgesehene Eduktzuleitung eingeleitet werden können.

Die Geometrien der Leitungen, insbesondere der Eduktzuleitung, der Gasleitung und des Kreislaufstromes sind vorzugsweise so gewählt, dass die Strömungsgeschwindigkeit in der Eduktzuleitung, der Gasleitung und/oder des Kreislaufstromes im Bereich von 0,2 m/s bis 20 m/s liegt.

Eine erfindungsgemäße Anlage dient insbesondere zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten. Derivate von Alkylenoxid sind insbesondere Verbindungen, die durch Umsetzung von Alkylenoxiden erhalten werden können. Zu den

bevorzugten Derivaten von Alkylenoxid zählen insbesondere Ester und Ether, die eine oder mehrere Alkylenglykol-Einheiten aufweisen.

- 5 Alkylenoxide sind in der Fachwelt bekannt, wobei diese Verbindungen insbesondere durch Epoxidierung von Alkenen erhalten werden können. Zu den bevorzugten Alkylenoxiden zählen unter anderem Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Diese Verbindungen können einzeln oder als
- 10 Mischungen von zwei oder mehr eingesetzt werden. Zur Herstellung von besonders bevorzugten Derivaten von Alkylenoxiden kann die Zusammensetzung der eingesetzten Alkylenoxide variiert werden, um beispielsweise Blockcopolymere zu erhalten. Bevorzugte Blockcopolymere
- 15 können insbesondere durch Polymerisation von Ethylen- und Propylenoxid erhalten werden.

Von besonderem Interesse sind insbesondere Verfahren bei denen mindestens ein Alkylenoxid in flüssiger Phase in die

20 Eduktzuleitung der Reaktionsmischung zugeführt wird, die in der Gaszuführung der Injektor-Mischdüse vorgesehen ist.

Die Zugabezeit des Alkylenoxids liegt vorzugsweise im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden, besonders bevorzugt

25 im Bereich von 30 Minuten bis 24 Stunden.

Weiterhin sind Verfahren bevorzugt, bei denen das Dosierverhältnis im Bereich von 5 bis 500, insbesondere im Bereich von 20 bis 200 und besonders bevorzugt im Bereich

30 von 40 bis 80 liegt. Das Dosierverhältnis (DV) beschreibt das Gewichtsverhältnis von Strom der Alkylenoxid-Zugabe (Dosiermenge) zu Kreislaufstrom (Umwälzmenge), so dass

DV = M1 [kg/h] / M2 [kg/h] mit M1 = Umwälzmengen; M2 = Dosiermenge.

Vorzugsweise kann die Befüllung und die Menge an

- 5 zugegebenem Edukt so gewählt werden, dass der Füllstand des Reaktorgefäßes zu Ende der Umsetzung unterhalb des Auslasses der Injektor-Mischdüse liegt.

Von besonderem Interesse sind weiterhin Anlagen, die so

- 10 ausgestaltet sind, dass die Reaktorverweilzeit (RWZ) im Bereich von vorzugsweise 1 bis 60 Minuten, insbesondere 2 bis 20 Minuten und besonders bevorzugt 5 bis 15 Minuten liegt. Verfahren mit diesen Reaktorverweilzeiten sind besonders bevorzugt.

- 15 Die Reaktorverweilzeit (RWZ) ist definiert als:

$$RWZ [h] = V_R [m^3] / V_u [m^3/h]; V_R = \text{Reaktorvolumen}; V_u$$

Umwälzvolumenstrom

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung

- 20 können insbesondere Derivate der (Meth)acrylsäure gebildet werden. Der Ausdruck (Meth)acrylsäure umfasst Methacrylsäure, Acrylsäure und Mischungen derselben.

Zweckmäßig kann das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere

- 25 zur Herstellung von Glykolestern der (Meth)acrylsäure eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat und
30 Hydroxybutylacrylat.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenglykolmono(meth)acrylaten. Unter dem Begriff Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere ein

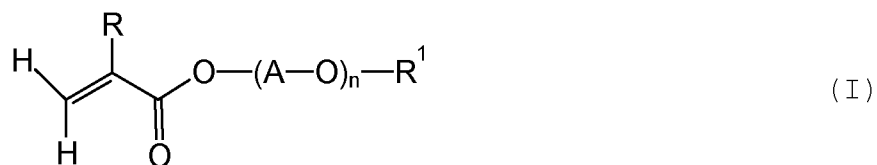
5 Monoester der (Meth)acrylsäure verstanden, der von einem Ether, insbesondere einem Polyether abgeleitet ist.

Zu den Etherverbindungen, von denen der (Meth)acrylsäureester abgeleitet ist, zählen insbesondere

10 Poly-C₂-C₄-alkylenglykolverbindungen, die verschiedentlich auch als Poly-C₂-C₄-alkylenoxide oder Poly(oxy-C₂-C₄-alkylen)verbindungen bezeichnet werden. Diese Ether weisen üblich wenigstens 2, häufig wenigstens 4 und insbesondere wenigstens 5 und in der Regel nicht mehr als 500, häufig

15 nicht mehr als 400, z. B. 2 bis 100 und insbesondere 3 bis 50 Wiederholungseinheiten auf, die von C₂-C₄-Alkylenglykolen abgeleitet sind. Diese Verbindungen können linear oder verzweigt sein.

20 Bevorzugte Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate lassen sich durch die allgemeine Formel (I) beschreiben



worin R Wasserstoff oder eine Methylgruppe, n die Anzahl der Wiederholungseinheiten angibt und in der Regel für eine

25 Zahl im Bereich von 2 bis 100, insbesondere im Bereich von 3 bis 50, besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 15 und ganz besonderes bevorzugt im Bereich von 5 bis 10 steht, A für C₂-C₄-Alkylen wie 1,2-Ethandiyl, 1,3-Propandiyl,

1,2-Propandiyl, 1,2-Butandiyl oder 1,4-Butandiyl und R¹ für Wasserstoff steht.

Von besonderem Interesse sind insbesondere

5 Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate, die vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 200 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 5000 g/mol aufweisen, bestimmt über ihre Hydroxylzahl.

10 Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann bevorzugt ein Polyethylenmono(meth)acrylat hergestellt werden, welches im Mittel etwa 3 bis 10, besonders bevorzugt etwa 4 bis 6 Einheiten umfasst, die von Ethylenoxid abgeleitet sind. Besonders bevorzugt stellt der
15 Rest R¹ in diesen Verbindungen Wasserstoff, A ausschließlich 1,2-Ethandiyl und n eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 6 dar.

Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden

20 Erfindung kann bevorzugt ein Polypropylenglykolmono(meth)acrylat hergestellt werden, welches im Mittel etwa 3 bis 10, besonders bevorzugt etwa 4 bis 6 Einheiten umfasst, die von Propylenoxid abgeleitet sind. Besonders bevorzugt stellt der Rest R¹ in diesen
25 Verbindungen Wasserstoff, A ausschließlich 1,2-Propandiyl und n eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 6 dar.

Demgemäß können als Edukte insbesondere (Meth)acrylsäure
30 und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylate eingesetzt werden. Hierbei können insbesondere Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate durch die Umsetzung von (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit

mindestens einem Alkylenoxid erhalten werden. Zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit einer Alkylenglykol-Gruppe im Molekül wird im Allgemeinen (Meth)acrylsäure eingesetzt.

5

Je nach Art des herzustellenden Alkylenoxid-Derivats der (Meth)acrylsäure kann das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat in einem weiten Bereich liegen. Bei einer Herstellung von

10

Produkten mit einer Alkylenglykol-Gruppe im Molekül können überraschende Vorteile dadurch erzielt werden, dass das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu (Meth)acrylsäure im Bereich von 0,95:1 bis 1,5:1, besonders bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1,1:1 liegt. Diese Werte beziehen sich

15

auf die Gesamtmenge an zugesetzten Edukten, da das Alkylenoxid vorzugsweise über die Eduktzuleitung in die Reaktionsmischung eingeleitet wird, die in der Gaszuführung der Injektor-Mischdüse vorgesehen ist.

20

Überraschende Vorteile bei der Herstellung von Derivaten mit zwei oder mehr Alkylenglykol-Gruppen im Molekül können erzielt werden, wenn sich das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu (Meth)acrylsäure und/oder

25

Hydroxyalkyl(meth)acrylat nach dem gewünschten Produkt richtet, wobei das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1000:1, besonders bevorzugt 2:1 bis 100:1, ganz besonders bevorzugt 3:1 bis 10:1 liegen kann.

30

Die Herstellung von ethylenisch ungesättigten Alkylenoxid-Derivaten, die vorzugsweise von (Meth)acrylsäure abgeleitet sind, kann in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren

erfolgen, wobei diese vielfach bereits zur Herstellung der ungesättigten Verbindungen eingesetzt werden können. Zu den bevorzugt einzusetzenden Polymerisationsinhibitoren zählen insbesondere Phenolverbindungen, wie zum Beispiel

- 5 Hydrochinone, Hydrochinonether, wie Hydrochinonmonomethylether, tert-Butylhydrochinon, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol oder Di-tert-butylbrenzcatechin; p-Phenylendiamine, wie zum Beispiel
- 10 *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin, *N,N'*-Di-2-naphthyl-*p*-phenylendiamin, *N,N'*-Di-*p*-tolyl-*p*-phenylendiamin, *N*-1,3-Dimethylbutyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylendiamin und *N*-1,4-Dimethylpentyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylendiamin; Amine, wie zum Beispiel Thiodiphenylamin und Phenothiazin;
- 15 Kupferdialkyldithiocarbamate, wie zum Beispiel Kupferdimethyldithiocarbamate, Kupferdiethyldithiocarbamate und Kupferdibutyldithiocarbamate;
- Nitrosoverbindungen, wie zum Beispiel Nitrosodiphenylamin, Isoamylnitrit, *N*-Nitrosocyclohexylhydroxylamin, *N*-Nitroso-
- 20 *N*-phenyl-*N*-hydroxylamin und deren Salze; und *N*-Oxylverbindungen, wie zum Beispiel 2,2,4,4-Tetramethylazetidin-1-oxyl, 2,2-Dimethyl-4,4-dipropylazetidin-1-oxyl, 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin-1-oxyl, 2,2,5,5-Tetramethyl-3-oxopyrrolidin-1-oxyl, 2,2,6,6-
- 25 Tetramethylpiperidin-1-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 6-Aza-7,7-dimethyl-spiro[4,5]decan-6-oxyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-acetoxypiperidin-1-oxyl und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-benzoyloxypiperidin-1-oxyl; Methylenblau, Nigrosin Base BA,
- 30 1,4-Benzochinon, sterisch gehinderte Phenole, beispielsweise 2,4-dimethyl-6-tert-butylphenol und/oder Tocopherol-Verbindungen, vorzugsweise α -Tocopherol.

Die Polymerisationsinhibitoren können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden und sind im Allgemeinen kommerziell erhältlich. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf das Römpp-Lexikon Chemie; Herausgeber: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10. Auflage (1996); Stichwort "Antioxidantien" und die an dieser Stelle zitierten Literaturstellen verwiesen.

Überraschende Vorteile können insbesondere durch

Reaktionsmischungen erzielt werden, die vorzugsweise 1 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 1000 ppm und ganz besonders bevorzugt 10 bis 100 ppm Polymerisationsinhibitor enthalten.

Die Reaktionstemperatur bei der Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten der (Meth)acrylsäure liegt bevorzugt im Bereich von 50°C bis 100°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 80 °C. Der absolute Druck im Reaktorgefäß dieser Reaktion kann bevorzugt im Bereich von 0 bis 6 bar, insbesondere im Bereich von 1 bis 5 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 3 bar liegen.

Zur Umsetzung werden vorzugsweise Katalysatoren eingesetzt. Bevorzugte Katalysatoren sind unter anderem in

EP-A-1 231 204, eingereicht am 31.01.2002 beim Europäischen Patentamt mit der Anmeldenummer EP 02002363.6 dargelegt, wobei die Offenbarung dieses Dokuments, insbesondere die darin beschriebenen Katalysatoren und Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten in die vorliegende Anmeldung zu Zwecken der Offenbarung eingefügt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform können Alkohole als Edukte zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten eingesetzt werden. Zu den bevorzugten Alkoholen zählen unter anderem Methanol, Ethanol und Propanol, wobei auch Etherderivate dieser Alkohole eingesetzt werden können, wie zum Beispiel Methyltriglykol (MTG).

Die Reaktionstemperatur bei der Herstellung von Alkylenoxid-Ethern liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 200°C, besonders bevorzugt im Bereich von 120°C bis 150 °C. Der absolute Druck im Reaktorgefäß dieser Reaktion kann bevorzugt im Bereich von 0 bis 6 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 3 bar liegen.

Vorzugsweise kann die Reaktion von Alkoholen mit Alkylenoxiden unter Katalyse erfolgen. Zu den bevorzugten Katalysatoren zählen unter anderem starke Basen, wie zum Beispiel Alkoholate, Oxide und Hydroxide von Alkalimetallen. Zu diesen gehören beispielsweise NaOH, KOH, NaOCH₃, und NaOC₂H₅.

Je nach Art des herzustellenden Ether-Derivate der Alkylenoxide kann das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu Alkohol in einem weiten Bereich liegen. Bei einer Herstellung von Produkten mit einer Alkylenglykol-Gruppe im Molekül können überraschende Vorteile dadurch erzielt werden, dass das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu Alkohol im Bereich von 1:1 bis 1000:1, besonders bevorzugt im Bereich von 5:1 bis 100:1 liegt. Diese Werte beziehen sich auf die Gesamtmenge an zugesetzten Edukten, da das Alkylenoxid vorzugsweise über die Eduktzuleitung in die Reaktionsmischung eingeleitet wird, die in Gaszuführung der Injektor-Mischdüse vorgesehen ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform einer Anlage zur Durchführung des zuvor dargelegten Verfahrens ist in Figur 1 dargelegt.

5

Figur 1 zeigt eine Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden 1, die ein Reaktorgefäß 2, eine Eduktzuleitung 3, eine Umwälzleitung 4 mit einer Pumpe 5 und eine Injektor-

10 Mischdüse 6 umfasst, wobei die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse 6 mit dem Gasraum des Reaktorbehälters über eine Gasleitung 7 verbunden ist. Erfindungswesentlich ist, dass die Gasleitung 7 mit mindestens einer Eduktzuleitung 3 in Verbindung steht.

15 Das Reaktorgefäß 2 ist vorzugsweise als Druckreaktor ausgestaltet und kann eine Temperierung, beispielsweise eine Mantelkühlung 8 aufweisen. Weiterhin können überraschende Vorteile mit einem Rührer 9 erzielt werden, welcher im Reaktorgefäß vorgesehen ist.

20

Die Reaktionsmischung wird in einem Kreislauf über eine Umwälzleitung 4 geführt, so dass dieselbe aus dem Reaktorgefäß 2 über eine Pumpe 5 zur Injektor-Mischdüse 6 gepumpt wird. Zur Ableitung von Wärme kann die

25 Umwälzleitung 4 mit einem Wärmetauscher 10 ausgestattet sein. Durch das Einleiten von Flüssigkeit in die entsprechende Zuleitung der Injektor-Mischdüse 6 kann ein Unterdruck in der Gaszuführung der Injektor-Mischdüse 6 erzeugt werden, so dass Gas aus dem Gasraum des

30 Reaktorgefäßes 2 über die Gasleitung 7 abgezogen wird. Zur Steuerung des Gasstromes bzw. des Unterdruckes in der Gasleitung 7 kann ein Drosselventil 11 in derselben vorgesehen sein.

- In die Gasleitung 6 führt eine Eduktzuleitung 3, die vorzugsweise zur Einleitung einer Flüssigkeit in die Gasleitung 7 geeignet ist. Vorzugsweise kann daher die
- 5 Eduktzuleitung 3 mit einem Druckhalteventil 12 ausgestattet sein. Weiterhin kann zur Dosierung des Edukts, welches vorzugsweise in flüssiger Phase vorliegt in der Eduktzuleitung 3 eine Pumpe 13 vorgesehen sein. Die Eduktzuleitung 3 verbindet bevorzugt einen
- 10 Eduktvorratsbehälter 14 mit der Gasleitung 7. Zwischen der Verbindungsstelle der Eduktzuleitung 3 mit der Gasleitung 7 und der Injektor-Mischdüse 6 befindet sich eine Mischstrecke 15.
- 15 Figur 2 zeigt eine bevorzugte Ausgestaltung einer Injektor-Mischdüse 6 im Detail. Diese bevorzugte Injektor-Mischdüse 6 ist mit der Umwälzleitung 4 verbunden, so dass ein Umwälzstrom gebildet werden kann. Durch die Zuführung einer Flüssigkeit unter Druck in diese Zuleitung 4 und der
- 20 Ableitung desselben über den Düsenaustritt 61 wird im Düsenkörper 62 ein Unterdruck erzeugt, der zum Ansaugen eines Gasstromes über die Gaszuleitung 7 genutzt werden kann. In die Gaszuleitung 7 führt eine Eduktzuleitung 3, die mit einem Druckhalteventil 12 ausgestattet ist. Der
- 25 Einspeisepunkt der Eduktzuleitung 3 mit dem Druckhalteventil 12 wird vorzugsweise so gewählt, dass eine Mischstrecke 15 zwischen Einspeisepunkt 63 und Düseneintritt 64 erhalten wird.
- 30 Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Beispiel 1

In einer Anlage gemäß Figur 1 wurde Methacrylsäure mit Ethylenoxid umgesetzt. Hierzu wurden 5300 kg (61,6 kmol) Methacrylsäure in das Reaktorgefäß gegeben und mit 12 kg (52,4 mol) Chromacetat und 2,5 kg (20,1 mol) HQME versetzt und auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt. Anschließend wurde die Mischung über eine Pumpe in die Injektor-Mischdüse geleitet, wobei ein Umwälzvolumenstrom von ca. 70 m³/h eingestellt wurde. Nachfolgend wurden 2720 kg (61,7 kmol) Ethylenoxid über die Eduktzuleitung in die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse gegeben. Die Dosiermenge wurde so gewählt, dass eine Reaktionstemperatur von 70 °C nicht überschritten wurde und betrug ca. 900 kg/h (20,4 kmol/h).

Nach der Zugabe der vorgesehenen Menge wurde die Reaktionsmischung weitere 5 Stunden bei einer Temperatur von 70 °C im Kreislauf geführt.

20

Die Gesamtreaktionsdauer der Reaktion betrug 8 Stunden. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde analysiert, wobei der Anteil an 2-Hydroxyethylmethacrylat ca. 95,4 % betrug, bestimmt mit GC-FID (Gaschromatographie kombiniert mit einem Flammenionisationsdetektor). Der größte Anteil an Nebenprodukt wurde durch Diethylenglykolmethacrylat mit einem Anteil von ca. 3,60 % gebildet. Ein besonders kritisches Nebenprodukt ist Ethylenglykoldimethacrylat mit einem Anteil von ca. 0,11 %.

30

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei 2740 kg (62,2 kmol) Ethylenoxid direkt in das Reaktorgefäß
5 gegeben wurden.

Die Dosiermenge wurde so gewählt, dass eine Reaktionstemperatur von 70 °C nicht überschritten wurde und betrug ca. 800 kg/h (20,4 kmol/h). Die Gesamtreaktionsdauer
10 der Reaktion betrug 8,5 Stunden.

Die erhaltene Reaktionsmischung wurde analysiert, wobei der Anteil an 2-Hydroxyethylmethacrylat ca. 95,1 % betrug, bestimmt mit GC-FID (Gaschromatographie kombiniert mit
15 einem Flammenionisationsdetektor). Der größte Anteil an Nebenprodukt wurde durch Diethylenglykolmethacrylat mit einem Anteil von ca. 3,83 % gebildet. Ein besonders kritisches Nebenprodukt ist Ethylenglykoldimethacrylat mit einem Anteil von ca. 0,14 %.

20

Die dargelegten Versuche zeigen, dass durch die erfindungsgemäße Anlage der Verbrauch an Alkylenoxid gesenkt, die Bildung von kritischen Nebenprodukten, insbesondere von Dimethacrylaten minimiert und die
25 Reaktionsdauer verringert werden kann.

Beispiel 2

In einer Anlage gemäß Figur 1 wurde
30 Hydroxypropylmethacrylat mit Propylenoxid umgesetzt. Hierzu wurden 577 kg (4 kmol) Hydroxypropylmethacrylat in das Reaktorgefäß gegeben und mit 13,4 kg Bortrifluorid-Essigsäurekomplex und 750 g (6,04 mol) HQME versetzt und

auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt. Anschließend wurde die Mischung über eine Pumpe in die Injektor-Mischdüse geleitet, wobei ein Umwälzvolumenstrom von ca. 10 m³/h eingestellt wurde. Nachfolgend wurden 976 kg (16,8 kmol)

5 Propylenoxid über die Eduktzuleitung in die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse gegeben. Die Dosiermenge wurde so gewählt, dass ein Reaktionsüberdruck von 3,5 bar nicht überschritten wurde und betrug ca. 120 kg/h (2,07 kmol/h).

10 Nach der Zugabe der vorgesehenen Menge wurde die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden bei einer Temperatur von 50 °C im Kreislauf geführt.

Die Gesamtreaktionsdauer der Reaktion betrug 10 Stunden.

15 Die Neutralisation der Reaktionsmischung erfolgt anschließend bei 70 °C unter Zugabe von 45,5 kg Natriumcarbonat-Dekahydrat. Nach der Neutralisationszeit von 4 Stunden wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und filtriert. Es werden ca. 1500 kg an

20 Polypropylenglykolmonomethacrylat erhalten, welches eine OH-Zahl von 133 mg KOH/g besitzt, was einem Propoxylierungsgrad von 5,3 entspricht.

Beispiel 3

25

In einer Anlage gemäß Figur 1 wurde Methyltriglykol mit Ethylenoxid umgesetzt. Hierzu wurden 1300 kg (7,92 kmol) Methyltriglykol in das Reaktorgefäß gegeben und mit 40 kg (0,74 kmol) NaOCH₃ versetzt und auf eine Temperatur von 125

30 °C erwärmt. Anschließend wurde die Mischung über eine Pumpe in die Injektor-Mischdüse geleitet, wobei ein Umwälzvolumenstrom von ca. 70 m³/h eingestellt wurde. Nachfolgend wurden 7630 kg (173,21 kmol) Ethylenoxid über

die Eduktzuleitung in die Gaszuführung der Injektor-Mischdüse gegeben. Die Dosiermenge wurde so gewählt, dass ein Reaktionsüberdruck von 0,61 bar nicht überschritten wurde und betrug ca. 950 kg/h (21,57 kmol/h).

5

Nach der Zugabe der vorgesehenen Menge wurde die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden bei einer Temperatur von 125 °C im Kreislauf geführt.

- 10 Die Gesamtreaktionsdauer der Reaktion betrug 10 Stunden. Es werden ca. 6300 kg an Methoxypolyethylenglykolverbindung erhalten, welches eine OH-Zahl von 55 mg KOH/g besitzt, was einem Molgewicht von 1018 g/mol entspricht.

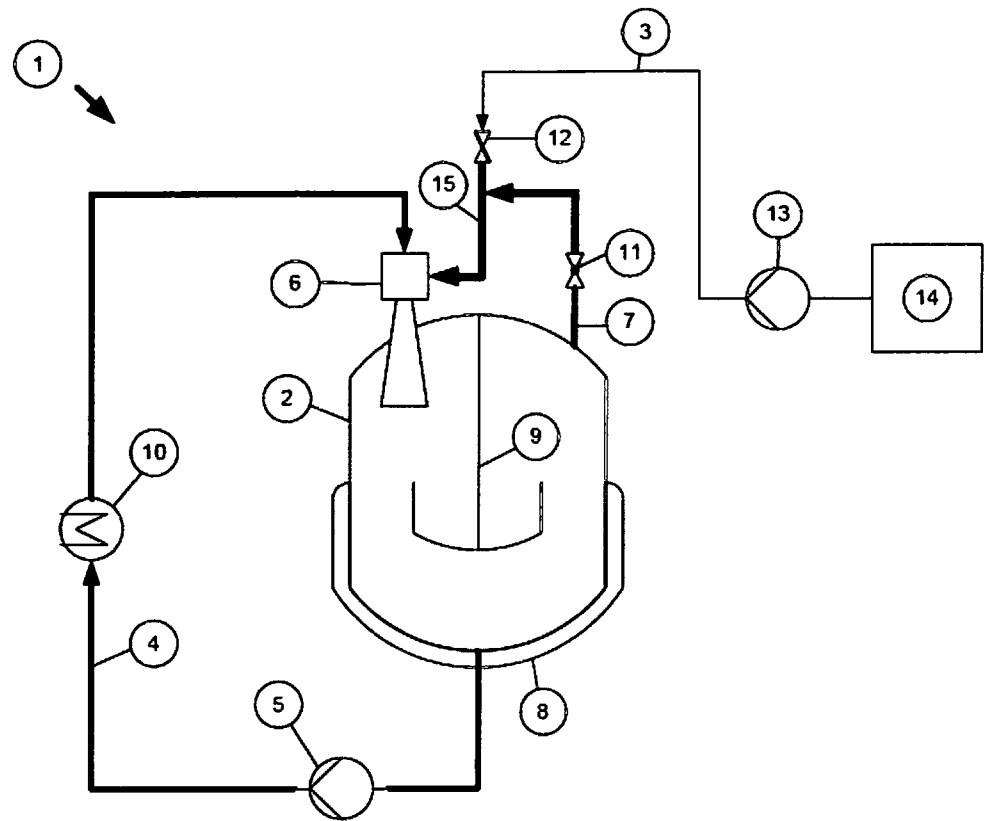
Patentansprüche

1. Anlage zur Umsetzung von Alkylenoxiden 1, umfassend
mindestens ein Reaktorgefäß 2, mindestens eine
5 Eduktzuleitung 3, mindestens eine Umwälzleitung 4 mit
einer Pumpe 5 und eine Injektor-Mischdüse 6, dadurch
gekennzeichnet, dass die Gaszuführung der Injektor-
Mischdüse 6 mit dem Gasraum des Reaktorgefäßes 2 über
eine Gasleitung 7 verbunden ist, die mit mindestens
10 einer Eduktzuleitung 3 verbunden ist.
2. Anlage gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
in der Umwälzleitung 4 mindestens ein Wärmeaustauscher
15 vorgesehen ist.
3. Anlage gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, dass ein Druckhalteventil 12 in der
Eduktzuleitung 3 vorgesehen ist.
- 20 4. Anlage gemäß mindestens einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im
Reaktorgefäß 2 ein Rührer vorgesehen ist.
5. Anlage gemäß mindestens einem der vorhergehenden
25 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Injektor-
Mischdüse ein Saugverhältnis im Bereich von 0,5 bis 20
erzielt.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxid-Derivaten,
dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchführung des
Verfahrens eine Anlage gemäß mindestens einem der
Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt wird.

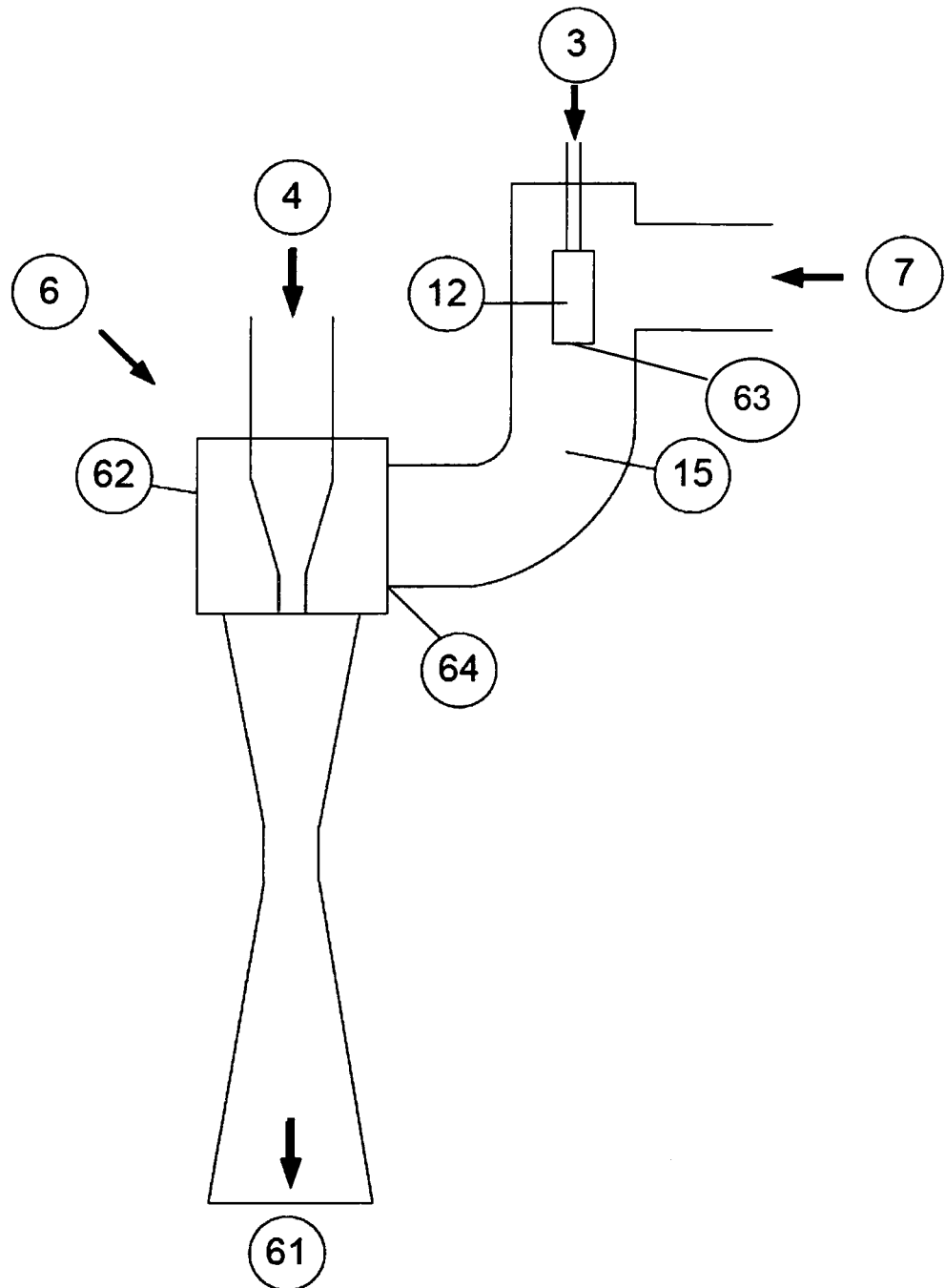
- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkylenoxid in flüssiger Phase in der Eduktzuleitung der Reaktionsmischung zugeführt wird, die in der Gasleitung zur Injektor-Mischdüse vorgesehen ist.
- 10 8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mit einem Dosierverhältnis im Bereich von 5 bis 500 durchgeführt wird.
- 15 9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck, bei dem die Reaktion stattfindet, im Bereich von 1 bis 5 bar liegt.
- 20 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als Edukt eingesetzt wird.
- 25 11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass (Meth)acrylsäure und/oder mindestens ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat als Edukt eingesetzt wird.
- 30 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu (Meth)acrylsäure im Bereich von 1,1:1 bis 1:1 liegt.
13. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat im Bereich von 2:1 bis 100:1 liegt.

14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkohol als Edukt eingesetzt wird.
- 5
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu Alkohol im Bereich von 5:1 bis 100:1 liegt.

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J19/26 C07C41/03 C07C67/26 C08G65/08
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C07C C08G

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 419 419 A1 (BUSS AG [CH]) 27 March 1991 (1991-03-27) abstract; claim 1; figure 1 column 4, line 9 - line 25 column 6, line 1 - line 2 column 5, line 4 - line 9 -----	6-15
Y	WO 01/12315 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; FIES MATTHIAS [DE]; STALBERG THEO [DE];) 22 February 2001 (2001-02-22) page 5; claim 1; figure 1 -----	6-15
X	DE 196 40 554 A1 (BASF AG [DE]) 2 April 1998 (1998-04-02)	1-5
Y	page 3; figure 1 -----	6-15



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.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2012

Date of mailing of the international search report

07/05/2012

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

Skulj, Primoz

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/051722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0419419	A1	27-03-1991	CA 2025861 A1 23-03-1991
		DE 59003591 D1 05-01-1994	
		EP 0419419 A1 27-03-1991	
		ES 2046765 T3 01-02-1994	
		JP 2735373 B2 02-04-1998	
		JP 3148234 A 25-06-1991	
		US 5159092 A 27-10-1992	
WO 0112315	A1	22-02-2001	DE 19937911 A1 15-02-2001
		EP 1204472 A1 15-05-2002	
		ES 2191637 T3 16-09-2003	
		US 6903231 B1 07-06-2005	
		WO 0112315 A1 22-02-2001	
DE 19640554	A1	02-04-1998	AT 202566 T 15-07-2001
		CN 1232460 A 20-10-1999	
		DE 19640554 A1 02-04-1998	
		EP 0929541 A1 21-07-1999	
		ES 2158511 T3 01-09-2001	
		JP 2001501215 A 30-01-2001	
		KR 200000048786 A 25-07-2000	
		US 6147227 A 14-11-2000	
		WO 9814441 A1 09-04-1998	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J19/26 C07C41/03 C07C67/26 C08G65/08
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J C07C C08G

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 419 419 A1 (BUSS AG [CH]) 27. März 1991 (1991-03-27) Zusammenfassung; Anspruch 1; Abbildung 1 Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 25 Spalte 6, Zeile 1 - Zeile 2 Spalte 5, Zeile 4 - Zeile 9 -----	6-15
Y	WO 01/12315 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; FIES MATTHIAS [DE]; STALBERG THEO [DE];) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Seite 5; Anspruch 1; Abbildung 1 -----	6-15
X	DE 196 40 554 A1 (BASF AG [DE]) 2. April 1998 (1998-04-02)	1-5
Y	Seite 3; Abbildung 1 -----	6-15



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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2012

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

Skulj, Primoz

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051722

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0419419	A1	27-03-1991	CA 2025861 A1 23-03-1991
		DE 59003591 D1 05-01-1994	
		EP 0419419 A1 27-03-1991	
		ES 2046765 T3 01-02-1994	
		JP 2735373 B2 02-04-1998	
		JP 3148234 A 25-06-1991	
		US 5159092 A 27-10-1992	
WO 0112315	A1	22-02-2001	DE 19937911 A1 15-02-2001
		EP 1204472 A1 15-05-2002	
		ES 2191637 T3 16-09-2003	
		US 6903231 B1 07-06-2005	
		WO 0112315 A1 22-02-2001	
DE 19640554	A1	02-04-1998	AT 202566 T 15-07-2001
		CN 1232460 A 20-10-1999	
		DE 19640554 A1 02-04-1998	
		EP 0929541 A1 21-07-1999	
		ES 2158511 T3 01-09-2001	
		JP 2001501215 A 30-01-2001	
		KR 20000048786 A 25-07-2000	
		US 6147227 A 14-11-2000	
		WO 9814441 A1 09-04-1998	