

(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
29. November 2007 (29.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/135154 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 65/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054960

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Mai 2007 (22.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06114369.9 23. Mai 2006 (23.05.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LÖFFLER, Achim**
[DE/DE]; Am Nonnengarten 2, 67346 Speyer (DE).
LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstrasse Süd 58, 67098
Bad Dürkheim (DE). **BÖHLING, Ralf** [DE/DE];
Theodor-Heuss-Str. 8, 64653 Lorsch (DE). **OS-**
TROWSKI, Thomas [DE/DE]; Sentastr. 6, 68199
Mannheim (DE). **STÖSSER, Michael** [DE/DE]; Ulmen-
weg 9, 67141 Neuhofen (DE). **VOSS, Hartwig** [DE/DE];
Weinbietring 19, 67227 Frankenthal (DE). **SCHIMPF,**
Axel [DE/DE]; Pfarrgasse 12-14, 69121 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHNS, Patentanwälte,
Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, 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
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYETHER POLYOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN

(57) Abstract: The invention proposes a method for producing polyether polyols by converting the following reactants: a) one or several alkylene oxides and, optionally, carbon dioxide, as well as b) one or several H-functional starting materials in the presence of a catalyst, having several micro-structured layers, A and B, arranged parallel to one other in a reaction unit such that each layer displays a multiplicity of channels arranged parallel to one another, which form a continuous flow path from one side of the plate to the opposite side of said plate, characterized by the fact that, a distribution device is proposed at the end of layer A for the channels of said layer to supply the reactants as well as the catalyst, and a collection device is proposed at the other end of said layer for the reaction mixture.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Umsetzung der folgenden Edukte: a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen, in Gegenwart eines Katalysators, in einer Reaktionseinheit mit mehreren parallel zueinander angeordneten Lagen A, B, die mikrostrukturiert sind, dergestalt, dass jede Lage eine Vielzahl von parallel zueinander angeordneten Kanälen aufweist, die von einer Seite der Platte bis zur gegenüberliegenden Seite derselben einen durchgehenden Strömungsweg ausbilden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass für die Kanäle der Lagen A an einem Ende derselben eine Verteileinrichtung für die Zuführung der Edukte und des Katalysators und am anderen Ende derselben eine Sammeleinrichtung für das Reaktionsgemisch vorgesehen ist.

WO 2007/135154 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen in einer Reaktionseinheit mit mehreren parallel zueinander angeordneten Lagen, die mikrostrukturiert sind.

Polyetherpolyole sind insbesondere Rohstoffe für die Herstellung von Polyurethanen.

10

Die EP-A 1 586 372 beschreibt einen mikrostrukturierten Reaktor und dessen Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ringöffnende Anlagerung von kurzketigen Alkylenoxiden in Gegenwart eines festen Katalysators, wobei die chemische Prozessführung in Räumen stattfindet, die von zwei oder mehreren im Wesentlichen planparallelen Platten oder Schichten gebildet werden und wobei die Eduktvermischung einphasig flüssig in jedem Reaktionskanal einzeln erfolgt, eine Wärmetauschervorrichtung vorgesehen ist und der Reaktor bei Drücken bis zu 800 bar und Temperaturen im Bereich von 30 bis 400°C ausgelegt ist. Dadurch kann das Potential möglichst hoher Reaktionsgeschwindigkeiten durch hohe Alkylenoxid drücke optimal ausgenutzt und Polyetheralkohole einheitlicher Qualität und mit niedrigem Gehalt an Nebenprodukten hergestellt werden.

20

Mikrostrukturierte Apparate sind jedoch sehr diffizile Gebilde, bereits bei der Fertigung sind die Toleranzen so, dass speziell für Reaktionssysteme mit merklich ansteigender Viskosität über die Reaktionsdauer, wie dies der Fall bei der vorliegenden Herstellung von Polyetherpolyolen ist, führt der Druckverlust der einzelnen Kapillaren untereinander zu einer Maldistribution der Massenströme. Diese Problematik ist bei C. Amador et al. in Chem. Eng. J. 101(2004)1-3, Seiten 379-390 ausführlich dargestellt. Die Vermeidung von Maldistributionen bei Parallelschaltung von Rohrapparaten wurde bereits in den 80er Jahren versucht. Es wurden Ansätze entwickelt, welche auch bei viskositätsaufbauenden Systemen eine Gleichverteilung fördern. So wie bei der Zuführung zum mikrostrukturierten Reaktor die Druckverluste der einzelnen Kapillaren zu beachten sind, muss dieser Effekt auch bei der Nachdosierung berücksichtigt werden.

25

30

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

Es war dem gegenüber Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen in einem mikrostrukturierten Reaktor zur Verfügung zu stellen, das gegenüber bekannten Verfahren verbessert ist, wobei insbesondere eine Maldistribution der Massenströme verhindert oder reduziert wird.

40

Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Umsetzung der folgenden Edukte:

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

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

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

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

30 in Gegenwart eines Katalysators.

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

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

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

5

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

15

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

20

25

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

30

35

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

40



wobei

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

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

10 bedeuten und M¹ und M² gleich oder verschieden sind,

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

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

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

bedeuten, sowie

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung ge-
währleistet ist, und
25

e die Koordinationszahl des Liganden oder 0 bedeutet,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeutet, sowie
30

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

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

40

Die Multimetallcyanidverbindungen haben vorzugsweise einen kristallinen Aufbau. Ihre Partikelgröße liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0,1 und 100 µm. Ein besonderer Vorteil der kristallinen DMC-Katalysatoren, insbesondere von solchen, die unter Verwendung von Cyanometallatsäuren hergestellt wurden, besteht in ihrer höheren katalytischen Aktivität. Dadurch kann die Herstellung der Polyetheralkohole mit einer geringeren Menge an Katalysator durchgeführt werden. Die in diesem Fall eingesetzte Menge entspricht zumeist der Menge an Multimetallcyanidverbindungen im fertigen Polyetheralkohol. Auf die aufwendige Abtrennung der Multimetallcyanidverbindungen aus dem Polyetheralkohol nach der Herstellung kann somit verzichtet werden. Es ist jedoch auch möglich, eine größere Menge an Multimetallcyanidverbindungen einzusetzen und nach der Synthese des Polyetheralkohols die Menge der Multimetallcyanidverbindung im Polyol so weit abzureichern, dass der Polyetheralkohol die für die Eiterverarbeitung gewünschte Menge an Multimetallcyanidverbindungen enthält.

Die Multimetallcyanidverbindungen werden vorzugsweise in Form von Suspensionen eingesetzt, wobei die Multimetallcyanidverbindungen in organischen Verbindungen, vorzugsweise Alkoholen, suspendiert werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren bietet es sich an, den Katalysator entweder in einem Zwischenprodukt oder im Endprodukt der Synthese zu dispergieren. Die Katalysatorsuspension sollte Konzentrationen zwischen 0,5 und 10 % aufweisen.

Die DMC-Katalysatoren sind hochaktiv. Bisher werden DMC-Katalysatoren vor allem in semi-batch Reaktoren oder kontinuierlichen rückvermischten Reaktoren (in der Regel Rührkesselreaktoren) eingesetzt. Mit diesem Reaktorkonzept wird der möglichen hohen Reaktionsgeschwindigkeit der DMC-Katalysatoren allerdings keine Rechnung getragen, vielmehr findet häufig eine Limitierung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten aufgrund der begrenzten Wärmeabfuhrleistung dieser Reaktortypen statt, wobei sowohl Reaktoren mit innenliegenden Kühlschlangen als auch solche mit externen Wärmetauschern limitiert sind. Die Folge ist, dass die Reaktion bei hohen Alkylenoxid- dosiergeschwindigkeiten nicht mehr bei konstanter Temperatur gefahren werden kann, was gerade bei der Herstellung von Polyetherolen für Polyurethananwendungen kritisch sein kann, da zum einen störende Geruchsstoffe aufgrund von thermischen Zersetzungsreaktionen auftreten können, zum anderen aufgrund der partiell beschädigten Alkylenoxidketten eine Verschlechterung der Schaumeigenschaften auftreten kann.

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

40

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

- 5 Sofern die Umsetzung in Gegenwart von Multimetallcyanidkomplex-Katalysatoren durchgeführt wird, ist es vorteilhaft, zusammen mit oder anstelle der genannten Alkohole als H-funktionelle Startsubstanzen, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, insbesondere mit Propylenoxid, einzusetzen, vorzugsweise Umsetzungsprodukte mit einer Molmasse bis zu 500 g/mol. Hierbei kann die Anlagerung der Alkylenoxide zur
10 Herstellung der Umsetzungsprodukte mit beliebigen Katalysatoren erfolgen, beispielsweise mit basischen oder lewissauren Katalysatoren.

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

- 20 Die Edukte werde bevorzugt in einem Verhältnis von 1-300 Äquivalente Edukte a) (ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid), zu Edukten b) (ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen) eingesetzt.

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

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

- Hierfür eignen sich beispielsweise laminare Diffusionsmischer, Multilaminationsmischer, Mikromischer mit strukturierten Wänden oder Split-Recombine-Mischer.
35

- Bei den laminaren Diffusionsmischem erfolgt die Vermischung von Teilströmen des Fluids, das an einer Mikrostruktur in eine Vielzahl mikroskopisch kleiner Strömungslamellen mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 2.000 μm , oder auch 20 bis 1.000 μm oder auch 40 bis 500 μm aufgefächert wurde, ausschließlich durch molekulare Diffusion senkrecht zur Hauptströmungsrichtung. Eine überschlagsmäßige Auslegung des
40 Mischers kann über die Fourier-Zahl $Fo = \tau/\tau_D$ erfolgen. Liegt die Verweilzeit τ mindes-

tens in der Größenordnung der Diffusionszeit τ_D für die transversale Vermischung, d. h. besitzt die Fourier-Zahl mindestens den Wert 1, erzielt man am Ausgang des Mischers nahezu vollständige molekulare Vermischung.

5 Laminare Diffusionsmischer können als einfache T- oder Y-Mischer oder als so ge-
nannte Multilaminationsmischer ausgeführt sein. Beim T- oder Y-Mischer werden die
beiden zu mischenden Teilströme durch eine T- oder Y-förmige Anordnung einem Ein-
zelkanal zugeführt. Maßgebend für den transversalen Diffusionsweg S_{Diff} ist hierbei die
Kanalweite δ_K . Für typische Kanalweiten zwischen 100 μm und 1 mm ergeben sich für
10 Gase sehr kleine Mischzeiten von weniger als 100 ms, wohingegen diese bei Flüssig-
keiten im Minutenbereich liegen. Im Fall des Mischens von Flüssigkeiten, wie im Falle
des vorliegenden Verfahrens, ist es vorteilhaft, den Mischvorgang zusätzlich, bei-
spielsweise durch strömungsinduzierte Quervermischung, zu unterstützen.

15 Bei Multilaminationsmischem werden die zu vermischenden Teilströme in einem Ver-
teiler in eine Vielzahl von Stromfäden geometrisch vereinzelt und am Austritt des Ver-
teilers dann alternierend in Lamellen der Mischstrecke zugeführt. Bei Flüssigkeiten
erreicht man mit den klassischen Multilaminationsmischem Mischzeiten im Sekunden-
bereich. Da dies für manche Anwendungen (z. B. bei schnellen Reaktionen) nicht aus-
reichend ist, wurde das Grundprinzip dahingehende weiterentwickelt, dass die Strö-
mungslamellen nochmals zusätzlich geometrisch oder hydrodynamisch fokussiert wer-
den. Bei der geometrischen Fokussierung geschieht dies durch eine Verengung in der
Mischstrecke und bei der hydrodynamischen Fokussierung durch zwei Seitenströme,
die den Hauptstrom senkrecht anströmen und so die Strömungslamellen weiter komp-
20 rimieren. Durch die beschriebene Fokussierung lassen sich laterale Abmessungen der
Strömungslamellen von wenigen Mikrometern realisieren, so dass selbst Flüssigkeiten
25 innerhalb von einigen 10 ms gemischt werden können.

Bei Mikromischem mit strukturierten Wänden sind sekundäre Strukturen auf den Ka-
30 nalwänden angeordnet, beispielsweise Riefen oder Stege, in einem bestimmten Winkel
zur Hauptströmrichtung, bevorzugt von 45° oder 90° .

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

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

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

5 Die vorvermischten Edukte werden einer Reaktionseinheit zugeführt, die mehrere parallele, alternierend übereinander angeordnete und mikrostrukturierte Lagen von Reaktionskanälen und Temperierkanälen enthält, dergestalt, dass jede Lage eine Vielzahl von parallel zueinander angeordneten Kanälen aufweist, die von einer Seite der Lage bis zur gegenüberliegenden Seite derselben einen durchgehenden Strömungsweg ausbilden.

10

Hierbei wird als Lage eine weitgehend zweidimensionale, flächige Baueinheit verstanden, das heißt eine Baueinheit, deren Dicke im Verhältnis zu ihrer Fläche vernachlässigbar gering ist. Bevorzugt handelt es sich hierbei um eine im Wesentlichen ebene Platte.

15

Die Lagen, insbesondere Platten, sind mikrostrukturiert, indem sie Kanäle aufweisen, die von Reaktionsgemisch (so genannte Reaktionskanäle) bzw. Wärmeträger (so genannte Temperierkanäle) durchströmt sind. Unter dem Begriff mikrostrukturiert wird, wie üblich verstanden, dass der mittlere hydraulische Durchmesser der Kanäle ≤ 1 mm

20

Nach Vorvermischen eines Teils oder aller Edukte wird das hierbei erhaltene Gemisch und gegebenenfalls zusätzliche, hiermit nicht vermischte Edukte, den Kanälen in den Lagen A auf einer Seite derselben zugeführt und auf der anderen Seite derselben das Reaktionsgemisch abgezogen.

25

Alternierend zu den vom Reaktionsgemisch durchströmten Lagen A sind Lagen B angeordnet, denen auf einer Seite derselben ein Wärmeträger zugeführt und auf der anderen Seite derselben abgezogen wird. Hierbei ist es möglich, dass die alternierende Anordnung der Lagen A, B dergestalt ausgebildet ist, dass auf jede Lage A jeweils eine Eben B folgt, oder dass auf jeweils zwei aufeinander folgende Lagen A eine Lage B folgt oder dass auf jeweils zwei aufeinander folgende Lagen B jeweils eine Lage A folgt.

30

35 Erfindungsgemäß ist für die Kanäle der Lagen A an einem Ende derselben eine Verteilereinrichtung für die Zuführung der Edukte und des Katalysators und am anderen Ende derselben eine Sammeleinrichtung für das Reaktionsgemisch vorgesehen.

35

40 In einer Ausführungsform ist die Verteil- und Sammeleinrichtung jeweils als eine außerhalb oder innerhalb des Stapels der Lagen A, B angeordnete Kammer ausgebildet.

40

Hierbei können die Wände der Kammer gerade oder beispielsweise halbkreisförmig gebogen sein. Wesentlich ist, dass die geometrische Form der Kammer geeignet ist, Strömung und Druckverlust so zu gestalten, dass eine gleichmäßige Durchströmung der Kanäle erreicht wird.

5

In einer Ausführungsform sind die Verteil- und Sammeleinrichtungen jeweils innerhalb des Stapels der Lagen A, B angeordnet, indem die parallel zueinander angeordneten Kanäle jeder Lage A im Bereich jeder der beiden Enden derselben jeweils einen, die parallel zueinander angeordneten Kanäle verbindenden Querkanal aufweisen und alle
10 Querkanäle innerhalb des Stapels der Lagen A, B durch einen im wesentlichen senkrecht zur Ebene der Lagen A, B angeordneten Sammelkanal verbunden sind. Es gilt für diese Kanäle der gleiche Grundsatz der Gleichverteilung, wie im vorigen Absatz dargelegt.

15 In einer Ausführungsform ist auch für die Lagen B, deren Kanäle vom Wärmeträger durchströmt werden, jeweils eine Verteil- und Sammeleinrichtung entsprechend der Verteil- und Sammeleinrichtung für die Lagen A vorgesehen.

Das Verfahren wird bevorzugt in der Weise betrieben, dass der Druck in den Kanälen
20 der Lagen A im Bereich von 10 bis 200 bar absolut, die Temperatur im Bereich von 60 bis 200 °C und die Verweilzeit des Reaktionsgemisches zwischen 1 und 600 Sekunden beträgt. In einer Verfahrensvariante wird bei einem Druck kleiner als 60 bar gearbeitet.

Es ist vorteilhaft, das Verfahren in der Weise durchzuführen, dass entlang der Kanäle
25 jeder Lage A ein Temperaturprofil durchlaufen wird, in dem pro Lage zwei oder mehrere Heiz- oder Kühlzonen mit jeweils mindestens einer Verteil- und Sammeleinrichtung pro Heiz- oder Kühlzone der Lagen B zur entsprechenden Temperierung des Reaktionsgemisches in den Kanälen der Lagen A vorgesehen sind.

30 Wird die Reaktion mit DMC-Katalysatoren durchgeführt, ist es in einer Ausführungsform vorteilhaft, das Reaktionsgemisch aus der Sammeleinrichtung der Lagen A in einen vor dem Reaktor angeordneten Mischer zu recyclieren. Bevorzugt wird ein Anteil von 0,01 bis 75 Gew. % des Reaktionsgemisches in einen der Reaktionseinheit vorgeschalteten Mischer recycliert. Dadurch kann eine deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden und eine Reduzierung der Verweilzeit, so dass häufig
35 eine höhere Produktivität erreicht werden kann.

Setzt man von Beginn an Startsubstanzen ein, die bereits in einer vorangegangenen
40 Reaktion mit Propylenoxid umgesetzt worden waren und Molgewichte unter 1.000 Dalton haben, läuft die Reaktion sehr schnell und stetig und ist nicht oder nur wenig abhängig von der Reihenfolge der Eduktzugabe oder der Rückführung von Produkten.

Das Verfahren wird vorteilhaft kontinuierlich durchgeführt.

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

5

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

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

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

In einer Verfahrensvariante wird als Katalysator ein Multimetallcyanidkomplex-
Katalysator eingesetzt. In diesem Fall wird der Reaktionsaustrag der einzigen oder der
30 letzten der mehreren Reaktionseinheiten einer Membrantrenneinheit zugeführt und in
einen katalysatorreichen Strom (Retentat) und in einen katalysatorfreien Strom (Per-
meat oder Filtrat) aufgetrennt. Durch den Membranprozess ist insbesondere eine An-
reicherung des Katalysators um den Faktor 2 bis 100 möglich. Das Katalysatorkonzent-
rat wird in den Reaktor recyclet, unter Ausschleusung kleiner Mengen, insbesondere
35 im Bereich von 0,1 bis 3 %, um die Aufpegelung von Rückständen zu vermeiden. Das
Filtrat (Produkt) wird dem Reaktionssystem entnommen.

Geeignete Membranprozesse sind die Mikro- bzw. Querstromfiltration und die Ultrafilt-
ration. Die eingesetzten Membranen weisen Porendurchmesser im Bereich zwischen
40 1 nm und 1 µm und vorzugsweise zwischen 2 nm und 0,1 µm auf. Die Trennschichten
der Filtermembranen können aus zum Beispiel organischen Polymeren, Keramik, Me-

tall, Kohlenstoff oder Kombinationen daraus bestehen und müssen in dem Reaktionsmedium bei Prozesstemperatur stabil sein. Bevorzugt sind anorganische Membranen. Aus mechanischen Gründen sind die Trennschichten in der Regel auf einer ein- oder mehrschichtigen porösen Unterstruktur, die aus dem gleichen oder auch aus mindestens einem unterschiedlichen Material wie die Trennschicht besteht, aufgebracht. Beispiele sind:

Trennschicht	Unterstruktur (größer als Trennschicht)
Metall	Metall
Keramik	Metall, Keramik oder Kohlenstoff
Polymer	Polymer, Metall, Keramik oder Keramik auf Metall
Kohlenstoff	Kohlenstoff, Metall, oder Keramik

Als Keramik können zum Beispiel α -Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiC oder gemischte keramische Werkstoffe und als Polymere zum Beispiel Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetheretherketone oder Polyamide eingesetzt werden.

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

Weiter ist Gegenstand der Erfindung auch die Verwendung der nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Polyetherole als: grenzflächenaktive Substanzen, Wasch- und Reinigungsmittel, Mining-Chemikalien, Ölfeldchenchemikalien, Textilhilfsmittel, Lederbearbeitungshilfsmittel, Coating-Additive, Formulierungshilfsstoffe für Pflanzenschutzmittel, Hilfsstoffe für Kosmetika und Personal Care, Formulierungshilfsstoffe für Mensch- und Tierernährung, Formulierungshilfsstoffe für Pigmente, Formulierungshilfsstoffe für Arzneimittel oder Kraftstoffadditive.

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

Ausführungsbeispiele:**Vergleichsbeispiel 1:**

5

Unter kontinuierlichem Fluss wurden eine DMC-Suspension in einem trifunktionellen Polypropylenoxid, mit dem mittleren Molekulargewicht 3000 direkt in einen Mikroreaktor (Kreuzstrom-Reaktormodul mit integriertem Zyklonmischer des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK), Nr. 1250-X-0.0) eingetragen und den Kanälen einzeln zugeführt.

10 Katalysatoragglomerate führten zu Verstopfungen der Kanäle. Die Reaktion war unvollständig. Die Versuchsergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1:

Druck [bar]	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Kat- Konzentration [ppm]	Produkteigenschaften		
				Viskosität [25°C, mPas[OH-Zahl	PO- Konz [%]
3825	158	8	1050	-	-	91

15

Vergleichsbeispiel 2:

Abweichend von Vergleichsbeispiel 1 wurden die Edukte vor der Zuführung zum Mikroreaktor in einem vorgeschalteten Rührbehälter mit einem Volumen entsprechend dem
20 6fachen des Volumens des Mikroreaktors, vorgemischt. Die Reaktion stoppte wiederholt und führte nur zu geringem Umsatz.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt:

25 Tabelle 2:

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

Beispiel 1:

30 Der unter Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, jedoch wurden die Edukte kontinuierlich in zwei mikrostrukturierten Mischern vorgemischt, und zwar wurden zunächst Propylenoxid und Glycerin in einem ersten Mikromischer (Multilami-

nationsmischer, LH 25, Fa. Ehrfeld) und anschließend in einem zweiten, gleichartigen Mikromischer der Katalysator eingebracht und danach das Reaktionsgemisch über eine Verteilerkammer den Kanälen eines Mikroreaktors (Kreuzstrom-Reaktormodul mit integriertem Zyklonmischer, FZK, Nr. 1250-X-0.0) zugeführt.

5

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführt:

Tabelle 3:

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

10

Beispiel 2:

Der unter Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde zunächst Propylenoxid und der im Produkt dispergierte DMC-Katalysator in einem

15 Rührbehälter mit einem Volumen entsprechend dem sechsfachen des Volumens des Mikroreaktors vorgemischt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend, wie zu Beispiel 1 beschrieben, über eine Verteilerkammer den Kanälen eines Mikroreaktors (FZK, Nr. 1250-X-0.0) zugeführt.

20 Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 aufgeführt:

Tabelle 4:

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

Beispiel 3 (mit Produkt-Rückführung):

Der unter Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Versuche wurden wiederholt, jedoch wurden zunächst der DMC-Katalysator und Recyclat aus dem Mikroreaktor in einem Multilaminationsmischer (Ehrfeld, LH 25) vorgemischt und anschließend dieser Produktstrom in einem zweiten Mischer (Ehrfeld, LH 25) mit Propylenoxid und Glycerin vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend, wie zu Beispiel 1 beschrieben, über eine Verteilerkammer den einzelnen Kanälen eines Mikroreaktors (FZK, Nr. 1250-X-0.0) zugeführt.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 5 aufgeführt:

Tabelle 5:

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

Die Beispiele zur Rückgewinnung des Katalysators durch Membranquerstromfiltration wurden wie folgt durchgeführt:

Der Syntheseaustag eines Polypropylenoxids mit einer OH-Zahl von 53, einer OH-Funktionalität von 3 und einem Gehalt von 420 ppm DMC-Katalysator, wie er beispielsweise in EP-A 892 947 oder DE-A 197 42 978 beschrieben ist, wurde mittels keramischer Rohrmembranen der Fa. Atech Innovation GmbH, mit einem Außendurchmesser von 10 mm, einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Länge von 1000 mm und einer Membranbeschichtung auf der Innenwand des Rohres um den gewünschten Faktor aufkonzentriert, um zu einer recycelbaren Suspension zu gelangen und anschließend die spezifischen Permeatflüsse unter den nachfolgend aufgeführten Bedingungen ermittelt. In den Beispielen 4 bis 8 wurden Membranen mit jeweils unterschiedlichen Trennschichten (eine Mikro- und eine Ultrafiltrationsmembran) eingesetzt, die jeweils zu den Beispielen aufgeführt sind, zusammen mit der jeweils erreichten Aufkonzentrierung der ursprünglich 450 ppm DMC enthaltenden Suspension in Spalte 1, der Temperatur der Membranquerstromfiltration in Spalte 2, der Überströmungsgeschwindigkeit über die Membran in Spalte 3, dem Transmembrandruck (arithmetisches Mittel aus Feed- und Retentatdruck minus dem Permeatdruck) in Spalte 4 und dem spezifischen Fluss durch die Membran in Spalte 5.

Die Beispiele 4 bis 8 zeigen, dass eine Aufkonzentrierung der Suspension auf Konzentrationen möglich ist, die eine Recyclingung der Suspension in das Verfahren erlauben.

5

Beispiel 4: Mikro- bzw. Querstromfiltration

Membran: 100 nm Al₂O₃-Trennschicht (Trenngrenze ca. 200 kD)				
DMC (ppm)	Temperatur (°C)	Überströmung (m/s) *	Transmembrandruck (bar) **	spez. Fluss (kg/m ² /h)
1050	120	4	2	13
1050	120	4	4	14
1050	120	4	8	15

10 **Beispiel 5: Mikro- bzw. Querstromfiltration**

Membran: 100 nm Al₂O₃-Trennschicht (Trenngrenze ca. 200 kD)				
DMC (ppm)	Temperatur (°C)	Überströmung (m/s) *	Transmembrandruck (bar) **	spez. Fluss (kg/m ² /h)
5000	120	4	4	14

Beispiel 6: Ultrafiltration

15

Membran: 20 kD TiO₂-Trennschicht (Porendurchmesser ca. 10 nm)				
DMC (ppm)	Temperatur (°C)	Überströmung (m/s) *	Transmembrandruck (bar) **	spez. Fluss (kg/m ² /h)
1050	100	4	24	12
1050	110	4	24	17
1050	120	4	24	23
1050	130	4	24	29

Beispiel 7: Ultrafiltration

Membran: 20 kD TiO₂-Trennschicht (Porendurchmesser ca. 10 nm)				
DMC (ppm)	Temperatur (°C)	Überströmung (m/s) *	Transmembrandruck (bar) **	spez. Fluss (kg/m ² /h)
5000	120	4	4	10
5000	120	4	8	14
5000	120	4	12	20
5000	120	4	16	23
5000	120	4	20	25

5 Beispiel 8: Ultrafiltration

Membran: 20 kD TiO₂-Trennschicht (Porendurchmesser ca. 10 nm)				
DMC (ppm)	Temperatur (°C)	Überströmung (m/s) *	Transmembrandruck (bar) **	spez. Fluss (kg/m ² /h)
5000	130	1	32	47
5000	130	2	32	44
5000	130	3	32	43
5000	130	4	32	43

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Umsetzung der folgenden Edukte:
- 5
- a) ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie
b) ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen,
- in Gegenwart eines Katalysators,
- 10 in einer Reaktionseinheit
mit mehreren parallel zueinander angeordneten Lagen A, B, die mikrostrukturiert sind, dergestalt, dass jede Lage eine Vielzahl von parallel zueinander angeordneten Kanälen aufweist, die von einer Seite der Platte bis zur gegenüberliegenden Seite derselben einen durchgehenden Strömungsweg ausbilden,
- 15 wobei ein Teil der Edukte oder alle Edukte und gegebenenfalls der Katalysator bei einer Temperatur, die kleiner als die Temperatur der Umsetzung ist, in einem Mischer außerhalb des Reaktors vorvermischt und anschließend den Kanälen in den Lagen A auf einer Seite derselben zugeführt und auf der anderen Seite derselben das Reaktionsgemisch abgezogen werden und wobei
- 20 durch die Kanäle von alternierend zu den Lagen A angeordneten Lagen B auf eine Seite derselben ein Wärmeträger zugeführt und auf der anderen Seite derselben abgezogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass
für die Kanäle der Lagen A an einem Ende derselben eine Verteileinrichtung für die Zuführung der Edukte und des Katalysators und am anderen Ende derselben
25 eine Sammeleinrichtung für das Reaktionsgemisch vorgesehen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lagen A, B Platten sind.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteil- und Sammeleinrichtung jeweils als eine außerhalb des Stapels der Lagen A, B angeordnete Kammer ausgebildet ist.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteil- und Sammeleinrichtung jeweils innerhalb des Stapels der Lagen A, B ausgebildet sind, indem die parallel zueinander angeordneten Kanäle jeder Lage A im Bereich jeder der beiden Enden derselben jeweils einen, die parallel zueinander angeordneten Kanäle verbindenden Querkanal aufweisen und alle Querkanäle innerhalb des Stapels der Lagen A, B durch einen im Wesentlichen senkrecht zur Ebene der Lagen A, B angeordneten Sammelkanal verbunden sind.
- 40

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die alternierende Anordnung der Lagen A, B dergestalt ausgebildet ist, dass auf jede Lage A jeweils eine Lage B folgt, oder dass auf jeweils zwei aufeinander folgende Lagen A eine Lage B folgt oder dass auf jeweils zwei aufeinander folgende Lagen B jeweils eine Lage A folgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass für die Lagen B, deren Kanäle vom Wärmeträger durchströmt werden, jeweils eine Verteil- und Sammeleinrichtung entsprechend der Verteil- und Sammeleinrichtung für die Lagen A vorgesehen ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der außerhalb des Reaktors angeordnete Mischer, worin ein Teil der Edukte oder alle Edukte und gegebenenfalls der Katalysator vorvermischt werden, ein mikrostrukturierter Mischer ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der mikrostrukturierte Mischer ein laminarer Diffusionsmischer, ein Multilaminationsmischer, ein Mikromischer mit strukturierten Wänden oder ein Split-Recombine-Mischer ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in den Kanälen der Lagen A im Bereich von 10 bis 200 bar absolut, die Temperatur im Bereich von 60 bis 200°C und die Verweilzeit des Reaktionsgemisches zwischen 1 und 600 Sekunden liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass entlang der Kanäle jeder Lage A ein Temperaturprofil durchlaufen wird, indem in den Lagen B zwei oder mehrere Heiz- oder Kühlzonen mit mindestens einer Verteil- und Sammeleinrichtung pro Heiz- oder Kühlzone zur entsprechenden Temperierung des Wärmeträgers vorgesehen sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch aus der Sammeleinrichtung in den vor dem Reaktor angeordneten Mischer recycelt wird.
12. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Umsetzung der folgenden Edukte:
- ein oder mehrere Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid sowie
 - ein oder mehrere H-funktionelle Startsubstanzen

- in Gegenwart eines Katalysators,
in Blockfahrweise, dergestalt, dass
zwei oder mehrere Reaktionseinheiten entsprechend der Definition in einem der
5 Ansprüche 1 bis 6 vorgesehen sind, wobei
- 1) die Edukte a) und b) einer ersten Reaktionseinheit zugeführt werden, unter
Erhalt eines ersten Reaktionsgemisches,
 - 10 2) das erste Reaktionsgemisch nach Verlassen der ersten Reaktionseinheit be-
vorzugt temperiert,
 - 3) ein oder mehrere von den in der Verfahrensstufe 1 zugeführten verschiedene
weitere Edukte oder die gleichen Edukte wie in der Verfahrensstufe 1) in ei-
nem von der Verfahrensstufe 1) unterschiedlichen Mischungsverhältnis unter
Erhalt eines zweiten Reaktionsgemisches zugemischt werden, und das zwei-
15 te Reaktionsgemisch
 - 4) einer zweiten Reaktionseinheit zugeführt wird,
und wobei das hieraus erhaltene Reaktionsgemisch gegebenenfalls einer
weiteren Reaktionseinheit zugeführt wird, wobei die Verfahrensschritte 2) und
3) entsprechend wiederholt werden.
 - 20
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im
Mischer außerhalb des Reaktors in einem ersten Mischschritt zunächst das eine
oder die mehreren Alkylenoxide und gegebenenfalls Kohlendioxid mit dem Kata-
lysatoren vorgemischt und in einem zweiten Mischschritt die eine oder die mehreren
25 H-funktionellen Startsubstanzen zugemischt werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass
die Edukte a) eine oder mehrere Substanzen, ausgewählt aus der nachfolgenden
Aufzählung sind: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentenoxid, Glycidyl-
ether, Hexenoxid und/oder Styroloxid, bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Koh-
lendioxid oder Mischungen hiervon.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass
als H-funktionelle Startsubstanzen ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktio-
35 nalität von 1 bis 8 eingesetzt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als H-funktionelle
Startsubstanz oder Startsubstanzen ein oder mehrere Alkohole mit einer Funkti-
onalität von 1 mit der allgemeinen Formel R-OH eingesetzt werden, wobei R ein
40 gesättigter oder ungesättigter Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 60,
vorzugsweise 1 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere eine oder mehrere

- 5 Substanzen aus der nachfolgenden Aufzählung: Methanol, Butanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol oder Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Butenol, Hexenol, Heptenol, Octenol, Nonenol, Decenol, Undecenol, Vinylalkohol, Allylalkohol, Geraniol, Linalool, Citronellol, Phenol oder Nonylphenol.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als H-funktionelle Startsubstanzen ein oder mehrere Alkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 4, weiter bevorzugt von 2 bis 3, insbesondere eine oder mehrere Substanzen aus der nachfolgenden Aufzählung: Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaeritrit, eingesetzt werden.
- 15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Multimetallcyanidkomplex-Katalysatoren eingesetzt werden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren basische Katalysatoren, wie Kaliumhydroxid, Alkalialkoholate oder Amine eingesetzt werden.
- 20 20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Multimetallcyanidkomplex-Katalysator durch Membranquerstromfiltration des Reaktionsausstrags der einzigen oder der letzten der mehreren Reaktionseinheiten zurückgewonnen und in das Verfahren recycelt wird.
- 25 21. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen.
- 30 22. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 hergestellten Polyetherole als: grenzflächenaktive Substanzen, Wasch- und Reinigungsmittel, Mining-Chemikalien, Ölfeldchenchemikalien, Textilhilfsmittel, Lederbearbeitungshilfsmittel, Coating-Additive, Formulierungshilfsstoffe für Pflanzenschutzmittel, Hilfsstoffe für Kosmetika und Personal Care, Formulierungshilfsstoffe für Mensch- und Tierernährung, Formulierungshilfsstoffe für Pigmente, Formulierungshilfsstoffe für Arzneimittel oder Kraftstoffadditive.
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/054960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/00

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	EP 1 586 372 A (GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 19 October 2005 (2005-10-19) paragraph [0002]; claims 6-25; figures 1-7; examples 1-6 -----	1-22
X	WO 02/09866 A (CPC CELLULAR PROCESS CHEMISTRY [DE]; SCHUPPICH HARALD [DE]; GOLBIG KLA) 7 February 2002 (2002-02-07) page 14, line 28 - page 15, line 15; claims 1-15; figures 1-4 -----	1-22
X	WO 00/74845 A (BASF AG [DE]; GROSCH GEORG HEINRICH [DE]; HARRE KATHRIN [DE]; ERBES JO) 14 December 2000 (2000-12-14) page 1, line 12; claim 8 -----	21,22
	-/--	

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

10 September 2007

Date of mailing of the international search report

19/09/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/054960

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EDENS M W ET AL: "APPLICATIONS OF BLOCK COPOLYMER SURFACTANTS" DEVELOPMENTS IN BLOCK COPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, WILEY, US, 2004, pages 326-340, XP001233807 the whole document -----	21,22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/054960

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1586372	A	19-10-2005	DE 102004013551 A1	06-10-2005
			US 2005245628 A1	03-11-2005
WO 0209866	A	07-02-2002	DE 10036602 A1	14-02-2002
			EP 1349650 A2	08-10-2003
			US 2004156762 A1	12-08-2004
WO 0074845	A	14-12-2000	AU 5396000 A	28-12-2000
			EP 1194229 A1	10-04-2002
			US 2002032121 A1	14-03-2002
			US 2003199670 A1	23-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/054960

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G65/00		
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	EP 1 586 372 A (GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 19. Oktober 2005 (2005-10-19) Absatz [0002]; Ansprüche 6-25; Abbildungen 1-7; Beispiele 1-6	1-22
X	WO 02/09866 A (CPC CELLULAR PROCESS CHEMISTRY [DE]; SCHUPPICH HARALD [DE]; GOLBIG KLA) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Seite 14, Zeile 28 - Seite 15, Zeile 15; Ansprüche 1-15; Abbildungen 1-4	1-22
X	WO 00/74845 A (BASF AG [DE]; GROSCH GEORG HEINRICH [DE]; HARRE KATHRIN [DE]; ERBES JO) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) Seite 1, Zeile 12; Anspruch 8	21,22
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *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 10. September 2007		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 19/09/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kositzka, Matthias

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/054960

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EDENS M W ET AL: "APPLICATIONS OF BLOCK COPOLYMER SURFACTANTS" DEVELOPMENTS IN BLOCK COPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, WILEY, US, 2004, Seiten 326-340, XP001233807 das ganze Dokument -----	21,22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054960

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1586372	A	19-10-2005	DE 102004013551 A1	06-10-2005
			US 2005245628 A1	03-11-2005
WO 0209866	A	07-02-2002	DE 10036602 A1	14-02-2002
			EP 1349650 A2	08-10-2003
			US 2004156762 A1	12-08-2004
WO 0074845	A	14-12-2000	AU 5396000 A	28-12-2000
			EP 1194229 A1	10-04-2002
			US 2002032121 A1	14-03-2002
			US 2003199670 A1	23-10-2003