



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 43/11, 41/03, C01B 13/14, C01F 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/04024 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02195 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1994 (05.07.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 25 237.0 28. Juli 1993 (28.07.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Gerhard [DE/DE]; Plankstadter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE). BURKHART, Bernd [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 10, D-67112 Mutterstadt (DE). LAUTH, Guenter [DE/DE]; Kaendelgasse 46, D-67229 Grosskarlbach (DE). TRAPP, Horst [DE/DE]; Johann-Sebastian-Bach-Strasse 10a, D-68723 Plankstadt (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Roehrich 49, D-67098 Bad Duerkheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02195 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1994 (05.07.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 25 237.0 28. Juli 1993 (28.07.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Gerhard [DE/DE]; Plankstadter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE). BURKHART, Bernd [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 10, D-67112 Mutterstadt (DE). LAUTH, Guenter [DE/DE]; Kaendelgasse 46, D-67229 Grosskarlbach (DE). TRAPP, Horst [DE/DE]; Johann-Sebastian-Bach-Strasse 10a, D-68723 Plankstadt (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Roehrich 49, D-67098 Bad Duerkheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02195 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1994 (05.07.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 25 237.0 28. Juli 1993 (28.07.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Gerhard [DE/DE]; Plankstadter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE). BURKHART, Bernd [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 10, D-67112 Mutterstadt (DE). LAUTH, Guenter [DE/DE]; Kaendelgasse 46, D-67229 Grosskarlbach (DE). TRAPP, Horst [DE/DE]; Johann-Sebastian-Bach-Strasse 10a, D-68723 Plankstadt (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Roehrich 49, D-67098 Bad Duerkheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALKOXYLATION PRODUCTS IN THE PRESENCE OF ADDITIVE-MODIFIED MIXED HYDROXIDES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOXYLIERUNGSPRODUKTEN IN GEGENWART VON MIT ADDITIVEN MODIFIZIERTEN MISCHHYDROXIDEN (57) Abstract The invention pertains to the preparation of alkoxylation products by reacting compounds having active hydrogen atoms with C₂ to C₄ alkylene oxides in the presence of an additive-modified, polycation-constituted mixed hydroxide of the general formula (I): [M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)₂]_{A_{x/n}} · m L or of the general formula (II): [LiAl₂(OH)₆]_{A_{1/n}} · m L, wherein M(II) is at least a bivalent metal ion, M(III) is at least a trivalent metal ion, A is at least an inorganic anion and L is an organic solvent or water, n designates the valence of the inorganic anion A or, where there is more than one anion A, their mean valence, and x can have a value of 0.1 to 0.5, m a value of 0 to 10, as alkoxylation catalyst, the mixed hydroxide containing as additives: (a) aromatic or heteroaromatic mono- or polycarboxylic acids or their salts, (b) aliphatic mono- or polycarboxylic acids or their salts with an isocyclic or heterocyclic ring in the side chain, (c) half-esters of dicarboxylic acids or their salts, (d) carboxylic acid anhydrides, (e) aliphatic or aromatic sulfonic acids or their salts, (f) C₈ to C₁₈ alkyl sulfates, (g) long-chain paraffins, (h) polyetherols or polyetherpolyols or (j) alcohols or phenols which are not built in between the layers of the mixed hydroxide (I) or (II). (57) Zusammenfassung Herstellung von Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids der allgemeinen Formel (I): [M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)₂]_{A_{x/n}} · m L oder (II): [LiAl₂(OH)₆]_{A_{1/n}} · m L in denen M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion, M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion, A mindestens ein anorganisches Anion und L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet, n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann, als Alkoxylierungskatalysator, wobei das Mischhydroxid als Additive (a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze, (b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette, (c) Halbestere von Dicarbonsäuren oder deren Salze, (d) Carbonsäureanhydride, (e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder deren Salze, (f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate, (g) langkettige Paraffine, (h) Polyetherole oder Polyetherpolyole oder (j) Alkohole oder Phenole, welche nicht zwischen den Schichten des Mischhydroxids (I) oder (II) eingebaut sind, enthält.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten in Gegenwart von mit Additiven modifizierten Mischhydroxiden

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylen-
10 oxiden in Gegenwart eines mit bestimmten Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids als Alkoxylierungskatalysator. Da ein Teil dieser Mischhydroxide neue Verbindungen darstellen, betrifft die Erfindung weiterhin diese neuen Mischhydroxide sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

15 Alkoxylierungsprodukte mit einer engen Molgewichtsverteilung oder Homologenverteilung, sogenannte "Narrow-cut"-, "Narrow-range"- oder "Peaked"-Alkoxylate, gewinnen in zunehmendem Maße an Bedeutung, da sie gegenüber normalen Alkoxylaten mit breiter Verteilung, die üblicherweise mit Alkalimetallhydroxiden oder Bor-
20 trifluorid-Addukten als Katalysatoren hergestellt werden, verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Sie finden hauptsächlich Verwendung als Tenside in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln, daneben aber auch in der Papier- und der
25 Textilfaserindustrie. Effiziente Synthesewege für derartige "Narrow-cut"-Alkoxylate werden daher vordringlich gesucht.

Die DE-A 40 10 606 (1) betrifft die Verwendung von mit Anionen einer aliphatischen C₄- bis C₄₄-Dicarbonsäure oder einer ali-
30 phatischen C₂- bis C₃₄-Monocarbonsäure hydrophobierten Hydro-talkiten als Ethoxylierungs- oder Propoxylierungskatalysatoren von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder von Fettsäureestern. Die mit diesen Katalysatoren erhaltenen Alkoxylierungsprodukte weisen eine enge Homologenverteilung auf.

35 Aus der DE-A 40 34 305 (2) sind mit Anionen einer aliphatischen C₄- bis C₄₄-Dicarbonsäure oder einer aliphatischen C₂- bis C₃₄-Mono-carbonsäure hydrophobierte Doppelschichthydroxid-Verbindungen mit Magnesium, Zink, Calcium, Eisen, Kobalt,
40 Kupfer, Cadmium, Nickel oder Mangan als zweiwertigem Metall und Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Wismut oder Cer als dreiwertigem Metall und mit Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Hydroxid oder Halogenid als anorganischem Anion neben Hydroxid bekannt. Diese Verbindungen werden als Alkoxy-
45 lierungskatalysatoren für Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureester empfohlen.

2

Die WO-A 92/11224 (3) betrifft ein Alkoxylierungsverfahren von Alkoholen zu Glykolethern unter Verwendung eines anionischen Doppelhydroxid-Tones wie Hydrotalkit mit im wesentlichen intakter Schichtstruktur als Alkoxylierungskatalysator, welcher zwischen

5 den Schichten Anionen des reagierenden Alkohols eingebaut enthält. Als Alkohole werden hierfür aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkohole, vorzugsweise mit bis zu 8 C-Atomen, z.B. Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Phenol, genannt.

10 Die genannten Alkoxylierungskatalysatoren weisen aber noch eine Reihe von Mängeln auf. Insbesondere der Gehalt an als Nebenprodukt bei der Alkoxylierung entstehendem Polyalkylenglykol sowie an nicht alkoxylierter Ausgangsverbindung sind noch zu hoch. Die Molekulargewichtsverteilung ist ebenfalls noch zu breit.

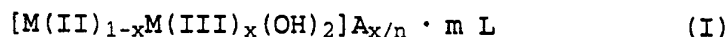
15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, effizientere und gleichzeitig dabei einfach und wirtschaftlich herzustellende Alkoxylierungskatalysatoren bereitzustellen, die die oben geschilderten Mängel nicht mehr aufweisen.

20

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Misch-

25 hydroxids der allgemeinen Formel I oder II



30

in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

35 A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

40 m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,

als Alkoxylierungskatalysator gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischhydroxid als Additive

45 (a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze,

3

- (b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbester von Dicarbonsäuren oder deren Salze,
- 5 (d) Carbonsäureanhydride,
- (e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder deren Salze,
- (f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate,
- (g) langkettige Paraffine,
- (h) Polyetherole oder Polyetherpolyole oder
- 10 (j) Alkohole oder Phenole, welche nicht zwischen den Schichten des Mischhydroxids I oder II eingebaut sind,

enthält.

- 15 Als zweiwertige Metallionen M(II) kommen insbesondere Zink, Calcium, Strontium, Barium, Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Mangan, Kupfer sowie vor allem Magnesium in Betracht.

Als dreiwertige Metallionen M(III) kommen insbesondere Eisen,

- 20 Chrom, Mangan, Wismut, Cer sowie vor allem Aluminium in Betracht.

Als anorganische Anionen A eignen sich insbesondere Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydroxid sowie vor allem Carbonat.

25

Die Wertigkeit oder die mittlere Wertigkeit n des oder der anorganischen Anionen A liegt normalerweise im Bereich von 1 bis 3.

L bedeutet ein organisches Lösungsmittel, insbesondere einen

- 30 Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, oder vor allem Wasser.

Es ist eine große Anzahl aus Polykationen aufgebauter Mischhydroxide zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen bekannt.

- 35 Daneben sind auch derartige Mischhydroxide zwischen ein- und dreiwertigen Metallen bekannt ("Lithiumaluminate", s. allgemeine Formel II). Die Mehrzahl dieser Verbindungen besitzt eine Schichtstruktur (typischer Vertreter: Hydrotalkit), jedoch sind auch Mischhydroxide mit davon abweichender Struktur bekannt.

40

In der Literatur finden sich für Mischhydroxide mit Schichtstruktur eine Anzahl von synonymen Bezeichnungen, z.B.

"Anionische Tone", "Anionic clays", "Hydrotalkit-ähnliche Verbindungen", "Layered double hydroxides (= LDHs)", "Feitknecht-
45 Verbindungen" oder "Doppelschichtstrukturen".

4

- Die Substanzklasse der Mischhydroxide mit Schichtstruktur ist in den Übersichtsartikeln von Cavani et al. oder Allmann ausführlich beschrieben (F. Cavani, F. Trifirò und A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", 5 Catalysis Today, 11 (1991) 173-301; R. Allmann, "Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen", Chimia 24 (1970) 99-108).

- Als Beispiele für aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide, 10 welche keine Schichtstruktur besitzen, seien die Ettringite genannt. Diese Verbindungen sind von Feitknecht et al. beschrieben worden, ihre Struktur wurde von Moore et al. bestimmt (W. Feitknecht und H.W. Buser, "Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze", Helv. Chim. Acta 32 (1949) 15 2298-2305; A.E. Moore und H.F. Taylor, "Crystal structure of ettringite", Acta Cryst. B 26 (1970) 386-393).

- Charakteristisch für alle erfindungsgemäß verwendeten Mischhydroxide ist eine Struktur, welche aus positiv geladenen Mischhydroxid-Einheiten (Polykationen) besteht, zwischen denen sich 20 zum Ladungsausgleich Anionen befinden. Zwischen den positiv geladenen Einheiten befinden sich neben den Anionen A in der Regel auch Lösungsmittelmoleküle L. Diese Polykationen sind in der Regel Schichten, können aber auch, z.B. beim Ettringit, andere 25 Formen annehmen. Die Anionen zwischen den Polykationen lassen sich im allgemeinen austauschen.

- Die Struktur der Mischhydroxide, insbesondere der Abstand der Polykationen voneinander, kann durch Röntgendiffraktometrie 30 ermittelt werden. Die Abstände der Polykationen voneinander, z.B. die Schichtabstände beim Hydrotalkit, sind hauptsächlich von der Natur der Anionen A abhängig und können zwischen ca. 4 Å und ca. 45 Å betragen.

- 35 Ein wichtiger Vertreter der Mischhydroxide mit Schichtstruktur ist der Hydrotalkit. Der natürlich vorkommende Hydrotalkit besitzt die chemische Zusammensetzung $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Hydrotalkit besitzt eine Struktur, in welcher Brucit-ähnliche Schichten aufgrund der Substitution einiger zweiwertiger Magnesiumionen 40 durch dreiwertige Aluminiumionen eine positive Ladung tragen. Diese Polykationen-Schichten wechseln ab mit Zwischenschichten, welche Carbonat-Anionen sowie Wasser enthalten. Die Struktur des Hydrotalkits ist ausführlich in der oben zitierten Literatur, z.B. von Cavani et al., beschrieben.

5

Es sind auch einfache Hydroxid-Salze bekannt, welche aus Polykationen und dazwischen befindlichen Anionen aufgebaut sind. Während die oben beschriebenen Mischhydroxide aus Heteropolykationen aufgebaut sind, beinhaltet diese Struktur derartiger Verbindungen Isopolykationen. Beispiel dafür ist der Hydrozinkit (basisches Zinkcarbonat), dessen Struktur von Ghose bestimmt wurde (S. Ghose, "The crystal structure of hydrozincite, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ " Acta Cryst. 17 (1964) 1051-1057). Verbindungen dieser Klasse können ebenfalls als Ausgangsmaterial für Alkoxylierungskatalysatoren dienen.

Beim Erwärmen der Mischhydroxide wird bis zu Temperaturen von ca. 200°C zunächst das zwischen den Polykationen befindliche Lösungsmittel, meist Kristallwasser, abgegeben. Bei höheren Temperaturen, etwa beim Kalzinieren auf 500°C, werden unter Zerstörung der Struktur die Polykationen abgebaut und gegebenenfalls auch das Anion zersetzt. Die Kalzinierung ist, sofern sie nicht bei allzu hohen Temperaturen durchgeführt wurde, reversibel (sog. "Memory-Effekt").

Mischhydroxide können relativ einfach im Labor hergestellt werden. Außerdem kommen eine Reihe dieser Verbindungen in der Natur als Mineralien vor; Beispiele hierfür sind:

25	Hydrotalkit	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Takovit	$[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Hydrocalumit	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
30	Magaldrat	$[\text{Mg}_{10}\text{Al}_5(\text{OH})_{31}](\text{SO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
	Pyroaurit	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
35	Ettringit	$[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese eines Mischhydroxids im Labor geschieht in der Regel durch Fällung, wobei eine Lösung, welche die Kationen in einer gelösten Form enthält, mit einer zweiten alkalischen Lösung, welche das oder die Anionen in einer gelösten Form enthält, zusammengebracht wird. Die genaue Ausführung dieser Fällung (pH-Wert, Temperatur, Alterung des Niederschlags) kann einen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der gefällten Verbindung und/oder deren Kristallitmorphologie haben.

6

Für das erfindungsgemäße Alkoxylierungsverfahren werden solche Mischhydroxide der allgemeinen Formel I bevorzugt, in der M(II) Magnesium, M(III) Aluminium und A Carbonat bedeutet. Insbesondere eignet sich natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Hydrotalkit.

Zur erfindungsgemäßen Modifizierung ("Hydrophobierung") der beschriebenen Mischhydroxide eignen sich folgende Substanzklassen:

- 10 (a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze, vor allem Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, z.B. Benzoessäure, p-, m- oder p-Methylbenzoessäure, p-tert.-Butylbenzoessäure, p-iso-Propylbenzoessäure, p-Ethylbenzoessäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyridinmono- und -dicarbonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;
- 15 20 (b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette, z.B. Phenyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren wie Phenylelessigsäure, 3-Phenylpropionsäure oder 4-Phenylbuttersäure, Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren wie Cyclohexylelessigsäure, 3-(Cyclohexyl)propionsäure oder 4-(Cyclohexyl)buttersäure, Zimtsäure, o- oder p-Chlorzimtsäure, Pyridylelessigsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;
- 25 30 (c) Halbester von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und deren Salze, vorzugsweise Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C₁- bis -C₁₈-alkylhalbester, z.B. Phthalsäure- oder Terephthalsäure-monomethylester, -monoethylester oder -monobutylester;
- 35 40 (d) aliphatische und vor allem alicyclische und aromatische Carbonsäureanhydride, z.B. Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid;
- 45 (e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren und deren Salze, z.B. Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Naphtholsulfonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

7

- (f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate, insbesondere Alkalimetall-C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate, z.B. Natrium- oder Kalium-Decylsulfat oder -Dodecylsulfat;
- 5 (g) langkettige Paraffine, insbesondere C₈- bis C₅₀-n-Alkane, vor allem C₁₀- bis C₃₀-n-Alkane wie n-Decan oder n-Dodecan;
- 10 (h) Polyetherole oder Polyetherpolyole, d.h. Ethersauerstoffbrücken aufweisende einwertige (Polyetherole, Polyalkylen-glykolmonoether oder -ester) oder mehrwertige Alkohole (Polyetherpolyole), insbesondere alkoxylierte C₁- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte C₁ bis C₃₀-Carbonsäuren aliphatischer oder aromatischer Struktur oder alkoxylierte C₆- bis C₃₀-Phenole, wobei pro Mol Hydroxylgruppe 1 bis 50, vor allem 2 bis 30 mol
- 15 eines C₂- bis C₄-Alkylenoxids oder eine Mischung hieraus, welche im alkoxylierten Produkt zu einer statistischen Mischung oder vorzugsweise zu einer blockweisen Gruppierung der verschiedenen Alkylenoxid-Einheiten führt, eingesetzt werden; die Additive (h) sind teilweise strukturgleich mit
- 20 den bei der erfindungsgemäßen Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen unter Verwendung der entsprechend additvierten Mischhydroxide I oder II erhaltenen Produkten;
- 25 (j) Alkohole oder Phenole, welche nicht zwischen den Schichten des Mischhydroxids I oder II eingebaut sind (sofern dieses Mischhydroxid Schichtstruktur aufweist), insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische C₁- bis C₃₀-Alkohole oder C₆- bis C₃₀-Phenole, vor allem n-Alkanole (Fettalkohole)
- 30 mit 9 bis 18 C-Atomen, z.B. n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol oder n-Octadecanol; die Additive (j) sind teilweise strukturgleich mit den bei der erfindungsgemäßen Alkoxylierung unter Verwendung der entsprechend additvierten Mischhydroxide I oder II als Ausgangs-
- 35 materialien eingesetzten Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen wie den Verbindungen III.

Es können auch Gemische der genannten Additive aus einer der Klassen (a) bis (j) oder aus verschiedenen Klassen eingesetzt

40 werden.

Die Halbester (c) können vorteilhaft durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäureanhydride, beispielsweise der Anhydride (d), mit Alkoholen wie C₁- bis C₁₈-Alkanolen erhalten werden. Als

45 Alkohol-Komponente können auch Gemische eingesetzt werden. Als Anhydrid-Komponente eignet sich beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid.

8

Dabei ist es auch möglich, die Alkohol-Komponente im Überschuß einzusetzen, so daß sie gleichzeitig als Lösungsmittel bei der Modifizierung der Mischhydroxide dient. Falls bei der Alkoxylierung ein Alkohol als Wasserstoff-aktive Verbindung dient, wird am besten dieser Alkohol für die Umsetzung mit Anhydriden gewählt, so daß ein aufwendiges Filtrieren und Trocknen entfallen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man beim erfindungsgemäßen Alkoxylierungsverfahren ein Mischhydroxid I oder II, welches als Additive Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, Phenyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren, Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren, Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C₁- bis -C₁₈-alkylhalbester, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkalimetall-Dodecylsulfate, n-Dodecan, n-Alkanole mit 9 bis 18 C-Atomen oder Salze der genannten Säuren.

Ganz besonders bevorzugt werden als Additiv Benzoesäure und ihre Alkalimetallsalze wegen der hervorragenden Eigenschaften als Alkoxylierungskatalysatoren und der Wirtschaftlichkeit dieser Verbindungen, d.h. ihrer leichten und preiswerten Zugänglichkeit.

Das molare Verhältnis der Additive (a) bis (j) zu den Mischhydroxiden I oder II beträgt üblicherweise 0,01:1 bis 10:1, vor allem 0,05:1 bis 5:1, insbesondere 0,2:1 bis 2:1.

Die Struktur der Mischhydroxide bleibt nach der Modifizierung mit den Additiven (a) bis (j) im wesentlichen erhalten; insbesondere bleiben die Polykationen im wesentlichen unverändert. Die Abstände der Polykationen voneinander können bei der Modifizierung mehr oder weniger stark verändert werden. In einigen Fällen befinden sich die Additive nach der Modifizierung in neutraler oder anionischer Form zwischen den Polykationen der Mischhydroxide, wobei sie die dort befindlichen Anionen ganz oder teilweise verdrängen können. In bestimmten Fällen kann die Modifizierung der Mischhydroxide auch als eine Art Austausch der ursprünglich vorhandenen Anionen gegen Additiv-Anionen bzw. aus dem Additiv gebildete Anionen angesehen werden. Die Einlagerung der Additive zwischen die Polykationen der Mischhydroxide zeigt sich in der Regel durch eine Aufweitung des Abstands zwischen den Polykationen und kann durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Eine derartige Modifizierung kann zum Zwecke der Hydrophobierung, der Veränderung der Dispergierbarkeit, der Veränderung der katalytischen Eigenschaften und/oder der Veränderung der rheologischen Eigenschaften der Mischhydroxide erfolgen. In
 5 anderen Fällen bewirkt die Modifizierung lediglich eine Beschichtung der Mischhydroxide auf deren Oberfläche, wobei der Abstand der Polykationen unverändert bleibt. Eine derartige oberflächliche Beschichtung wird auch als "coating" bezeichnet und kann z.B. auch zur Hydrophobierung der Mischhydroxide dienen.

10

Als Verbindung mit aktiven Wasserstoffatomen können alle Verbindungen eingesetzt werden, die ein oder mehrere acide Wasserstoffatome aufweisen, welche mit Alkylenoxiden reagieren können. Insbesondere sind hierbei Alkohole, Phenole, Kohlen-
 15 hydrate, Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Amine und Mercaptane zu nennen, welche unter die allgemeine Formel III



20

fallen, in der R einen üblichen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, der noch Heteroatome enthalten und weitere funktionelle Gruppen tragen kann, Y für O, S, NH oder NR steht und k 1, 2 oder 3
 25 bedeutet.

Je nach Wert von k können die Reste R mono-, di- oder trivalent sein. Bevorzugt werden mono- und divalente Reste, die größte Bedeutung kommt monovalenten Resten zu.

30

Als Reste R sind vor allem zu nennen:

- geradkettige oder verzweigte C₁-C₃₀-Alkylgruppen und C₃-C₃₀-Alkenylgruppen, welche durch ein oder mehrere nicht benachbarte
 35 Sauerstoffatome unterbrochen sein und zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, iso-Tridecyl, Myristyl, Cetyl, Stearyl, Eicosyl, 2-Propenyl, Oleyl, Linolyl, Linolenyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl,
 40 2-Butoxyethyl, 4-Methoxybutyl, 4-(4'-Methoxybutyloxy)butyl, 2-Hydroxyethyl oder 4-Hydroxybutyl;
- C₁-C₃₀-Acylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können, z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Valeryl,
 45 Decanoyl, Lauroyl, Myristoyl, Palmitoyl, Stearoyl oder Lactyl;

10

- monovalente Kohlenhydrat-Reste von Mono- oder Disacchariden für den Fall $Y=O$, z.B. von Glucose, Mannose, Fructose, Saccharose, Lactose oder Maltose;
- 5 - Arylgruppen mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen, welche zusätzlich durch C_1 - C_4 -Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, C_1 - C_4 -Alkoxygruppen und Aminogruppen substituiert sein können, z.B. Phenyl, Toly1, Xyly1, Hydroxyphenyl, Methoxyphenyl, Aminophenyl oder Naphthyl;
- 10 - Arylcarbonylgruppen mit insgesamt 7 bis 21 C-Atomen, welche zusätzlich durch C_1 - C_4 -Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, C_1 - C_4 -Alkoxygruppen und Aminogruppen substituiert sein können, z.B. Benzoyl;
- 15 - divalente Reste, die sich beispielsweise für den Fall $Y=O$ von Diolen, Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen ableiten, wie 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Phenylen oder der Rest von Bisphenol A;
- 20 - trivalente Reste, die sich beispielsweise für den Fall $Y=O$ von Triolen wie Glycerin ableiten;
- polyvalente Reste, die sich insbesondere von Polyolen ($Y=O$), z.B. Pentaerythrit, oder von Kohlenhydraten ableiten.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als wasserstoffaktive Verbindungen III C_1 - C_{30} -Alkanole und C_3 - bis C_{30} -Alkenole, insbesondere C_8 - bis C_{30} -Alkanole und -Alkenole (Fettalkohole) eingesetzt.

30

Als C_2 - bis C_4 -Alkylenoxide kommen vor allem 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und insbesondere Ethylenoxid in Betracht.

- 35 Die beschriebenen modifizierten Mischhydroxide werden bei den Alkoxylierungsreaktionen in der Regel in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt.

40

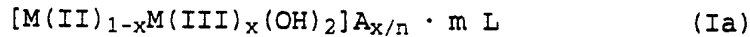
Die Alkoxylierungsreaktionen werden üblicherweise bei 80 bis 230°C, vorzugsweise bei 100 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 160 bis 180°C durchgeführt. Die Reaktion wird in der Regel unter Druck durchgeführt, beispielsweise arbeitet man in einem Autoklaven bei

- 45 2 bis 10 bar, insbesondere 3 bis 7 bar. Man führt die Umsetzung vorteilhafterweise ohne Lösungsmittel durch; ein inertes Lösungsmittel kann aber zugegeben sein.

11

Ein Teil der Mischhydroxide I und II stellt neue Verbindungen dar. Daher sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide der allgemeinen Formel Ia und IIa

5



10 in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

15 L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,

20

welche mit

(a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbon-
säuren oder deren Salzen,

25 (b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen
mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der
Seitenkette,

(c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,

(d) Carbonsäureanhydriden,

30 (e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren
Salzen,

(f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfaten,

(g) langkettigen Paraffinen,

(h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen oder

35 (j) Alkoholen oder Phenolen, welche nicht zwischen den
Schichten des Mischhydroxids Ia oder IIa eingebaut sind,

als Additiven modifiziert sind,

40 mit Ausnahme von Benzoesäure und seinen Salzen im Falle von
Lithium-Aluminium-Mischhydroxid mit Schichtstruktur,

mit Ausnahme von Terephthalsäure, p-Toluolsulfonsäure,

2-Naphthol-6-sulfonsäure, p- und o-Chlorzimtsäure und den

45 entsprechenden Salzen und von n-Dodecylsulfat im Falle von
Magnesium-Aluminium-Mischhydroxiden mit Schichtstruktur

12

sowie mit Ausnahme von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Pyridindicarbonsäuren im Falle von Calcium-Aluminium-Mischhydroxiden.

- 5 Aus der Literaturstelle P.K. Dutta und M. Puri, J. Phys. Chem. 1989, 93, 376-381 (4) ist ein Lithium-Aluminium-Mischhydroxid mit Schichtstruktur mit eingelagerten Benzoat-Anionen bekannt.

- K. Chibwe und W. Jones beschreiben in der Literaturstelle
10 J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 926-927 (5) synthetischen Hydrotalkit mit eingelagertem Natrium-Dodecylsulfat und p-Toluolsulfonsäure.

- In der Literaturstelle K. Chibwe, J.B. Valim und W. Jones,
15 Prep. Am. Chem. Soc. 34 (1989) 507-510 (6) werden Magnesium-Aluminium-Mischhydroxide mit Schichtstruktur mit eingelagerter Terephthalsäure, p-Toluolsulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, p- oder o-Chlorzimtsäure und n-Dodecylsulfat offenbart.

- 20 In allen drei Literaturstellen (4) bis (6) werden lediglich Anionenaustauscheigenschaften dieser Mischhydroxide untersucht.

- Aus der DE-A 40 02 988 (7) und der DE-A 41 06 404 (8) sind Calcium-Aluminium-Mischhydroxide bekannt, die u.a. mit Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyridincarbon-
25 säuren modifiziert sind. Diese Verbindungen werden als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze wie PVC empfohlen.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischhydroxide Ia und IIa,
30 aber auch der restlichen Mischhydroxide I und II, d.h. die Modifizierung mit den Additiven (a) bis (j), kann in vorteilhafter Weise auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

- (i) die Verbindungen Ia oder IIa werden durch direkte Synthese
35 ("in situ") aus wäßrigen Lösungen von M(II)- und M(III)-Salzen bzw. wäßrigen Lösungen von Lithium- und Aluminiumsalzen alkalisch in Gegenwart der Additive (a) bis (j) gefällt;
- 40 (ii) die nicht modifizierten Mischhydroxide werden mit den Additiven (a) bis (j) in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 0 bis 200°C umgesetzt;

13

- (iii) die nicht modifizierten Mischhydroxide werden auf Temperaturen $> 200^{\circ}\text{C}$ erwärmt, wobei die Temperatur nur so hoch gewählt werden darf, daß das Mischhydroxid anschließend wieder vollständig in die ursprüngliche Kristallstruktur zurückkehren kann, das so behandelte Mischhydroxid wird mit den Additiven (a) bis (j) umgesetzt und anschließend gegebenenfalls mit Wasser nachbehandelt.

- Bei (ii) geschieht die Umsetzung in der Regel durch Mischen der Komponenten in einer geeigneten Apparatur, z.B. einem Rührkessel, Mischer, Kneter oder einer Kugelmühle vorzugsweise bei leicht erhöhter Temperatur, etwa bei 60° bis 200°C . Man arbeitet üblicherweise bei Drücken von 0,1 bis 50 bar, vorzugsweise 0,5 bis 20 bar. Falls ein Lösungsmittel anwesend sein soll, haben sich hierbei Wasser, Aceton oder ein Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol bewährt. Der Umsetzung kann sich eine Nachbehandlung mit Lösungsmittel und/oder eine Trocknung anschließen.

- Bei (iii) geschieht die Umsetzung in der Regel durch Mischen der Komponenten in einer geeigneten Apparatur, z.B. einem Mischer, Kneter oder einer Kugelmühle bei stark erhöhter Temperatur, etwa bei 250 bis 550°C . Der Umsetzung kann sich eine Nachbehandlung mit Lösungsmittel und/oder eine Trocknung anschließen. Durch die Temperaturbehandlung wird zunächst die Struktur des Mischhydroxids zumindest teilweise zerstört. Nach der Behandlung mit dem Additiv wird die ursprüngliche Struktur des Mischhydroxids wieder erhalten, insbesondere, wenn eine Nachbehandlung mit Wasser stattfindet.

- Die mit den Additiven (a) bis (j) modifizierten Mischhydroxide I und II können hervorragend zur Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden. Sie haben den Vorteil, daß sie eine hohe Selektivität und eine hohe Reaktivität aufweisen und damit sehr kurze Reaktions- und Cyclisierungszeiten bei der Alkoxylierung auftreten. Zudem ist das Nebenproduktspektrum sehr gering, insbesondere erhält man geringe Polyalkylenglykol-Werte. Die hergestellten Alkoxylierungsprodukte weisen somit eine sehr enge Homologenverteilung auf. Derartige Alkoholalkoxylate, besonders Alkoholethoxylate, haben gegenüber den breiter-verteilten Produkten, meist hergestellt mit NaOH, KOH oder Natrium-methylat, anwendungstechnische Vorteile. So zeigen sie z.B. niedrigere Fließpunkte, geringere Grenzflächenspannungen, bessere Wasserlöslichkeit und - durch die Verringerung des freien Alkohols (der nicht alkoxylierten Ausgangsverbindung) bedingt - einen besseren Geruch. Der Vorteil einer engeren Homologenverteilung tritt auch deutlich gegenüber den aus dem Stand der

14

Techniken bekannten mit aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren modifizierten Mischhydroxiden auf.

Die modifizierten Mischhydroxide I und II haben bei der Alkoxy-
5 lierung den Vorteil, daß sie sich besser in das Reaktionsmedium,
z.B. langkettige Fettalkohole, dispergieren lassen, jedoch nach
der Reaktion durch Filtration leicht wieder entfernt werden
können. Falls für eine weitere Anwendung der Produkte nicht
hinderlich, können die Mischhydroxide auch im Produkt verbleiben,
10 wo sie eine Änderung dessen rheologischer Eigenschaften bewirken
können.

Nach erfolgtem Einsatz sind die modifizierten Mischhydroxide I
und II im Prinzip wiederverwendbar, nachdem sie in geeigneter
15 Weise aus der Reaktionsmischung abgetrennt wurden.

Beispiele

Herstellung von mit Additiven modifizierten Mischhydroxiden
20

Die in Tabelle 1 angegebenen modifizierten Mischhydroxide als
Beispiele 1 bis 13 und Vergleichsbeispiele 14 und 15 wurden gemäß
einer der Herstellungsvorschrift A bis E dargestellt.

25

30

35

40

45

15

Tabelle 1

	Bsp. Nr.	Mischhydroxid	Additiv	Additiv-Menge [g]	Herstellungsvorschrift
5	1	Hydrotalkit	Benzoessäure	150	A
	2	Hydrotalkit	p-tert.-Butylbenzoessäure	200	A
	3	Hydrotalkit	Benzoessäure	80	B
10	4	Hydrotalkit	Benzoessäure	40	B
	5	Hydrotalkit	Benzoessäure	20	B
	6	Hydrotalkit	p-tert.-Butylbenzoessäure	100	B
15	7	Zink-Aluminium-Mischhydroxid	Benzoessäure	80	B
	8	Hydrotalkit	Phthalsäureanhydrid	75	C
	9	Hydrotalkit	Benzoessäure	80	C
20	10	Hydrotalkit	Benzoessäure	150	D
	11	Hydrotalkit	p-tert.-Butylbenzoessäure	200	D
	12	Hydrotalkit	p-Methylbenzoessäure	200	D
25	13	Calcium-Aluminium-Mischhydroxid	Phthalsäure	33	E
	zum Vergleich:				
	14	Hydrotalkit	Laurinsäure	250	A
	15	Hydrotalkit	Laurinsäure	200	D

Als Hydrotalkit wurde handelsübliches Material eingesetzt.

30

Das Zink-Aluminium-Mischhydroxid aus Beispiel 7 wurde folgendermaßen hergestellt:

Zu 500 ml 2-molarer Natriumnitrat-Lösung wurden unter Rühren bei 35 80°C gleichzeitig eine Lösung von 0,2 mol Aluminiumnitrat und 0,7 mol Zinknitrat in 1 Liter Wasser und eine Lösung von 1 mol Natriumcarbonat in 1 Liter Wasser gegeben. Der Zulauf der beiden Lösungen erfolgte innerhalb von 60 Minuten und wurde so zudosiert, daß die Mischung stets einen pH-Wert von 6,5 besaß. Nach 40 Beendigung der Fällung wurde die Mischung weitere 30 Minuten bei 80°C gerührt, wobei wiederum der pH-Wert konstant gehalten wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert, nitratfrei gewaschen und bei 100°C getrocknet. Aus einer Elementaranalyse ergab sich folgende ungefähre chemische Zusammensetzung des Zink-Aluminium-Misch- 45 hydroxids: $[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

16

Herstellungsvorschrift A:

- 300 g Mischhydroxid wurden zusammen mit einer gesättigten Lösung des Additivs in Isopropanol in einen Rührbehälter gefüllt. Die
- 5 Mischung wurde unter Rühren zwei Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die feste Phase abfiltriert, mit reinem Isopropanol gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Herstellungsvorschrift B:

10

- 150 g Mischhydroxid wurden zusammen mit dem Additiv in einen Knetter gegeben. Die Mischung wurde zwei Stunden lang bei 80°C geknetet.

15 Herstellungsvorschrift C:

- 150 g Mischhydroxid wurden zusammen mit dem Additiv sowie 100 g Dodekanol als Lösungsmittel in einen Knetter gegeben. Die Mischung wurde zwei Stunden lang bei 80°C geknetet.

20

Herstellungsvorschrift D:

- 300 g Mischhydroxid wurden zwei Stunden lang bei 500°C getempert und anschließend zusammen mit einer gesättigten Lösung des
- 25 Additivs in Wasser in einen Rührbehälter gefüllt. Die Mischung wurde unter Rühren zwei Stunden lang auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die feste Phase abfiltriert, mit reinem Wasser gewaschen und bei 110°C getrocknet.

30 Herstellungsvorschrift E:

- 22 g Calciumhydroxid wurden zusammen mit 8 g Natriumhydroxid und 16 g Aluminiumhydroxid in 500 ml Wasser suspendiert und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur eine Lösung aus
- 35 33 g Phthalsäure in 400 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die Suspension wurde weitere 2 Stunden bei 80°C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Weiterhin wurden folgende erfindungsgemäße und modifizierte

- 40 Mischhydroxide aus handelsüblichem Hydrotalkit hergestellt:

17

Beispiel 16 (Hydrotalkit + Benzoesäure)

10 g getrockneter Hydrotalkit wurden zusammen mit 4 g Benzoesäure in einem Autoklaven unter Rühren auf 150°C aufgeheizt. Dabei stieg
5 der Druck um ca. 5 bar. Der Autoklav wurde entspannt und die Mischung weitere vier Stunden bei 150°C behandelt. Anschließend wurde das Produkt eine Stunde lang bei 200°C im Trockenschrank behandelt.

10 Beispiel 17 (Hydrotalkit + n-Decanol)

10 g getrockneter Hydrotalkit wurden in 200 g n-Decanol bei 60°C 30 Minuten lang mittels eines Intensivrührers dispergiert. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert.

15

Beispiel 18 (Hydrotalkit + Benzoesäure)

900 g getrockneter Hydrotalkit wurden zusammen mit 90 g Benzoesäure in einem 5-Liter-Pflugscharmischer bei 80°C vier Stunden
20 lang behandelt. Der Mischer lief mit einer Drehzahl von 140 U/Minute. Anschließend wurde das Produkt bei 150°C eine Stunde lang im Trockenschrank behandelt.

Ethoxylierungen mit den modifizierten Mischhydroxiden

25

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Ethoxylierung:

1 mol Dodecanol (186 g) wurde mit 0,5 Gew.-% Katalysator aus den Beispielen 1 bis 12 bzw. den Vergleichsbeispielen 14 oder 15 in
30 einem Stahlautoklaven vorgelegt und bei 120°C 1 Stunde lang unter Vakuum entwässert. Anschließend wurde die Temperatur auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur wurden 5 mol Ethylenoxid (220 g) aufgepreßt. Dabei wurde die Ethylenoxid-Zufuhr so geregelt, daß der Autoklaveninnendruck nicht über 6 bar stieg. Nach beendeter
35 Ethylenoxid-Zufuhr wurde bei 170°C bis zur Druckkonstanz nachgerührt. Das erhaltene Produkt wurde heiß filtriert.

In Tabelle 2 sind Reaktionszeiten, Polyethylenglykol-Werte (bezogen auf PEG 400), Restalkoholgehalte und Homologenver-
40 teilungen angegeben. Letztere sind mittels Gaschromatographie ermittelt worden und in Flächenprozent angegeben.

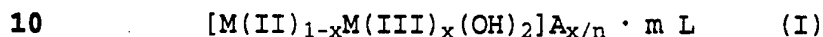
Man erkennt aus den Beispielen, daß im Vergleich zum Stand der Technik (Vergleichsbeispiel 14 und 15) eine Verbesserung bezüglich
45 Polyethylenglykol-Wert und Maximum in der Homologenverteilung erreicht wurde. Die Restalkoholgehalte sind in vielen Fällen niedriger als bei den Vergleichsbeispielen.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Reaktionszeit [h]	Gehalt an Polyethylen- glykol [Gew.-%]	Restalkohol- gehalt [Gew.-%]	Homologenverteilung [Flächen-%]										
				E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀	E ₁₁
1	2	1,7	0,5	1,1	2,8	10,1	21,2	29,4	20,1	9,0	4,2	1,0	0,6	0
2	1,5	1,4	0,4	0,9	2,3	9,2	19,8	31,3	21,4	9,5	3,8	0,9	0,5	0
3	2	1,9	0,5	1,2	2,8	10,2	21,5	29,0	20,2	9,2	4,2	1,1	0,6	0
4	2	2,0	0,7	1,3	2,7	10,0	21,7	29,5	19,9	8,8	3,5	1,5	0,4	0
5	2,25	2,0	0,8	1,2	2,6	11,0	20,9	29,3	19,5	9,0	3,6	1,7	0,4	0
6	2	1,8	0,3	0,7	2,2	9,0	21,2	31,9	20,8	8,9	3,5	0,8	0,2	0
7	2	1,5	0,6	1,2	3,0	9,9	20,9	29,0	20,4	9,1	4,2	1,1	0,5	0
8	3,5	1,5	0,5	0,8	2,0	10,0	19,9	29,9	22,4	9,5	3,5	1,0	0,5	0
9	1	1,0	0,5	1,1	2,9	10,2	21,7	29,0	20,0	9,0	4,0	1,0	0,6	0
10	1,5	1,1	0,5	1,2	3,8	12,0	20,0	26,5	18,5	9,5	4,7	2,0	1,0	0,3
11	1	0,8	0,3	1,0	2,9	10,0	20,5	30,1	20,9	9,3	4,0	1,0	0,3	0
12	1	1,1	0,3	1,1	2,8	10,4	20,9	28,0	18,7	10,0	5,0	1,9	0,6	0,1
zum Vergleich:														
14	2,5	2,2	0,7	1,7	3,9	12,2	23,0	25,0	20,1	7,5	3,8	1,3	0,6	0,2
15	1,5	1,7	0,5	1,7	5,3	13,0	21,3	26,0	19,0	7,5	3,0	1,2	0,4	0,1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten durch
 5 Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit
 C₂- bis C₄-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven
 modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids
 der allgemeinen Formel I oder II



in denen

15

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

20

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,

25

als Alkoxylierungskatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischhydroxid als Additive

30

(a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze,

(b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,

35

(c) Halbester von Dicarbonsäuren oder deren Salze,

(d) Carbonsäureanhydride,

(e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder deren Salze,

(f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate,

(g) langkettige Paraffine,

40

(h) Polyetherole oder Polyetherpolyole oder

(j) Alkohole oder Phenole, welche nicht zwischen den Schichten des Mischhydroxids I oder II eingebaut sind,

enthält.

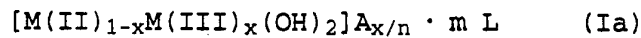
45

20

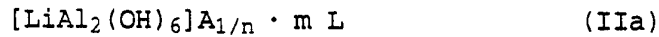
2. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach Anspruch 1 in Gegenwart eines Mischhydroxids der allgemeinen Formel I, in der M(II) Magnesium, M(III) Aluminium und A Carbonat bedeutet.
- 5
3. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischhydroxid I oder II als Additive Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein
- 10 bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, Phenyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren, Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren, Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C₁- bis -C₁₈-alkylhalbester, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkalimetall-Dodecylsulfate, n-Dodecan, n-Alkanole mit 9 bis 18 C-Atomen oder Salze der genannten Säuren enthält.
- 15
4. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Additive (a) bis (j) im molaren Verhältnis zu den Mischhydroxiden I oder II von 0,01:1 bis 10:1 einsetzt.
- 20
5. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 4 durch Umsetzung von C₁- bis C₃₀-Alkanolen oder C₃- bis C₃₀-Alkenolen als Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen.
- 25
6. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischhydroxide I oder II in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, einsetzt.
- 30
7. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 80 bis 230°C und Drücken von 2 bis 10 bar durchführt.
- 35
8. Verwendung von mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I und II gemäß Anspruch 1 als Alkoxylierungskatalysatoren bei der Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden.
- 40
- 45

21

9. Aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide der allgemeinen Formel Ia und IIa



5



in denen

- 10 M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,
 M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,
 A mindestens ein anorganisches Anion und
 L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,
 n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei
 15 mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und
 x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und
 m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,

20 welche mit

- (a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
 (b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren
 25 Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
 (c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,
 (d) Carbonsäureanhydriden,
 (e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren
 30 Salzen,
 (f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfaten,
 (g) langkettigen Paraffinen,
 (h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen oder
 (j) Alkoholen oder Phenolen, welche nicht zwischen den
 35 Schichten des Mischhydroxids Ia oder IIa eingebaut sind,

als Additiven modifiziert sind,

40 mit Ausnahme von Benzoesäure und seinen Salzen im Falle von Lithium-Aluminium-Mischhydroxid mit Schichtstruktur,

mit Ausnahme von Terephthalsäure, p-Toluolsulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, p- und o-Chlorzimtsäure und den entsprechenden Salzen und von n-Dodecylsulfat im Falle von
 45 Magnesium-Aluminium-Mischhydroxiden mit Schichtstruktur

22

sowie mit Ausnahme von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Pyridindicarbonsäuren im Falle von Calcium-Aluminium-Mischhydroxiden.

- 5 10. Verfahren zur Herstellung von Mischhydroxiden Ia und IIa
gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Verbindungen Ia oder IIa aus wäßrigen Lösungen von M(II)-
und M(III)-Salzen bzw. wäßrigen Lösungen von Lithium- und
Aluminiumsalzen alkalisch in Gegenwart der Additive (a) bis
10 (j) fällt.
11. Verfahren zur Herstellung von Mischhydroxiden Ia und IIa
gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht
modifizierten Mischhydroxide mit den Additiven (a) bis (j)
15 in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei
Temperaturen von 0 bis 200°C umsetzt.
12. Verfahren zur Herstellung von Mischhydroxiden Ia und IIa
gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht
20 modifizierten Mischhydroxide auf Temperaturen > 200°C er-
wärmt, wobei die Temperatur nur so hoch gewählt werden darf,
daß das Mischhydroxid anschließend wieder vollständig in die
ursprüngliche Kristallstruktur zurückkehren kann, das so be-
handelte Mischhydroxid mit den Additiven (a) bis (j) umsetzt
25 und anschließend gegebenenfalls mit Wasser nachbehandelt.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/02195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C43/11 C07C41/03 C01B13/14 C01F7/00

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)

IPC 6 C07C C01F C01B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,40 10 606 (HENKEL) 10 October 1991 see page 4, lines 55-68; claims cited in the application ---	1-8
A	DE,A,40 34 305 (HENKEL) 30 April 1992 see page 3, line 53- page 4, line 6; claims cited in the application ---	1-8
A	WO,A,92 11224 (BP) 9 July 1992 see page 3, lines 3-29; page 4, line 22 - page 5, line 27; claims cited in the application --- -/-	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

6 December 1994

Date of mailing of the international search report

14. 12. 94

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

WRIGHT, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/02195

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 063 631 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 3 November 1982 see page 6, line 21 - page 7, line 22; example 1 ----	9,11
X	DE,A,41 40 746 (HENKEL) 17 June 1993 see example 4 ----	9,11
X	WO,A,92 20619 (HENKEL) 26 November 1992 see page 6 - page 23 ----	9-11
X	US,A,4 774 212 (M. A. DREZDON) 27 September 1988 see column 2, line 34 - line 44; examples 4-6 -----	9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/02195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4010606	10-10-91	WO-A- 9115441 EP-A- 0523089 TR-A- 25441 US-A- 5292910	17-10-91 20-01-93 01-05-93 08-03-94
DE-A-4034305	30-04-92	WO-A- 9207795 EP-A- 0555246 JP-T- 6502139 US-A- 5326891	14-05-92 18-08-93 10-03-94 05-07-94
WO-A-9211224	09-07-92	AU-A- 9096691 EP-A- 0515636 JP-T- 5503946	22-07-92 02-12-92 24-06-93
EP-A-0063631	03-11-82	NONE	
DE-A-4140746	17-06-93	NONE	
WO-A-9220619	26-11-92	DE-A- 4117034 EP-A- 0586446 JP-T- 6507599	26-11-92 16-03-94 01-09-94
US-A-4774212	27-09-88	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07C43/11 C07C41/03 C01B13/14 C01F7/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C07C C01F C01B

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,40 10 606 (HENKEL) 10. Oktober 1991 siehe Seite 4, Zeilen 55-68; Patentansprüche. Dokument in der Beschreibung genannt ---	1-8
A	DE,A,40 34 305 (HENKEL) 30. April 1992 siehe Seite 3, Zeile 53-Seite 4, Zeile 6; Patentansprüche. Dokument in der Beschreibung genannt ---	1-8
A	WO,A,92 11224 (BP) 9. Juli 1992 siehe Seite 3, Zeilen 3-29; Seite 4, Zeile 22-Seite 5, Zeile 27; Patentansprüche. Dokument in der Beschreibung genannt --- -/--	1-8

☒ 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

6. Dezember 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14. 12. 94

Name und Postanschrift der Internationale 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

WRIGHT, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 063 631 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 3. November 1982 siehe Seite 6, Zeile 21 - Seite 7, Zeile 22; Beispiel 1 ---	9,11
X	DE,A,41 40 746 (HENKEL) 17. Juni 1993 siehe Beispiel 4 ---	9,11
X	WO,A,92 20619 (HENKEL) 26. November 1992 siehe Seite 6 - Seite 23 ---	9-11
X	US,A,4 774 212 (M. A. DREZDON) 27. September 1988 siehe Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 44; Beispiele 4-6 -----	9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4010606	10-10-91	WO-A- 9115441	17-10-91
		EP-A- 0523089	20-01-93
		TR-A- 25441	01-05-93
		US-A- 5292910	08-03-94
DE-A-4034305	30-04-92	WO-A- 9207795	14-05-92
		EP-A- 0555246	18-08-93
		JP-T- 6502139	10-03-94
		US-A- 5326891	05-07-94
WO-A-9211224	09-07-92	AU-A- 9096691	22-07-92
		EP-A- 0515636	02-12-92
		JP-T- 5503946	24-06-93
EP-A-0063631	03-11-82	KEINE	
DE-A-4140746	17-06-93	KEINE	
WO-A-9220619	26-11-92	DE-A- 4117034	26-11-92
		EP-A- 0586446	16-03-94
		JP-T- 6507599	01-09-94
US-A-4774212	27-09-88	KEINE	