

(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
16. Januar 2014 (16.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/008977 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 67/10 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01) C07C 47/02 (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01) C07C 53/126 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01) C07C 51/145 (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01) C07C 51/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/001803

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juni 2013 (19.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 014 396.6 13. Juli 2012 (13.07.2012) DE

(71) Anmelder: OXEA GMBH [DE/DE]; Otto-Roelen-Straße
3, 46147 Oberhausen (DE).

(72) Erfinder: JOHNNEN, Leif; Fürstenring 47, 46562 Voerde
(DE). FREY, Guido, D.; Ulmenweg 10, 64560 Riedstadt
(DE). EISENACHER, Matthias; In der Luft 2, 46485
Wesel (DE). GEDRICH, Kristina; Carlo-Schmid-Str. 25,
40505 Düsseldorf (DE). STRUTZ, Heinz; Jockenstraße
18, 47445 Moers (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2014/008977 A1

(54) Title: VINYL ESTERS OF ISONONANOIC ACID STARTING FROM 2-ETHYL HEXANOL, METHODS FOR THE
PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : VINYLESTER DER ISONONANSÄURE AUSGEHEND VON 2-ETHYLHEXANOL, VERFAHREN ZU
SEINER HERSTELLUNG SOWIE SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to the vinyl ester of isononanoic acid starting from 2-ethyl hexanol, a methods for the
production thereof comprising the dehydrogenation of 2-ethyl hexanol to an octene, which octene is then transformed into a
isononanoic acid extended by a carbon atom, which isononanoic acid is then reacted to the corresponding vinyl ester. The present
invention also relates to the use of the thus-produced vinyl ester in copolymers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft den Vinylester der Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol,
Verfahren zu seiner Herstellung umfassend die Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol zu einem Octen, das anschließend in eine um
ein Kohlenstoffatom verlängerte Isononansäure überführt wird, die nachfolgend zu dem entsprechenden Vinylester umgesetzt wird.
Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung des so hergestellten Vinylesters in Copolymeren.

5 Vinylester der Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol, Verfahren zu
seiner Herstellung sowie seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft den Vinylester der Isononansäure
10 ausgehend von 2-Ethylhexanol, Verfahren zu seiner Herstellung durch
Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol, Umsetzung des erhaltenen Octens zu
einer um ein Kohlenstoff verlängerten Isononansäure und anschließende
Umsetzung der so hergestellten Isononansäure zu dem entsprechenden
Vinylester sowie seine Verwendung.

15

Vinylester von höheren Carbonsäuren besitzen als Comonomere eine ge-
wisse wirtschaftliche Bedeutung. Mit ihnen können die Eigenschaften von
Polymeren, wie beispielsweise Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polystyrol
oder Polyacrylsäureestern modifiziert werden. So kann beispielsweise die
20 Hydrolysebeständigkeit von Dispersionsanstrichen erhöht werden. Auch für
die Herstellung von Klebstoffen werden Vinylester von höheren Carbonsäu-
ren eingesetzt. Als technisch bedeutend für diese Einsatzgebiete haben sich
Vinylester auf Basis von 2-Ethylhexansäure, Isononansäure, Laurinsäure
oder der Versaticsäuren 911, 10 und 1519 von Shell erwiesen. Diese höhe-
25 ren Carbonsäuren sind beispielsweise durch Oxidation von Aldehyden zu-
gänglich, die durch die Oxoreaktion hergestellt werden, oder durch die so-
genannte Koch-Synthese aus dem Olefin, Kohlenmonoxid und Wasser. Bei
Vinylestern auf Basis der 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure oder Isononan-
säure, falls die Isononansäure überwiegend aus 3,5,5-Trimethylhexansäure
30 besteht, liegen einheitliche Verbindungen vor, während bei Vinylestern der
Versaticsäuren 911 Gemische von hoch verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis
11 Kohlenstoffatomen und bei Vinylestern der Versaticsäuren 1519
Gemische von hochverzweigten Carbonsäuren mit 15 bis 19 Kohlenstoff-

atomen im Vinylester gebunden sind. Bei Vinylestern der Versaticsäure 10 sind strukturverschiedene hoch verzweigte Decansäuren wie Neodecansäuren derivatisiert.

- 5 Vinylester können durch Umsetzung der Isononansäuren mit Acetylen, vorzugsweise in Gegenwart von Zinksalzen bei Temperaturen von 200-230°C hergestellt werden (G. Hübner, Fette, Seifen, Anstrichmittel 68, 290 (1966); Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1983, Verlag Chemie, Band 23, Seiten 606-607; EP 1 057 525 A2) oder durch die sogenannten Transvinylierungsreaktion mit einem Vinylester einer anderen Carbonsäure, häufig Vinylacetat oder Vinylpropionat, in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1983, Verlag Chemie, Band 23, Seiten 606-607; Adelman, Journal Organic Chemistry, 1949, 14, Seiten 1057-1077; DE 199 08 320 A1, EP 0 15 497 340 A2, WO2011/139360 A1, WO2011/139361 A1).

Als Rohstoff für die industrielle Herstellung von Isononansäure dient der C4-Schnitt aus der Dampfspaltung von Naphtha. Seine Verfügbarkeit im Vergleich zu den C2- und C3-Spaltprodukten kann durch die Bedingungen 20 der Dampfspaltung gesteuert werden und richtet sich nach den Marktgegebenheiten. Aus den C4-Spaltprodukten wird zunächst 1,3-Butadien durch Extraktion oder durch Selektivhydrierung in n-Butene entfernt. Das erhaltene C4-Raffinat, auch als Raffinat I bezeichnet, enthält überwiegend die ungesättigten Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Buten sowie 25 die hydrierten Produkte n-Butan und Isobutan. Aus dem Raffinat I wird im nächsten Schritt Isobuten entfernt und das erhaltene, isobutenfreie C4-Gemisch bezeichnet man als Raffinat II.

Für die Isobutenabtrennung werden in der industriellen Produktion verschiedene Verfahren angewandt, bei denen man die relativ höchste Reaktivität 30 des Isobutens in dem Raffinat I ausnutzt. Bekannt ist die reversible protonenkatalysierte Wasseranlagerung zum tertiär-Butanol oder die Methanol-

anlagerung zum Methyl-tertiär-butylether. Aus diesen Additionsprodukten kann durch Rückspaltung wieder Isobuten zurückgewonnen werden (Weissermel, Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Auflage, 1988, Seiten 74-79).

- 5 Ebenfalls kann das butadienfreie C4-Raffinat bei erhöhter Temperatur und unter Druck mit einem sauren suspendierten Ionenaustauscher in Kontakt gebracht werden. Isobuten oligomerisiert zu Di-isobuten, Tri-isobuten und in geringem Maße zu höheren Oligomeren. Die Oligomere werden von den nicht reagierten C4-Verbindungen abgetrennt. Aus dem Oligomerisat kann
10 dann Di-isobuten oder Tri-isobuten destillativ rein gewonnen werden. Durch die Dimerisierung von n-Butenen mit Isobuten wird in geringem Maße Codimer gebildet (Weissermel, Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Auflage, 1988, Seite 77; Hydrocarbon Processing, April 1973, Seite 171-173).
- 15 Di-isobuten, entweder hergestellt durch die Oligomerisierung von durch Rückspaltung erhaltenem reinen Isobuten oder gewonnen im Zuge der Aufarbeitung eines butadienfreien Raffinat I, wird anschließend in ein um ein C-Atom verlängertes C9-Derivat überführt. Technisch betrieben wird die Hydroformylierung oder Oxo-Reaktion, bei der Di-isobuten mit Kohlen-
20 monoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Rhodium- oder Kobaltkatalysatoren in den entsprechenden Aldehyd umgewandelt werden. Da Di-isobuten in überwiegendem Maße die Octene 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten enthält, ergibt die Hydroformylierungsreaktion den C9-Aldehyd 3,5,5-Trimethylhexanal als Hauptbestandteil. Weitere C9-Isomere,
25 die in geringen Mengen zugegen sind, sind 3,4,4- und 3,4,5-Trimethylhexanal sowie 2,5,5-Trimethylhexanal, 4,5,5-Trimethylhexanal und 6,6-Dimethylheptanal. Durch Oxidation dieses Aldehydgemisches erhält man eine technisch verfügbare Isononansäure, die üblicherweise einen Gehalt an 3,5,5-Trimethylhexansäure von etwa 90% aufweist (Ullmanns Encyklopädie
30 der technischen Chemie, 4. Auflage, 1975, Verlag Chemie, Band 9, Seiten 143-145; EP 1 854 778 A1).

Di-isobuten kann ebenfalls nach der sogenannten Hydrocarboxylierung oder Koch-Reaktion mit Kohlenmonoxid und Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure in die hochverzweigte Isononansäure 2,2,4,4-Tetramethyl-1-pentansäure überführt werden. Aufgrund der zweifachen Alkylverzweigung an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom wird diese Isononansäure häufig auch als Neononansäure bezeichnet. (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1975, Verlag Chemie, Band 9, Seiten 143-145).

Auch die nach der Isobutenabtrennung im Raffinat II enthaltenen n-Butene werden technisch zu Butenoligomerisaten umgesetzt, aus denen isomere Octene abgetrennt werden, die über die Hydrocarboxylierung in die entsprechenden Isononansäuren überführt werden (DE 199 08 320 A1; EP 1 029 839 A1). Die Oligomerisierung von n-Butenen wird technisch an sauren Katalysatoren wie Zeolithen oder Phosphorsäure auf Trägern betrieben. Hierbei erhält man Octene, die Dimethylhexene als Hauptprodukt enthalten. Als weitere Verfahren sind der DIMERSOL-Prozess und der OCTOL-Prozess zu nennen. Der DIMERSOL-Prozess arbeitet mit löslichen Nickel-Komplexkatalysatoren und führt zu einem Octengemisch mit einem hohen Anteil an 3- und 5-Methylheptenen neben Dimethylhexenen und n-Octenen. Bei dem OCTOL-Prozess verwendet man geträgerte Nickel-Festbett-Katalysatoren und das erhaltene Octengemisch zeichnet sich durch einen geringen Verzweigungsgrad aus (DE 199 08 320 A1, WO 03/029180, Hydrocarbon Processing, February 1986, Seiten 31-33. Nach DE 199 08 320 A1 werden die jeweiligen, unterschiedlich verzweigten Octengemische über die Hydrocarboxylierung in die entsprechenden Isononansäuren überführt, die anschließend in die entsprechenden Vinylester umgewandelt werden. Vinylester aus Isononansäuren, die auf einem Octengemisch aus dem OCTOL-Prozess basieren, eignen sich als weichmachendes Comonomer. Vor dem Hintergrund, dass die Verfügbarkeit an Octenen basierend auf dem C4-Schnitt aus der Naphthaspaltung beschränkt ist und von den lokalen

Standortbedingungen abhängt, ist es wünschenswert, weitere Octenquellen auf Basis preiswert verfügbarer Großprodukte zu erschließen, die auf einfache Weise zu verschiedenen Standorten transportiert werden können.

2-Ethylhexanol steht als industrielles Großprodukt preiswert zur Verfügung, das ohne Probleme weitläufig vertrieben werden kann. 2-Ethylhexanol wird bekanntermaßen durch Hydroformylierung oder Oxo-Reaktion von Propylen zu n-Butyraldehyd mit nachfolgender alkalisch katalysierter Aldolkondensation zum 2-Ethylhexenal und anschließender Vollhydrierung zum 2-Ethylhexanol großtechnisch hergestellt (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1974, Verlag Chemie, Band 7, Seiten 214-215).

Auf die Verwendung von 2-Ethylhexanol zur Herstellung eines Octengemisches, das über die Dehydratisierung, Hydroformylierung und Hydrierung zu einem Isononanolgemisch verarbeitet wird, geht WO 03/029180 A1 kurz ein. Dabei steht die Einstellung der Viskosität der isomeren Phthalsäurealkylester im Mittelpunkt, die durch Veresterung von isomeren Nonanolen mit Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid erhalten werden. Hinweise, die Dehydratisierungsprodukte von 2-Ethylhexanol in Isononansäure zu überführen, werden nicht gegeben.

Die Nutzung von 2-Ethylhexanol als Octenquelle ermöglicht die Bereitstellung des Vinylesters der Isononansäure auf Basis von Propylen und mindert die Abhängigkeit von der Octenverfügbarkeit auf Butenbasis.

Die vorliegende Erfindung besteht daher in einem Verfahren zur Herstellung des Vinylesters der Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) 2-Ethylhexanol in Gegenwart eines Katalysators zu Octen dehydratisiert;

(b) das nach Schritt a) erhaltene Octen zu einer um ein Kohlenstoffatom verlängerten Isononansäure umsetzt; und

(c) die nach Schritt b) erhaltene Isononansäure zu dem entsprechenden Vinylester umsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls den Vinylester der Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol, dadurch erhältlich, dass man

(a) 2-Ethylhexanol in Gegenwart eines Katalysators zu Octen dehydratisiert;

(b) das nach Schritt a) erhaltene Octen zu einer um ein Kohlenstoffatom verlängerten Isononansäure umsetzt; und

(c) die nach Schritt b) erhaltene Isononansäure zu dem entsprechenden Vinylester umsetzt.

Die Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol kann sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase an einem dafür geeigneten Katalysator durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Dehydratisierung in der Gasphase bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 450°C, vorzugsweise von 250 bis 380°C unter Verwendung fachüblicher Reaktoren in Gegenwart saurer heterogener Katalysatoren wie Aluminiumoxid in seinen verschiedenen Modifikationen, Nickel niedergeschlagen auf Aluminiumoxid, oder Phosphorsäure niedergeschlagen auf Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid. Solche zur Dehydratisierung geeignete Heterogenkatalysatoren sind aus dem Stand der Technik her bekannt (GB 313426, US 2468764, US 2919973) und stehen beispielsweise als Al3996 der Firma BASF SE kommerziell zur Verfügung. US 2919973 behandelt die Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol an einem heterogenen Aluminiumoxidkatalysator bei Temperaturen um 350°C und bei einer Katalysatorbelastung von 2,4 bis 2,8 Liter 2-Ethylhexanol pro Liter Katalysator und Stunde. Der Stand der Technik gibt jedoch keine Auskunft über die Isomerenverteilung in dem erhaltenen Octengemisch.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren für die Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol eingesetzte Reaktor kann neben der Katalysatorschüttung noch weitere Füllkörper oder Einbauten enthalten, beispielsweise Raschigringe, Sättel, Pallringe, Filterplatten oder Kolonnenböden. Verwendet man Füllkörper, dann werden sie vorzugsweise oberhalb der Katalysatorschüttung angebracht, um das Totvolumen zu verringern. Wird in der Flüssigphase dehydratisiert, kann auf Rührvorrichtungen, Einbauten und Füllkörper verzichtet werden, so dass in dem Reaktionsgefäß nur der Dehydratisierungskatalysator anwesend ist. In der bevorzugten Arbeitsweise wird 2-Ethylhexanol in einem vorgeschalteten Verdampfer erhitzt und gasförmig über die Katalysatorschüttung geführt, gegebenenfalls unter Verwendung eines inerten Trägergases wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgase. Die Belastung V/Vh des heterogenen Katalysators kann über einen weiten Bereich variieren und beträgt im Allgemeinen von 0,2 bis 3,5 Liter 2-Ethylhexanol pro Liter Katalysator und Stunde. Das der Dehydratisierungszone entnommene Reaktionsgemisch wird anschließend kondensiert. Durch das abgespaltene Wasser fällt eine wässrige Phase an, die von der organischen Olefinphase durch einfache Phasentrennung separiert wird. Bei dem erhaltenen Octen handelt es sich um ein Gemisch strukturisomerer Octene mit den einfach verzweigten Octenen 2-Ethyl-1-hexen sowie cis/trans 3-Methyl-3-hepten und cis/trans 3-Methyl-2-hepten als Hauptkomponenten. Nennenswerte Mengen an Di-C8-Ethern werden nicht gebildet.

Das nach Entfernen des Spaltwassers erhaltene Octen wird anschließend ohne weitere Reinigung oder zweckmäßigerweise nach destillativer Aufreinigung in die entsprechende Isononansäure überführt.

In einer Ausführungsform wird das erhaltene Octen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Hydroformylierungsreaktion oder Oxo-Reaktion umgesetzt. Die eingesetzte Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bezeichnet man auch als Synthesegas.

Man führt die Hydroformylierungsreaktion in einem homogenen Reaktionssystem durch. Der Begriff homogenes Reaktionssystem steht für eine im Wesentlichen aus Lösungsmittel, falls zugesetzt, Katalysator, olefinisch ungesättigter Verbindung und Reaktionsprodukt zusammengesetzte homogene Lösung. Als besonders wirksame Lösungsmittel haben sich die höher siedenden Kondensationsverbindungen der herzustellenden Aldehyde, insbesondere die Trimeren der herzustellenden Aldehyde, erwiesen, die als Nebenprodukte bei der Hydroformylierung anfallen, sowie ihre Mischungen mit dem herzustellenden Isononanal, so dass ein weiterer Lösungsmittelzusatz nicht unbedingt erforderlich ist. In einigen Fällen kann sich jedoch ein Lösungsmittelzusatz als zweckmäßig erweisen. Als Lösungsmittel werden organische Verbindungen eingesetzt, in denen Ausgangsmaterial, Reaktionsprodukt und Katalysator löslich sind. Beispiele für solche Verbindungen sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol oder die isomeren Xylole und Mesitylen. Andere gebräuchliche Lösungsmittel sind Paraffinöl, Cyclohexan, n-Hexan, n-Heptan oder n-Octan, Ether, wie Tetrahydrofuran, Ketone oder Texanol® der Firma Eastman. Der Anteil des Lösungsmittels im Reaktionsmedium kann über einen weiten Bereich variiert werden und beträgt üblicherweise zwischen 20 und 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsgemisch. Die Hydroformylierung des Octens kann aber auch ohne Lösungsmittelzusatz erfolgen.

Die Hydroformylierungsreaktion wird in homogener organischer Phase in Gegenwart mindestens einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente durchgeführt. Die Umsetzung kann sowohl in Gegenwart sowie in Abwesenheit von komplexbildenden Organoelementverbindungen, die als Komplexliganden wirken, durchgeführt werden.

Wird die Hydroformylierungsreaktion in Gegenwart von Komplexliganden durchgeführt, eignet sich die Verwendung von Organophosphorverbindungen als Organoelementverbindungen. Derartige Komplexverbindungen und ihre Herstellung sind bekannt (US 3 527 809 A, US 4 148 830 A, US 4 247 486 A,

US 4 283 562 A). Sie können als einheitliche Komplexverbindungen oder auch als Gemisch unterschiedlicher Komplexverbindungen eingesetzt werden. Die Übergangsmetallkonzentration im Reaktionsmedium erstreckt sich über einen breiten Bereich von etwa 1 bis etwa 1000 Gew.-ppm und
5 beträgt vorzugsweise 10 bis 700 Gew.-ppm und insbesondere 25 bis 500 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das homogene Reaktionsgemisch. Als Katalysator kann die stöchiometrisch zusammengesetzte Übergangsmetall-Komplexverbindung Anwendung finden. Es hat sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, die Hydroformylierung in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus
10 Übergangsmetall-Komplexverbindung und freiem Komplexliganden durchzuführen, der mit dem Übergangsmetall keine Komplexverbindung mehr eingeht. Der freie Komplexligand kann der Gleiche sein wie in der Übergangsmetall-Komplexverbindung, es können aber auch von diesem verschiedene Komplexliganden eingesetzt werden. Zu den bevorzugten Komplexliganden
15 zählen Triarylphosphine wie Triphenylphosphin, Trialkylphosphine wie Tri(cyclohexyl)phosphin, Alkylphenylphosphine, organische Phosphite oder Diphosphite. Das molare Verhältnis von Übergangsmetall zu Komplexligand beträgt im Allgemeinen 1:1 bis 1:1000, es kann aber auch noch höher liegen. Bevorzugt setzt man das Übergangsmetall und den Komplexliganden in
20 einem molaren Verhältnis von 1:3 bis 1:500 und insbesondere von 1:50 bis 1:300 ein.

Die Hydroformylierungsreaktion in Gegenwart von Komplexliganden bezeichnet man häufig auch als modifizierte Variante, die üblicherweise bei
25 Temperaturen von 50 bis 180°C, vorzugsweise von 100 bis 160°C und Gesamtdrücken von 0,2 bis 30 MPa, vorzugsweise 1 bis 20 MPa, durchgeführt wird.

Die Hydroformylierungsreaktion kann ebenfalls in Abwesenheit von Komplexliganden nach der unmodifizierten Variante durchgeführt werden. Solche,
30 beispielsweise nicht mit Phosphinen oder Phosphiten modifizierte Übergangsmetallkatalysatoren und ihre Eignung als Katalysator zur Hydroformy-

lierung sind aus der Literatur her bekannt und sie werden als unmodifizierte Übergangsmetallkatalysatoren bezeichnet. Es wird in der Fachliteratur angenommen, dass die Übergangsmetallverbindung $HM(CO)_4$, die katalytisch aktive Übergangsmetallspezies bei der unmodifizierten Übergangsmetallkatalyse ist, obgleich dies aufgrund der vielen in der Reaktionszone nebeneinander ablaufenden Chemismen nicht eindeutig bewiesen ist.

Vorzugsweise verwendet man als Übergangsmetalle der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Eisen oder Ruthenium und insbesondere Kobalt oder Rhodium. Der modifizierte oder unmodifizierte Übergangsmetallkatalysator bildet sich unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion aus den eingesetzten Übergangsmetallverbindungen, wie deren Salzen, wie Chloriden, Nitraten, Sulfaten, Acetaten, Pentanoaten, 2-Ethylhexanoaten oder Isononanoaten, deren Chalkogeniden, wie Oxiden oder Sulfiden, deren Carbonylverbindungen, wie $M_2(CO)_8$, $M_4(CO)_{12}$, $M_6(CO)_{16}$, $M_2(CO)_9$, $M_3(CO)_{12}$, deren Organoübergangsmetallverbindungen, wie Carbonylacetylacetonaten oder Cyclooctadienylacetaten oder -chloriden, in Gegenwart von Kohlenmonoxid/Wasserstoffgemischen. Dabei kann die Übergangsmetallverbindung als Feststoff oder zweckmäßigerweise in Lösung eingesetzt werden. Als Übergangsmetallverbindung, die als Katalysatorvorstufe verwendet wird, eignet sich insbesondere Rhodiumisononanoat, Rhodiumacetat, Rhodium-2-ethylhexanoat oder Kobaltisononanoat, Kobaltacetat oder Kobalt-2-ethylhexanoat, oder $Co_2(CO)_8$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_2(CO)_8$, $Rh_4(CO)_{12}$ oder $Rh_6(CO)_{16}$ oder Cyclopentadienylrhodiumverbindungen, Rhodiumacetylacetonat oder Rhodiumdicarbonylacetylacetonat. Bevorzugt werden Rhodiumoxid und insbesondere Rhodiumacetat, Rhodium-2-ethylhexanoat und Rhodiumisononanoat eingesetzt.

Es ist aber auch möglich, den Übergangsmetallkatalysator in einer Vorcarbonylierungsstufe zunächst zu präformieren und ihn anschließend der eigentlichen Hydroformylierungsstufe zuzuführen. Die Bedingungen der

Präformierung entsprechen dabei im Allgemeinen den Hydroformylierungsbedingungen.

Da im Allgemeinen die Verwendung von nicht mit Komplexliganden modifizierten Übergangsmetallkatalysatoren einen geringeren Übergangsmetallgehalt erfordert, arbeitet man im Allgemeinen mit einer Übergangsmetallmenge von 1 bis 100 ppm, vorzugsweise 2 bis 30 ppm, bezogen auf das eingesetzte Octen. Ganz besonders wird Rhodium oder Kobalt in einer Menge von 2 bis 30 ppm, vorzugsweise von 5 bis 10 ppm, jeweils bezogen auf das eingesetzte Octen, verwendet.

Bei der Umsetzung des Octens mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Isononanal nach der unmodifizierten Variante arbeitet man zweckmäßigerweise bei höheren Drücken im Bereich von 5 bis 70 MPa, vorzugsweise von 5 bis 60 MPa und insbesondere von 10 bis 30 MPa. Geeignete Reaktionstemperaturen bewegen sich im Bereich von 50 bis 180°C, bevorzugt von 50 bis 150°C und insbesondere 100 bis 150°C.

Die Zusammensetzung des Synthesegases, d. h. die Anteile von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Gasgemisch, kann in weiten Grenzen variiert werden. Im Allgemeinen setzt man Gemische ein, in denen das Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff 5 : 1 bis 1 : 5 beträgt. Üblicherweise ist dieses Verhältnis 1 : 1 oder weicht von diesem Wert nur wenig ab. Die olefinische Verbindung kann als solche oder in Lösung der Reaktionszone zugeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Acetophenon, niedrigere aliphatische Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Dimethylformamid, lineare oder verzweigte gesättigte aliphatische Monohydroxyverbindungen wie Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol und gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan oder Cyclohexan.

Die Hydroformylierungsstufe kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Die Gewinnung der gewünschten Aldehyde aus dem rohen Hydroformylierungsprodukt erfolgt nach konventionellen Verfahren, beispielsweise durch Destillation. Isononanal und weitere flüchtige Komponenten werden als Kopfprodukte abgezogen und, bei Bedarf, einer weiteren Feinreinigung unterzogen.

Die eingesetzten Übergangsmetallmengen fallen im Destillationsrückstand an und werden gegebenenfalls nach Zusatz von frischer Übergangsmetallverbindung und Entnahme eines Teils der im Verlauf der Reaktion gebildeten Aldehydkondensationsprodukte in die Reaktionszone zurückgeführt.

Das erhaltene Gemisch isomerer Isononanale wird aufgereinigt, zweckmäßigerweise durch Destillation, und anschließend durch Oxidation in die entsprechende Isononansäure überführt, vorzugsweise durch die Oxidation in der Flüssigphase, obwohl andere Verfahrensausgestaltungen wie die Oxidation in der Gasphase nicht ausgeschlossen sind. Als Oxidationsmittel eignen sich übliche, zur Oxidation von aliphatischen Aldehyden geeignete Verbindungen wie Sauerstoff, sauerstoffenthaltende Gasgemische, Ozon, ozonhaltige Gasgemische, Peroxide, Persäuren, Metallsalze von Persäuren oder Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen, beispielsweise Kaliumpermanganat oder Braunstein. Aufgrund der guten Verfügbarkeit verwendet man als Oxidationsmittel zweckmäßig molekularen Sauerstoff oder Gasgemische, die molekularen Sauerstoff enthalten. Weitere Bestandteile derartiger Gasgemische sind inerte Gase, z. B. Stickstoff, Edelgase und Kohlendioxid. Der Anteil der inerten Bestandteile des sauerstoffenthaltenden Gasgemisches beträgt bis zu 90 Vol-%, insbesondere 30 bis 80 Vol-%. Die bevorzugten Oxidationsmittel sind Sauerstoff oder Luft.

Die Oxidation kann entweder unter Katalysatorzusatz oder in Abwesenheit von Katalysatoren durchgeführt werden. Als Katalysatoren eignen sich Übergangsmetalle oder Verbindungen von Übergangsmetallen, die in geringen

Mengen wie beispielsweise von 0,1 bis 5 ppm, berechnet als Übergangsmetall und bezogen auf eingesetzten Aldehyd, zugesetzt werden können wie Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium oder Kupfer. Eine solche Verfahrensführung wird
5 beispielsweise in DE 100 10 771 C1 oder DE 26 04 545 A1 beschrieben.

Ebenfalls kann die Umsetzung in Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen schwacher Säuren durchgeführt werden. Insbesondere bei der Oxidation von α -verzweigten Aldehyden, bei denen das dem Carbonylkohlenstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom die Verzweigung trägt,
10 empfiehlt der Stand der Technik die Anwesenheit von geringen Mengen an Alkalimetallcarboxylaten zur Selektivitätsverbesserung (DE 950 007, DE 100 10 771 C1). Auch kann eine Kombination von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten mit Übergangsmetallverbindungen, wie in EP 1 854 778 A1
15 behandelt, verwendet werden.

Bei der Oxidation des Isononanal, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgehend von 2-Ethylhexanol über die Dehydratisierung und Hydroformylierung des entsprechenden Octens hergestellt wird, ist die
20 Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten empfehlenswert, im Allgemeinen in einer Menge von 1 bis 30 mmol, vorzugsweise von 1 bis 15 mmol und insbesondere von 1 bis 8 mmol, je Mol Aldehyd, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall.

25 Es ist nicht erforderlich, die Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate als einheitliche Verbindung einzusetzen. Es ist ebenfalls möglich, Gemische dieser Verbindungen zu verwenden, wobei man jedoch zweckmäßigerweise Isononanoate verwendet. Vorzugsweise setzt man jedoch einheitliche Verbindungen ein, beispielsweise Lithium-, Kalium-, Natrium-, Calcium- oder
30 Bariumisononanoat.

Im Allgemeinen stellt man eine Alkali- oder Erdalkalimetallisononanoate enthaltende Lösung durch Neutralisation einer wässrigen, die Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung enthaltenden Lösung mit einem Überschuss an Isononansäure her und setzt diese Lösung dem zu oxidierenden Isononanal zu. Als Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen eignen sich besonders die Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate.

Es ist aber auch möglich, die Alkali- oder Erdalkalimetallisononanoate im Reaktionsgemisch zu erzeugen, indem man Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen zusetzt, die unter den Reaktionsbedingungen in die Isononanoate überführt werden. Beispielsweise lassen sich Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate oder -oxide in der Oxidationsstufe einsetzen. Ihr Zusatz kann entweder in fester Form oder als wässrige Lösung erfolgen.

Die Umsetzung mit dem Oxidationsmittel, vorzugsweise mit Sauerstoff oder sauerstoffenthaltenden Gasen, wird in einem Temperaturbereich von 20 bis 100°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man zwischen 20 und 80°C, insbesondere zwischen 40 und 80°C. Die Temperaturführung, konstante oder variable Temperatur, kann den individuellen Erfordernissen des Ausgangsmaterials und den Reaktionsgegebenheiten angepasst werden.

Die Umsetzung der Reaktionspartner erfolgt bevorzugt bei Atmosphärendruck. Die Anwendung erhöhten Drucks ist jedoch nicht ausgeschlossen. Üblicherweise arbeitet man in einem Bereich von Atmosphärendruck bis 1,5 MPa, vorzugsweise bei Atmosphärendruck bis 0,8 MPa.

Die zur Umwandlung des Isononanal in die entsprechende Isononansäure erforderliche Reaktionszeit hängt unter anderem ab von der Reaktionstemperatur und dem Mengenverhältnis der Reaktanten zueinander. Normalerweise beträgt sie 30 Minuten bis 20 Stunden, insbesondere 2 bis 8 Stunden.

Isononanal kann als solches oder gelöst in einem, unter den Reaktionsbedingungen inerten, Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie Aceton, Ester, z. B. Ethylacetat, Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol und Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol. Die
5 Konzentration des Aldehyds wird durch seine Löslichkeit in dem Lösungsmittel begrenzt.

Der Oxidationsschritt kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Eine Rückführung nicht umgesetzter Reaktionsteilnehmer ist in beiden
10 Fällen möglich.

Bei der erhaltenen Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol mit nachfolgender Hydroformylierung und Oxidation handelt es sich um ein Gemisch
15 stellungsisomerer aliphatischer C₉-Monocarbonsäuren mit in α -Position unverzweigten und einfachverzweigten Isononansäuren als Hauptkomponenten.

Nach der gaschromatographischen Analyse gemäß DIN 51405 (Fl.-%) liegen
20 als Hauptkomponenten 4-Methyloctansäure, 6-Methyloctansäure, 2,5-Dimethylheptansäure, 2,3-Dimethylheptansäure, 3-Ethylheptansäure, 2-Ethylheptansäure und 2-Ethyl-4-methylhexansäure vor sowie geringe Mengen an 2-Propyl-3-methyl-pentansäure und 2-Methyloctansäure. Geringe Mengen an n-Nonansäure sind ebenfalls zugegen.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren über die Hydroformylierungs- und Oxidationsreaktion hergestellte Isononansäure ist dadurch charakterisiert, dass die Hauptkomponenten 4-Methyloctansäure, 6-Methyloctansäure, 2,5-Dimethylheptansäure, 2,3-Dimethylheptansäure, 3-Ethylheptansäure, 2-Ethylheptansäure und 2-Ethyl-4-methylhexansäure in Summe mindestens
30 80 mol-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an stellungsisomeren aliphatischen C₉-Monocarbonsäuren, ausmachen.

Aus dem nach der Oxidation anfallenden Rohsäuregemisch wird mittels Destillation unter üblichen Bedingungen die reine Isononansäure gewonnen. Der die Alkali- oder Erdalkalimetallisononanoate und gegebenenfalls Übergangsmetalle enthaltende Destillationsrückstand wird abgetrennt und kann dem Einsatzaldehyd, gegebenenfalls nach Zugabe von frischen Alkali- oder Erdalkalimetallisononanoaten oder Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in die Isononanoate übergehen, sowie gegebenenfalls von frischen Übergangsmetallverbindungen wieder zugeführt werden.

10

Nach einer bewährten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens legt man Isononanal in einem geeigneten Reaktor, z. B. in einem mit einem Anströmboden versehenen Rohrreaktor, der gegebenenfalls noch Füllkörper enthält, vor und leitet den Sauerstoff oder das sauerstoffenthaltende Gasgemisch von unten durch den Aldehyd.

15

Entsprechend einer weiteren Ausführungsform verwendet man als Reaktor einen Rieselturm, der Füllkörper enthält. Über die Füllung lässt man den Aldehyd herabrieseln und leitet in den Turm gleichzeitig im Gleich- oder Gegenstrom Sauerstoff oder ein sauerstoffenthaltendes Gasgemisch ein.

20

Ebenfalls kann das durch Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol erhaltene Octen durch die Hydrocarboxylierung mit Kohlenmonoxid und Wasser nach der sogenannten Koch-Reaktion in ein Gemisch hochverzweigter Isononansäuren überführt werden (Weissermel, Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Auflage, 1988, Seiten 150-152; J. Falbe, Carbon Monoxide in Organic Synthesis, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1970, Seiten 127-135). Die Umsetzung wird in Gegenwart von stark sauren Protonen-Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure oder Phosphorsäure durchgeführt, häufig auch im Gemisch mit Lewissäuren wie Bortrifluorid oder Antimonpentafluorid. Ein geeignetes Katalysatorsystem für die Hydrocarboxylierung von Olefinen ist

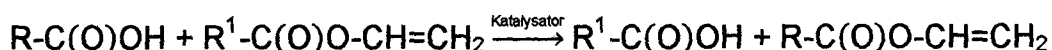
30

ein Gemisch aus Bortrifluorid und Phosphorsäure im Molverhältnis 1,5 zu 1 und aus WO 93/22270 A1 bekannt. Nach EP 1 281 700 A1 kann sich dieses Molverhältnis über einen Bereich von 0,5 zu 1 bis 5,0 zu 1 erstrecken. Die Umsetzung des Octens erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen
 5 60 und 140°C und bei einem Kohlenmonoxiddruck von 5 bis 12 MPa in Gegenwart von Wasser in einer Menge von 8 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge.

Nach erfolgter Reaktion wird die organische Phase von der wässrigen Phase
 10 getrennt und durch Wasserwäsche gereinigt. Nach mechanistischen Vorstellungen bildet sich unter den stark sauren Reaktionsbedingungen unter Protonenanlagerung zunächst ein tertiäres Carbeniumion in dem Olefingestütz aus, an das Kohlenmonoxid unter Bildung eines Acyliumkations addiert, das anschließend mit Wasser abgesättigt wird. Durch diese Reaktionsfolge
 15 bildet sich bei der Hydrocarboxylierung des Octens eine Isononansäure mit tertiären Strukturisomeren, die an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom zwei α,α -Alkylreste tragen und eine sogenannte Neo-Struktur besitzen.

20 Anschließend wird die erfindungsgemäß hergestellte Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol zu dem entsprechenden Vinylester umgesetzt. Dies kann beispielsweise durch Umsetzung der Isononansäure mit Acetylen, vorzugsweise in Gegenwart von Zinksalzen, bei Temperaturen von 200-230°C erfolgen (G. Hübner, Fette, Seifen, Anstrichmittel 68, 290
 25 (1966), Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1983, Verlag Chemie, Band 23, Seiten 606-607; EP 1 057 525 A2).

Es ist ebenfalls möglich, die so erhaltene Isononansäure einer sogenannten Transvinylierungsreaktion mit einem Vinylester einer anderen Carbonsäure zu unterziehen:



wobei R gleich C8 ist und R¹ häufig Methyl oder Ethyl bedeutet, so dass als Transvinylierungsreagenz beispielsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat verwendet wird (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1983, Verlag Chemie, Band 23, Seiten 606-607). Um das chemische

5 Gleichgewicht in Richtung des gewünschten Vinylesters zu drängen, verwendet man häufig einen Überschuss an dem Transvinylierungsreagenz R¹-C(O)O-CH=CH₂ und entfernt gleichzeitig die gebildete Carbonsäure aus dem Reaktionsgemisch. Die kontinuierliche oder semi-kontinuierliche Verfah-

10 rensführung kann beispielsweise als Reaktivdestillation ausgestaltet werden (EP 0 497 340 A2) oder als Blasensäule mit aufgesetzter Säule, der noch zusätzlich eine Rektifikationssäule und eine Stripp-Säule nachgeschaltet sind (WO 2011/139360 A1 und WO 2011/139361 A1).

Es ist aber auch möglich, die Transvinylierungsreaktion ohne Entzug eines

15 Reaktionspartners kontinuierlich durchzuführen und das erhaltene Reaktionsgemisch in einem separaten Aufarbeitungsteil in die einzelnen Komponenten aufzuspalten, eine Vorgehensweise, die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 10 2012

20 002282.4 behandelt wird. Bei dieser Verfahrensweise kann die Transvinylierungsreaktion sowohl bei Normaldruck als auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden, im Allgemeinen bis zu einem Druck von 15 MPa, vorzugsweise von 0,5 bis 8 MPa und insbesondere von 0,8 bis 2 MPa. Als ganz besonders geeignet haben sich Reaktionseinstellungen bei einer Temperatur von 90 bis 140°C und bei einem Druck von 0,8 bis 2 MPa erwiesen. Aber

25 auch bei Normaldruck und insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von 60 bis 150°C werden ebenfalls sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeuten an dem gewünschten Vinylester der Isononansäure erzielt.

Als Reaktionsgefäß eignet sich ein Rohrreaktor, wie ein beliebig angeordnetes

30 Strömungsrohr, zum Beispiel ein senkrecht stehendes oder ein waagrecht angeordnetes Strömungsrohr oder ein mehrfach geschlängeltes Strömungsrohr. Der Rohrreaktor kann als Leerrohr betrieben werden, er kann

- jedoch ebenfalls Füllkörper oder Einbauten enthalten, beispielsweise Raschigringe, Sättel, Pallringe, Wendel, Strombrecher oder statische Mischer oder Mischerpackungen. Statische Mischelemente stehen kommerziell zur Verfügung und werden beispielsweise als Sulzermischer oder
- 5 Kenicksmischer angeboten mit speziellen Produktlinien für das Vermischen unterschiedlich viskoser Flüssigkeiten. Der Rohrreaktor kann ebenfalls mit einem Umpump und gegebenenfalls mit einem Wärmetauscher versehen werden.
- 10 Ebenfalls kann die Transvinylierungsreaktion kontinuierlich in einem Rührkessel oder in einer Rührkesselkaskade drucklos oder unter Druck durchgeführt werden. Die Isononansäure und das Transvinylierungsreagenz $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ werden entweder getrennt oder als Gemisch kontinuierlich eingespeist und das im stationären Zustand befindliche Reaktionsgemisch
- 15 wird kontinuierlich abgeführt. Ebenfalls ist die kontinuierliche Reaktionsführung in fachüblichen Reaktorausführungen, wie in einem Schlaufenreaktor unter Nutzung der Wärmekonvektion oder in einem Mehrkammerreaktor möglich. Das Reaktionsgefäß kann ebenfalls als zylindrischer Reaktor mit einer axial angeordneten Düse für den Einlass des flüssigen, katalysatorhaltigen Gemisches aus der Isononansäure und dem Transvinylierungsreagenz
- 20 $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ ausgestaltet werden, der zusätzlich noch zur Erzeugung einer internen Zwangsströmung ein axial angeordnetes Leitrohr enthält.
- Es hat sich eine Belastung des Reaktionsgefäßes V/Vh mit einem zuvor her-
- 25 gestellten Gemisch aus dem Transvinylierungsreagenz und der Isononansäure von $0,4$ bis $7,0 h^{-1}$, vorzugsweise von $0,7$ bis $6,2 h^{-1}$, bezogen auf das Reaktorvolumen und Zeit, als vorteilhaft erwiesen. Werden beide Edukte getrennt aber gleichzeitig in das Reaktionsgefäß eingeleitet, beträgt die Belastung V/Vh des Reaktionsgefäßes mit dem Transvinylierungsreagenz
- 30 von $0,02$ bis $6,0 h^{-1}$ und mit der Isononansäure von $0,1$ bis $6,7 h^{-1}$, jeweils bezogen auf das Reaktorvolumen und Zeit.

Es ist ebenfalls möglich, die Transvinylierungsreaktion in einem geschlossenen Reaktionsgefäß absatzweise durchzuführen. Dabei hat sich eine Verfahrensführung bei Temperaturen von 60 bis 150°C und bei Drücken von Eigendruck bis 5 MPa als zweckmäßig erwiesen. Der gewünschte Druck
5 kann beispielsweise durch Aufpressen eines Inertgases wie Stickstoff oder Edelgase eingestellt werden.

Als Transvinylierungsreagenz $R^1C(O)O-CH=CH_2$ verwendet man vorzugsweise Vinylacetat mit R^1 gleich Methyl oder Vinylpropionat mit R^1 gleich
10 Ethyl. Aber auch Vinylester höherer Carbonsäuren wie Vinyllaurat mit R^1 gleich Undecyl können eingesetzt werden, wenn ihre Verwendung bei der nachfolgenden Aufarbeitung des Reaktionsgemisches als zweckmäßig erscheint. Üblicherweise wird das erhaltene Reaktionsgemisch durch Destillation aufgereinigt.

15

Bezogen auf Isononansäureeinsatz kann das Transvinylierungsreagenz $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ in einem molaren Verhältnis von 0,1 zu 1 bis 10 zu 1, vorzugsweise von 0,2 zu 1 bis 5 zu 1, eingesetzt werden. Seine Menge richtet sich ebenfalls nach den physikalischen Eigenschaften der Einsatzstoffe
20 und den gebildeten Reaktionspartnern und danach, auf welche Weise das Reaktionsgemisch möglichst vorteilhaft aufgearbeitet werden kann.

Vinylacetat hat sich aufgrund der kostengünstigen Verfügbarkeit, seines Siedepunktes und des Siedepunktes der in der Transvinylierungsreaktion
25 gebildeten Essigsäure als vorteilhaftes Transvinylierungsreagenz erwiesen. Das Reaktionsgemisch wird üblicherweise destillativ aufgearbeitet und überschüssiges Vinylacetat, gebildete Essigsäure und der gewünschte Vinylester der Isononansäure werden als flüchtige Komponenten abgezogen und weiter aufgetrennt. Im Rückstand verbleibt Isononansäure zusammen mit dem
30 Transvinylierungskatalysator. Der katalysatorhaltige Rückstand wird nach optionalem Ausschleusen eines hochsiederhaltigen Teilstromes wieder in die

Transvinylierungsreaktion zurückgeführt, gegebenenfalls nach Zugabe von Frischkatalysator oder frischen Liganden.

5 Es ist ebenfalls möglich, Vinylacetat im molaren Unterschuss bis zu 0,1 zu 1, vorzugsweise bis zu 0,2 zu 1, bezogen auf den molaren Isononansäureein-
satz zu verwenden. Dadurch kann der Aufwand zur Abtrennung des Vinylacetats verringert werden.

10 Die bei der Transvinylierungsreaktion mit Vinylacetat freigesetzte Essigsäure kann nach Aufreinigung für nachfolgende Derivatisierungsreaktionen verwendet werden, beispielsweise zur Herstellung von Vinylacetat durch Umsetzung mit Ethylen und Sauerstoff an festen, palladiumhaltigen Trägerkatalysatoren (Weissermel, Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Auflage, 1988, Seiten 244-247).

15

Die Veresterung der gewonnenen Essigsäure mit niedrigen aliphatischen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol oder iso-Butanol ergibt die entsprechenden Acetatester wie n-Propylacetat, iso-Propylacetat, n-Butylacetat oder iso-Butylacetat. Die Veresterung von
20 Essigsäure mit niedrigen aliphatischen Alkoholen ist an sich bekannt (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1983, Verlag Chemie GmbH, Band 11, Seiten 68-70; Band 19, Seiten 457-458). Weitere beispielhafte Derivate, die nach an sich bekannten Verfahren aus der freigesetzten Essigsäure hergestellt werden können, sind Acetylhalogenide,
25 Amide, Carbonsäureanhydride, Chloressigsäuren oder Ethanol.

Als Transvinylierungskatalysatoren eignen sich Verbindungen der Übergangsmetalle aus der Platingruppe Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin, insbesondere Palladium und Ruthenium, die modifiziert
30 mit ein- oder mehrzähligen Organostickstoff- oder Organophosphorliganden oder in unmodifizierter Form eingesetzt werden können. Die Gesamtkonzentration des Übergangsmetalls oder der Übergangsmetalle, wenn eine

- Mischung davon verwendet wird, beträgt im Allgemeinen von 0,005 bis 1 mol-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 und insbesondere von 0,02 bis 0,25 mol-%, jeweils bezogen auf die im Unterschuss eingesetzte Ausgangsverbindung. Rutheniumverbindungen werden beispielsweise unmodifiziert eingesetzt und Palladiumverbindungen häufig modifiziert mit 2,2'-Bipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin oder unmodifiziert zusammen mit einer Alkalimetallverbindung, wie Lithiumacetat, und einem redoxaktiven Übergangsmetall, beispielsweise zweiwertigem Kupfer in Form von Halogeniden.
- 5
- 10 Das erhaltene Vinylisononanoat kann in Copolymeren verwendet werden. Es eignet sich als Comonomer in Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polystyrol oder Polyacrylsäureestern, welche die Hydrolysebeständigkeit und Feuchtaufnahme von Anstrichen vorteilhaft beeinflussen.
- 15 In den folgenden Beispielen wird die Herstellung von Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol sowie ihre Umsetzung zu dem Vinylester beschrieben.

Beispiele

I. Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol

- 5 Zur Dehydratisierung wurde ein Quarzrohr mit einer Länge von 1,3 Meter und einem Durchmesser von 0,03 Meter verwendet, bei dem sich die beheizte Zone über 1,1 Meter erstreckte. Das Quarzrohr wurde mit 250 ml des sauren Katalysators Al 3996 der Firma BASF SE in Form von 3x3 Millimeter großen Tabletten bestückt. Das Totvolumen wurde mit Glasringen aufgefüllt.
- 10 2-Ethylhexanol wurde in einem vorgeschalteten Verdampfer verdampft und mit Hilfe eines Stickstoffstromes als Trägergas bei Normaldruck über die Katalysatorschüttung bei einer Temperatur von 350°C und mit einer Belastung von 0,5 Liter je Liter Katalysatorvolumen und Stunde gefahren. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde in einem nachgeschalteten Auffang-
- 15 gefäß kondensiert und die wässrige Phase wurde abgetrennt. Die angefallene organische Phase wies folgende gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung auf (Fl.-%, gemäß DIN 51405):

Vorlauf/C4-C7-Kohlenwasserstoffe	0,3
andere C8-Olefine	9,6
2-Ethyl-1-hexen	7,6
cis-3-Methyl-3-hepten	14,6
trans-3-Methyl-3-hepten	28,8
cis-3-Methyl-2-hepten	16,2
trans-3-Methyl-2-hepten	23,9
n-Octene	0,8
Nachlauf	0,1

20

II. Hydroformylierung des gemäß Schritt I. erhaltenen Octens

- Das nach Schritt I erhaltene rohe Octen wurde in Gegenwart von 5 ppm Rhodium, zugegeben in Form einer Lösung von Rhodium-2-ethylhexanoat in
- 25 2-Ethylhexanol und bezogen auf Octeneinsatz, bei einer Temperatur von 140°C und bei einem Synthesegasdruck von 19 MPa über einen Zeitraum

von drei Stunden hydroformyliert. Die molare Zusammensetzung des Synthesegases betrug 1 Mol Wasserstoff zu 1 Mol Kohlenmonoxid. Das erhaltene rohe Hydroformylierungsprodukt wies folgende gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung (Fl.-%, gemäß DIN 51405) auf:

5

Vorlauf	0,1
C8-Kohlenwasserstoffe	8,5
Zwischenlauf	0,2
Isononanal	88,1
n-Nonanal	1,4
Nachlauf	1,7

Die Ergebnisse weiterer Hydroformylierungsversuche mit einem über die Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol erhaltenen Octen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Vor Einsatz wurde das rohe Octen an einer Claisenbrücke zur Nachlaufabtrennung bei einer Kopftemperatur von 119-122°C und bei Normaldruck destilliert. Die Einsatzoctene sowie die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert (Angabe in Fl.-%, gemäß DIN 51405).

15

Tabelle 1: Hydroformylierung von Octenen, erhalten durch die 2-Ethylhexanoldehydratisierung

Beispiel	Ila	Iib
Einsatz Edukt	destilliert	destilliert
GC-Analyse Edukt (%)		
Vorlauf/C4-C7-Kohlenwasserstoffe	0,3	0,4
andere C8-Olefine	5,9	7,7
2-Ethyl-1-hexen	9,3	9,2
cis-3-Methyl-3-hepten	15,2	15,0
trans-3-Methyl-3-hepten	27,4	27,1
cis-3-Methyl-2-hepten	16,1	15,6
trans-3-Methyl-2-hepten	25,2	24,7
n-Octene	0,5	0,2
Nachlauf	0,1	0,1

Versuchsbedingungen		
Rh-Konzentration [ppm], bezogen auf Octeneinsatz	20	10
Druck [MPa]	19	27
Temperatur [°C]	140	140
Reaktionszeit [h]	2	2
GC-Analyse Produkt (%)		
Vorlauf	0,1	0,1
C8-Kohlenwasserstoffe	2,5	1,1
Zwischenlauf	0,3	0,1
iso-Nonanale	90,8	94,7
n-Nonanal	2,0	1,4
Nachlauf	4,3	2,6

- Die unter Verwendung von Triphenylphosphin als Komplexligand durchgeführten Hydroformylierungsversuche mit dem über die Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol erhaltenen Octen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Es kam undestillierte Ware zum Einsatz. Die Einsatz-octene sowie die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert (Angaben in Fl.-%, gemäß DIN 51405).

Tabelle 2: Hydroformylierung von Octenen, erhalten durch die 2-Ethylhexanoldehydratisierung, Zusatz von Triphenylphosphin

Beispiel	IIc	IIId	IIe	IIf
Einsatz Edukt	undestilliert, roh	undestilliert, roh	undestilliert, roh	undestilliert, roh
GC-Analyse Edukt (%)				
C4-C7 Kohlenwasserstoffe	0,3	0,3	0,3	0,4
Andere C8-Olefine	19,1	19,1	19,1	11,6
2-Ethyl-1-hexen	7,9	7,9	7,9	8,6
3-Methyl-3-hepten	36,5	36,5	36,5	40,0
3-Methyl-2-hepten	36,2	36,2	36,2	39,3
Nachlauf	<0,01	<0,01	<0,01	0,1
Versuchsbedingungen				
Rh-Konzentration [ppm], bezogen auf Octeneinsatz	10	10	10	10
Äquivalente TPP	3	50	100	3
Druck [MPa]	18	27	18	14
Temperatur [°C]	140	140	140	160
Reaktionszeit [h]	1	2	1	2
GC-Analyse Produkt (%)				
Vorlauf	0,1	0,1	0,1	0,1
C8 Kohlenwasserstoffe	52,2	70,9	81,7	14,1
Zwischenlauf	0,8	0,1	0,1	1,9
Iso-Nonanale	45,7	28,3	17,6	76,1
n-Nonanal	0,5	0,1	0,1	0,5
Nachlauf	0,7	0,4	0,4	7,3

III. Oxidation des nach Schritt II. erhaltenen Isononanal
säure

Aus dem nach Beispiel IIa erhaltenen Isononanal wurden zunächst Leicht-
5 sieder und unumgesetztes Olefin als Kopfprodukt an einer 24 Bödenkolonne
bei 200 hPa, einer Sumpftemperatur von 120°C und einem Rücklaufverhält-
nis von 2:1 abgetrennt. Nach Leichtsiederabtrennung wurde die Sumpftem-
peratur auf 140-150°C angezogen und das Isononanal über Kopf abge-
zogen (Siedepunkt °C bei 100 hPa: 110-114°C), während Hochsieder im
10 Destillationssumpf verblieben.

Das erhaltene Isononanal wies folgende gaschromatographisch ermittelte
Zusammensetzung sowie folgende Kennzahlen auf und wurde für die nach-
folgende Flüssigphasenoxidation eingesetzt.

15

Tabelle 3: Gaschromatographische Analyse (Fl.-%, gemäß DIN 51405)
des Isononanal ausgehend von 2-Ethylhexanol

20

Vorlauf/C8-Kohlenwasserstoffe	0,2
Zwischenlauf	0,4
2-Ethyl-4-methylhexanal	10,8
2-Propyl-3-methylpentanal	3,6
2,5-Dimethylheptanal	21,9
2,3-Dimethylheptanal (Isomer)	4,8
2,3-Dimethylheptanal (Isomer) + 2-Ethylheptanal	8,4
2-Methyloctanal	1,7
3-Ethylheptanal	10,4
4-Methyloctanal	20,6
4,5-Dimethylheptanal	0,6
6-Methyloctanal	11,0
andere i-Nonanale	1,8
n-Nonanal	0,9
Nachlauf	2,9

Tabelle 4: Kennzahlen des Isononanals ausgehend von 2-Ethylhexanol

Kennzahl / Einheit	DIN/ASTM	Wert
V_{20} (mm ² /s)	D 445	1,536
V_{40} (mm ² /s)		1,179
Erstarrungspunkt (°C)		-100
$d^{20/4}$ (g/cm ³)	DIN 51757, Verf. D/ASTM D 4052	0,827
$d^{50/4}$ (g/cm ³)		0,811
$n^{20/D}$	DIN 51423-2/ ASTM D 1747	1,424
CO-Zahl (mg KOH/g)	DIN 53173	339/349
Flammpunkt (°C)	ISO 2719	60
Platin/Kobalt-Farbzahl Hazen	DIN ISO 6271/ ASTM D 1209	15

- 5 Die Flüssigphasenoxidation des Isononanals zu Isononansäure erfolgte ohne Lösungsmittelzusatz in einem Blasensäulenreaktor bei 50°C mit reinem Sauerstoff bei Normaldruck über einen Zeitraum von 6 Stunden. Dem Einsatzaldehyd wurde eine 50 Gew.-%ige wässrige Lösung von Kaliumhydroxid in einer solchen Menge zugesetzt, dass pro Mol Isononanal 50 mmol Kalium
- 10 vorlagen.

Die erhaltene Rohsäure wurde anschließend an einer 4,5 Bödenkolonne bei einer Sumpftemperatur von 148 bis 159°C und bei einer Kopftemperatur von 136-139°C bei 20 hPa destilliert. Leichtsieder und unumgesetzter Aldehyd

15 wurden als Vorlaufraction abgetrennt und Schwertsieder verblieben im Destillationsrückstand. Die Destillationsausbeute an Isononansäure betrug 84,7% mit einer gaschromatographisch ermittelten Reinheit von 98,8%.

Die erhaltene Isononansäure wies folgende nach DIN 51405 gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung (Fl.-%) auf:

20

Tabelle 5: Gaschromatographische Analyse der Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol (Fl.-%, gemäß DIN 51405)

Vorlauf	0,4
2-Ethyl-4-methylhexansäure	9,3
2-Propyl-3-methylpentansäure	3,0
2,5-Dimethylheptansäure + 2,3-Dimethylheptansäure (Isomer)	25,7
2,3-Dimethylheptansäure (Isomer)	8,4
3-Ethylheptansäure + 2- Ethylheptansäure	12,9
2-Methyloctansäure	0,8
4-Methyloctansäure	20,9
6-Methyloctansäure	12,3
n-Nonansäure	0,3
andere i-Nonansäuren	5,2
Nachlauf	0,8

5

Die für die Isononansäure ermittelten Kennzahlen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Kennzahlen der Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol

10

Kennzahl / Einheit	DIN/ASTM	Wert
V_{20} (mm ² /s)	D 445	10,68
V_{40} (mm ² /s)		5,88
$d^{20/4}$ (g/cm ³)	DIN 51757, Verf. D/	0,906
$d^{50/4}$ (g/cm ³)	ASTM D 4052	0,883
$n^{20/D}$	DIN 51 423-2/ ASTM D 1747	1,432
Erstarrungspunkt (°C)		-81
Siedepunkt (°C) bei 1013 hPa	DIN 53171 / ASTM D 1078	241-242
Säurezahl mg KOH/g	DIN EN ISO 2114/ ASTM D 1613	351
Flammpunkt (°C)	ISO 2719	129
Platin/Kobalt-Farbzahl Hazen	DIN ISO 6271/ ASTM D 1209	7

IV. Vinylierung der nach Schritt III. erhaltenen Isononansäure

Für die Durchführung des nachfolgenden Beispiels IV./1 (kontinuierliche Verfahrensführung) wurde der Versuchsaufbau gemäß Figur 1 verwendet.

5

Das Transvinylierungsreagenz Vinylacetat wurde über die Leitung (1) und die zu vinylierende Isononansäure über die Leitung (2) in ein Mischgefäß (3) geführt, aus dem über Leitung (4) die Mischung in das als Strömungsrohr ausgestaltete Reaktionsgefäß (5) eingeleitet wurde. Der flüssige Reaktions-

10 austrag wurde über Leitung (6) auf ein Entspannungsgefäß (7) gegeben, in dem auf Normaldruck entspannt wurde, gegebenenfalls nach vorheriger Kühlung in der Kühleinrichtung (7') (gestrichelt dargestellt). Die bei dem Entspannungsvorgang gegebenenfalls gebildete Gasphase wurde über Leitung (8) abgeführt und die gebildete Flüssigphase wurde über Leitung (9) auf das

15 Trenngefäß (10) gegeben. In dem Trenngefäß (10) erfolgte eine Aufspaltung in eine mit Vinylacetat, Essigsäure und dem gewünschten Vinylisononanoat angereicherte flüchtige Fraktion, die über Leitung (11) mit den gegebenenfalls über Leitung (8) herangeführten flüchtigen Anteilen aus der Entspannungsstufe vereinigt wurden und über Leitung (12) auf das Trenngefäß (13)

20 geführt wurden. Das im Trenngefäß (13) abgetrennte Vinylacetat wurde über Leitung (14) zurückgeführt und mit dem über Leitung (1) herangeführten Vinylacetat vereinigt. Die im Trenngefäß (13) anfallende und während der Transvinylierungsreaktion gebildete Essigsäure sowie das gewünschte Vinylisononanoat wurden über Leitung (15) abgeführt und auf das Trenngefäß (16) gegeben, aus dem die gebildete Essigsäure über Leitung (17) und das gewünschte Vinylisononanoat über Leitung (18) abgezogen wurden. Das

25 erhaltene Vinylisononanoat konnte anschließend weiter aufgereinigt werden (nicht in Figur 1 gezeigt).

30 Der über Leitung (9) abgeführte flüssige Austrag wurde gaschromatographisch analysiert. Die aus den Analysendaten ermittelten Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeuteangaben sowie die daraus errechnete Raum-Zeit-Aus-

beute an Vinylisononanoat sind in der nachfolgenden Tabelle 7 zusammengefasst. Ebenfalls sind die im Reaktionsgefäß (5) eingestellten Reaktionsbedingungen angegeben.

- 5 Die in dem Trenngefäß (10) erhaltene, schwerer flüchtige Fraktion, enthaltend die nicht umgesetzte Isononansäure mit dem Transvinylierungskatalysator wurde über Leitung (19) abgeführt und gegebenenfalls nach Ausschleusen eines hochsiederhaltigen Seitenstroms über Leitung (20) (gestrichelt dargestellt) als Katalysatorkreislauf über Leitung (21) zurückgeführt.

10

Die Katalysatorlösung wurde durch Abmischen der Katalysatorvorstufe Palladiumacetat $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit dem zweizähligen, stickstoffhaltigen Liganden 1,10-Phenanthrolin in einer Mischung aus Vinylacetat und Isononansäure zubereitet und über Leitung (22) ergänzt. Die resultierende Mischung aus Alt-

- 15 und Frischkatalysator wurde anschließend über Leitung (23) in das Mischgefäß (3) eingespeist.

Tabelle 7: Bedingungen und Ergebnisse der kontinuierlichen Herstellung von Vinylisononanoat im Strömungsrohr

Beispiel Nr.	IV./1
Verweilzeit [min]	75
Reaktorvolumen [ml]	200
Temperatur [°C]	140
Druck [MPa]	2
Molares Verhältnis Carbonsäure:Vinylacetat:Katalysatorvorstufe	1,0:5,0:0,0010
Molares Verhältnis Katalysatorvorstufe:Ligand	1:8
Katalysatorvorstufe	Pd(OAc) ₂
Ligand	1,10-Phenanthrolin
Carbonsäure [g/h]	39,6
Vinylacetat [g/h]	107,8
Katalysatorvorstufe [mg/h]	56,2
Ligand [mg/h]	361,1
Umsatz [%]	77,2
Ausbeute [%]	76,7
Selektivität [%]	99,3
Raum-Zeit-Ausbeute [g/L·h]	177

5

Das erhaltene Vinylestergemisch wurde anschließend an einer 4,5 Bödenkolonne bei einer Sumpftemperatur von 86 bis 160°C und bei einer Kopf­temperatur von 68-95°C bei 5-500 hPa destilliert. Essigsäure und nicht umgesetztes Vinylacetat wurden als Vorlauf­fraktion abgetrennt und die nicht umgesetzte Isononansäure, der Palladium-Komplex und freier Ligand verblieben im Destillationsrückstand.

10

Das erhaltene Vinylisononanoat wies folgende nach DIN 51405 gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung (Fl.-%) auf:

15

Tabelle 7a: Gaschromatographische Analyse des Vinylisononanoats ausgehend von 2-Ethylhexanol (Fl.-%, gemäß DIN 51405)

Vorlauf	0,0
Zwischenlauf	0,1
Vinyl-2-ethyl-4-methylhexanoat	7,3
Vinyl-2-propyl-3-methylpentanoat	2,3
Vinyl-2,3-dimethylheptanoat + Vinyl-2,5-dimethylheptanoat	44,5
Vinyl-3-ethylheptanoat	16,6
Vinyl-4-methyloctanoat	17,4
Vinyl-6-methyloctanoat	3,9
stellungsisomere aliphatische Vinylester	7,9
Nachlauf	0

- 5 Die für das Vinylisononanoat ermittelten Kennzahlen sind in der Tabelle 7b zusammengestellt.

Tabelle 7b: Kennzahlen des Vinylisononanoats ausgehend von 2-Ethylhexanol

10

Kennzahl / Einheit	DIN/ASTM	Wert
V_{20} (mm ² /s)	D 445	1,735
V_{40} (mm ² /s)		1,271
$d^{20/4}$ (g/cm ³)	DIN 51757, Verf. D/ ASTM D 4052	0,8776
$d^{50/4}$ (g/cm ³)		0,8516
$n^{20/D}$	DIN 51 423-2/ ASTM D 1747	1,4323
Erstarrungspunkt (°C)		-100
Säurezahl (mg KOH/g)	DIN EN ISO 2114/ ASTM D 1613	0,57
Flammpunkt (°C)	ISO 2719	77
Platin/Kobalt-Farbzahl Hazen	DIN ISO 6271/ ASTM D 1209	6

Die nachfolgenden Beispiele IV./2-4 wurden absatzweise in einem geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt. Die gemäß Schritt III.

- 15 hergestellte Isononansäure, Vinylacetat, Katalysatorstufe und Ligand wurden

in einen 1 L-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wurde mit 600 Umdrehungen pro Minute gerührt und auf die jeweils angegebene Reaktionstemperatur gebracht. Durch Aufpressen von Stickstoff wurde ein Druck von 2 MPa eingestellt.

5

Nach der angegebenen Reaktionszeit ließ man den Ansatz abkühlen und entspannte auf Normaldruck. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch analysiert und der Umsatz an Isononansäure sowie die Selektivität und Ausbeute an Vinylisononanoat bestimmt. Die

10 Reaktionsbedingungen und Resultate der diskontinuierlichen Herstellung von Vinylisononanoat sind in der nachfolgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Bedingungen und Ergebnisse der diskontinuierlichen Herstellung von C₉-Vinylestern im Autoklaven

15

Beispiel Nr.	IV./2	IV./3	IV./4
Reaktionszeit [min]	90	120	180
Temperatur [°C]	130	140	100
Molares Verhältnis C9-Säure:Vinylacetat:Katalysatorvorstufe	1,0:3,0:0,00125	1,0:6,0:0,00200	1,0:5,0:0,00125
Molares Verhältnis Katalysatorvorstufe:Ligand	1:5	1:8	1:5
Katalysatorvorstufe	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂
Ligand	1,10-Phenanthrolin	2,2'-Bipyridyl	1,10-Phenanthrolin
C9-Säure [g]	122,1	75,7	86,7
Vinylacetat [g]	199,3	247,2	235,9
Katalysatorvorstufe [mg]	211,6	214,9	153,8
Ligand [mg]	869,2	1196,2	617,2
Umsatz [%]	79,5	83,1	49,8
Ausbeute [%]	78,9	82,2	49,4
Selektivität [%]	99,2	98,9	99,1

V. Vinylierung eines Säuregemisches enthaltend tertiäre Isononansäuren

Für die nachfolgende Transvinylierung wurde ein Säuregemisch enthaltend tertiäre Isononansäuren eingesetzt, das aus der Kochreaktion gemäß J.

- 5 Falbe, Carbon Monoxide in Organic Synthesis, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1970, Seiten 127- 135 mit dem zuvor genannten Octeneinsatzgemisch aus Schritt I. erhalten wurde und folgende gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung aufwies (Fl.-%, gemäß DIN 51405):

10

Vorlauf + C8-Olefine	0,1
Octen-Oligomere	0,1
Zwischenlauf	0,1
2,2-Dimethylheptansäure	13,1
2-Ethyl-2-methylhexansäure	81,5
stellungsismere aliphatische Isononansäuren	4,8
Nachlauf	0,3

- Der Versuchsaufbau wurde gemäß Beispiel IV./1 verwendet. Die aus den Analysendaten ermittelten Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeuteangaben sowie die daraus errechnete Raum-Zeit-Ausbeute an Vinylisononanoat sind
- 15 in der nachfolgenden Tabelle 9 zusammengefasst. Ebenfalls sind die im Reaktionsgefäß eingestellten Reaktionsbedingungen angegeben.

Tabelle 9: Bedingungen und Ergebnisse der kontinuierlichen Transvinylierung von einem Gemisch enthaltend tertiäre Isononansäuren im Strömungsrohr

Beispiel Nr.	IV./5
Verweilzeit [min]	60
Reaktorvolumen [ml]	200
Temperatur [°C]	140
Druck [MPa]	2
Molares Verhältnis Carbonsäure:Vinylacetat:Katalysatorvorstufe	2,0:1,0:0,00244
Molares Verhältnis Katalysatorvorstufe:Ligand	1:3
Katalysatorvorstufe	Pd(OAc) ₂
Ligand	1,10-Phenanthrolin
Carbonsäure [g/h]	142,5
Vinylacetat [g/h]	38,8
Katalysatorvorstufe [mg/h]	246,7
Ligand [mg/h]	594,0
Umsatz [%] ^[a]	80,7
Ausbeute [%] ^[a]	70,0
Selektivität [%]	86,8
Raum-Zeit-Ausbeute [g/L·h]	291

5 ^[a] Umsatz und Ausbeute bezüglich Vinylacetat

Das erhaltene Vinylestergemisch wurde anschließend an einer 9,0 Bödenkolonne bei einer Sumpftemperatur von 75 bis 140°C und bei einer Kopf-
temperatur von 34-114°C bei 10-1013 hPa destilliert. Essigsäure und nicht
10 umgesetztes Vinylacetat wurden als Vorlauffraktion abgetrennt und die nicht
umgesetzten tertiären Isononansäuren, der Palladium-Komplex und freier
Ligand verblieben im Destillationsrückstand.

Das erhaltene Vinylester-Gemisch hat laut gaschromatographischer Analyse
15 (Fl.-%, gemäß DIN 51405) eine Reinheit von 99,7%, der Rest auf 100%
besteht aus Vorlauf- und Nachlaufkomponenten. Das Vinylester-Gemisch
(99,7%) besteht hauptsächlich aus den Isomeren Vinyl-2-ethyl-2-methyl-
hexanoat (90,4%) und Vinyl-2,2-dimethylheptanoat (4,8%) sowie mit Rest auf
99,7% aus weiteren Vinylestern stellungsisomerer Isononansäuren. Die für

das Vinylisononanoat ermittelten Kennzahlen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Kennzahlen des Vinylisononanoats aus der kontinuierlichen Transvinylierung von einem Gemisch enthaltend tertiäre Isononansäuren

5

Kennzahl / Einheit	DIN/ASTM	Wert
V_{20} (mm ² /s)	D 445	1,752
$d^{20/4}$ (g/cm ³)	DIN 51757, Verf. D/ ASTM D 4052	0,8776
$n^{20/D}$	DIN 51 423-2/ ASTM D 1747	1,4313
Säurezahl (mg KOH/g)	DIN EN ISO 2114/ ASTM D 1613	0,046
Platin/Kobalt-Farbzahl Hazen	DIN ISO 6271/ ASTM D 1209	13

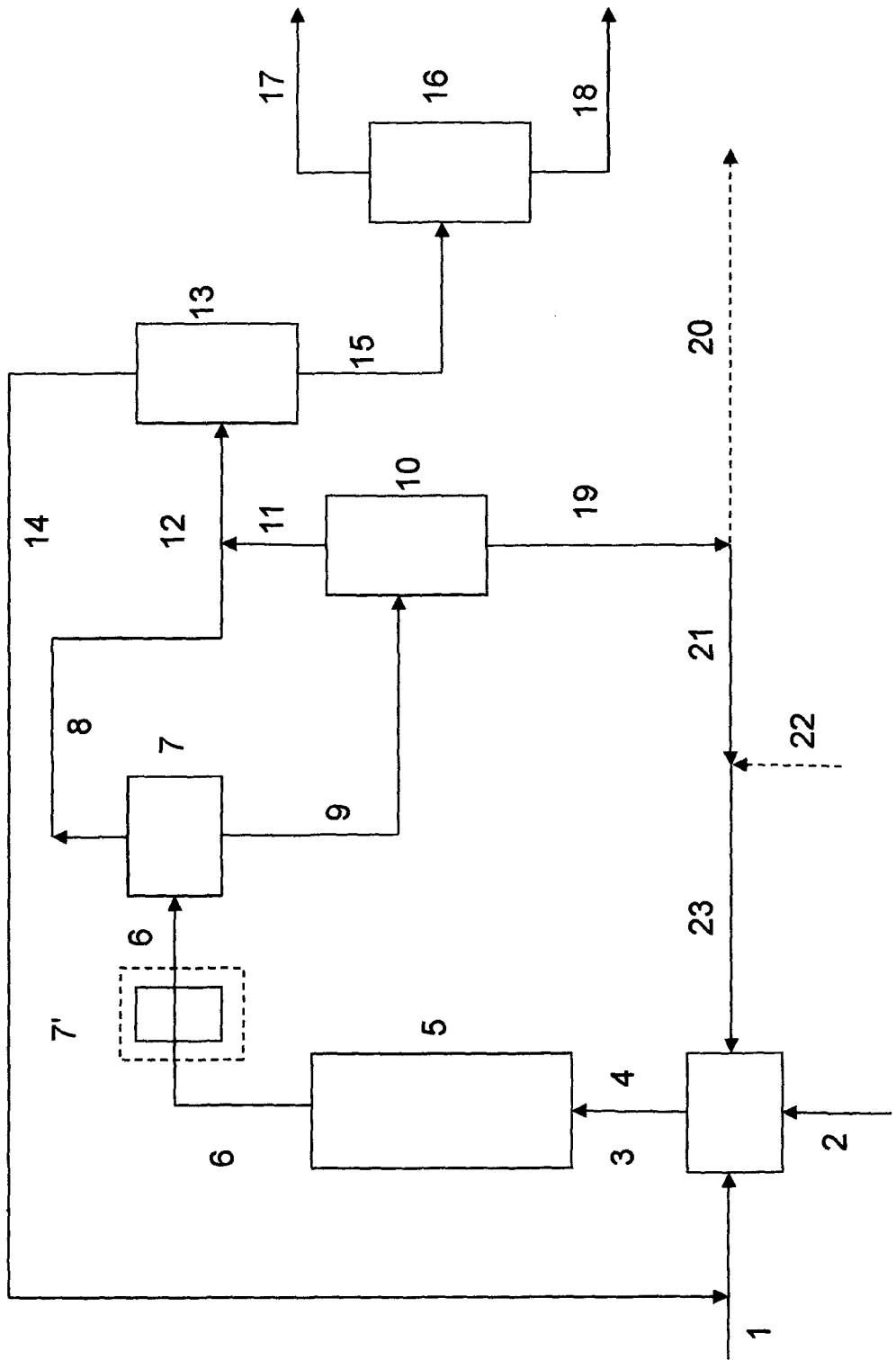
10

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung des Vinylesters der Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - (a) 2-Ethylhexanol in Gegenwart eines Katalysators zu Octen
10 dehydratisiert;
 - (b) das nach Schritt a) erhaltene Octen zu einer um ein Kohlenstoffatom verlängerten Isononansäure umsetzt, und
 - 15 (c) die nach Schritt b) erhaltene Isononansäure zu dem entsprechenden Vinylester umsetzt.
 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a) als Katalysator Aluminiumoxid, Nickel niedergeschlagen auf
20 Aluminiumoxid, oder Phosphorsäure niedergeschlagen auf Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid verwendet.
 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a) 2-Ethylhexanol in der Gasphase dehydratisiert.
25
 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) das Octen in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Isononanal umsetzt
30 und anschließend zu Isononansäure oxidiert.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) als Übergangsmetallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente eine Kobalt- oder Rhodiumverbindung verwendet.
- 5
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) das Isononanal destilliert.
7. Verfahren gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) Isononanal in Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten zu Isononansäure oxidiert.
- 10
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylat Lithium-, Kalium-, Natrium-, Calcium- oder Bariumisononanoat verwendet.
- 15
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) Isononanal mit Sauerstoff oder sauerstoffenthaltenden Gasen zu Isononansäure oxidiert.
- 20
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) das Octen mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Wasser zu Isononansäure umsetzt.
- 25
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Isononansäure mit Acetylen zum Vinylester umgesetzt wird.
- 30
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Isononansäure mit Acetylen in Gegenwart von Zinksalzen erfolgt.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Isononansäure mit einem Vinylester einer anderen Carbonsäure umgesetzt wird.
- 5 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Isononansäure mit Vinylacetat oder Vinylpropionat umgesetzt wird.
- 10 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Umsetzung von Isononansäure mit Vinylacetat freigesetzte Essigsäure zur Herstellung von Vinylacetat, Acetatestern, Acetylhalogeniden, Amiden, Carbonsäureanhydriden, Chloressigsäuren oder Ethanol verwendet wird.
- 15 16. Vinylester der Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol, dadurch erhältlich, dass man
- (a) 2-Ethylhexanol in Gegenwart eines Katalysators zu Octen dehydratisiert;
- 20 (b) das nach Schritt a) erhaltene Octen zu einer um ein Kohlenstoffatom verlängerten Isononansäure umsetzt, und
- (c) die nach Schritt b) erhaltene Isononansäure zu dem entsprechenden
- 25 Vinylester umsetzt.
17. Verwendung des Vinylesters gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 in Copolymeren.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/001803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C67/10 C07C69/24 C07C1/24 C07C45/50 C07C51/235
 C07C11/02 C07C47/02 C07C53/126 C07C51/145 C07C51/14
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 057 525 A2 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE] EVONIK OXENO GMBH [DE]) 6 December 2000 (2000-12-06) cited in the application	16,17
A	examples 1-5 paragraph [0002]	1
A	DE 199 08 320 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 31 August 2000 (2000-08-31) cited in the application claim 1 examples 1-9	1
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 16 July 2013	Date of mailing of the international search report 26/07/2013
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer van Bergen, Marc
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/001803

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	G. HÜBNER: "Vinylierung höherer Carbonsäuren an Katalysatorschmelzen", FETTE, SEIFEN, ANSTRICHMITTEL, vol. 68, no. 4, 1966, pages 290-292, XP002702538, ISSN: 0015-038X	16,17
A	page 290, left-hand column page 292, right-hand column	1
A	----- DE 100 10 771 C1 (CELANESE CHEM EUROPE GMBH [DE]) 3 May 2001 (2001-05-03) cited in the application example 6	1
A	----- EP 2 404 671 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 11 January 2012 (2012-01-11) claim 8	1
A	----- WO 03/029180 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]; WIESE KLAUS-DIETHER [DE]; GRASS MICHAEL) 10 April 2003 (2003-04-10) cited in the application page 20, line 5 - line 6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/001803

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1057525	A2	06-12-2000	AR 024267 A1	25-09-2002
			AT 387955 T	15-03-2008
			BR 0002555 A	02-01-2001
			CA 2310512 A1	02-12-2000
			CN 1290684 A	11-04-2001
			DE 19925385 A1	07-12-2000
			EP 1057525 A2	06-12-2000
			ES 2301459 T3	01-07-2008
			HK 1036051 A1	19-08-2005
			JP 2001019660 A	23-01-2001
			KR 20010049468 A	15-06-2001
			MX PA000005432 A	04-06-2002
			PL 340447 A1	04-12-2000
			SG 85706 A1	15-01-2002
			TW 523423 B	11-03-2003
			US 6500979 B1	31-12-2002
ZA 200002739 A	11-12-2000			
DE 19908320	A1	31-08-2000	AR 022771 A1	04-09-2002
			BR 0000963 A	19-09-2000
			CA 2299587 A1	26-08-2000
			CN 1269352 A	11-10-2000
			DE 19908320 A1	31-08-2000
			EP 1033360 A1	06-09-2000
			ES 2204373 T3	01-05-2004
			HK 1031866 A1	09-09-2005
			ID 24863 A	31-08-2000
			JP 4681095 B2	11-05-2011
			JP 2000248017 A	12-09-2000
			KR 200000058191 A	25-09-2000
			MX PA000001956 A	08-03-2002
			MY 121144 A	30-12-2005
			NO 200000872 A	28-08-2000
			PL 338630 A1	28-08-2000
SG 82685 A1	21-08-2001			
TW 482760 B	11-04-2002			
US 6281372 B1	28-08-2001			
ZA 200000927 A	16-10-2000			
DE 10010771	C1	03-05-2001	AT 309189 T	15-11-2005
			AU 5213801 A	17-09-2001
			DE 10010771 C1	03-05-2001
			DE 50107992 D1	15-12-2005
			EP 1263707 A2	11-12-2002
			ES 2251477 T3	01-05-2006
			JP 4955886 B2	20-06-2012
			JP 2003525920 A	02-09-2003
			TW I234559 B	21-06-2005
			US 2003078453 A1	24-04-2003
			WO 0166504 A2	13-09-2001
			ZA 200206786 A	28-01-2004
EP 2404671	A2	11-01-2012	CN 102271812 A	07-12-2011
			EP 2404671 A2	11-01-2012
			KR 20100092399 A	20-08-2010
			US 2011201844 A1	18-08-2011
			WO 2010093208 A2	19-08-2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/001803

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03029180	A1	10-04-2003	
		AT 377584 T	15-11-2007
		BR 0212835 A	13-10-2004
		CA 2455191 A1	10-04-2003
		EP 1430014 A1	23-06-2004
		JP 4163111 B2	08-10-2008
		JP 2005504118 A	10-02-2005
		US 2004238787 A1	02-12-2004
		WO 03029180 A1	10-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001803

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C67/10 C07C69/24 C07C1/24 C07C45/50 C07C51/235 C07C11/02 C07C47/02 C07C53/126 C07C51/145 C07C51/14 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 057 525 A2 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE] EVONIK OXENO GMBH [DE]) 6. Dezember 2000 (2000-12-06) in der Anmeldung erwähnt	16,17
A	Beispiele 1-5 Absatz [0002]	1
A	DE 199 08 320 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 31. August 2000 (2000-08-31) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Beispiele 1-9	1
	----- -/-	
<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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Juli 2013		26/07/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter van Bergen, Marc

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	G. HÜBNER: "Vinylierung höherer Carbonsäuren an Katalysatorschmelzen", FETTE, SEIFEN, ANSTRICHMITTEL, Bd. 68, Nr. 4, 1966, Seiten 290-292, XP002702538, ISSN: 0015-038X	16,17
A	Seite 290, linke Spalte Seite 292, rechte Spalte	1
A	----- DE 100 10 771 C1 (CELANESE CHEM EUROPE GMBH [DE]) 3. Mai 2001 (2001-05-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 6	1
A	----- EP 2 404 671 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 11. Januar 2012 (2012-01-11) Anspruch 8	1
A	----- WO 03/029180 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]; WIESE KLAUS-DIETHER [DE]; GRASS MICHAEL) 10. April 2003 (2003-04-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 20, Zeile 5 - Zeile 6	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001803

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1057525	A2	06-12-2000	AR 024267 A1 25-09-2002
			AT 387955 T 15-03-2008
			BR 0002555 A 02-01-2001
			CA 2310512 A1 02-12-2000
			CN 1290684 A 11-04-2001
			DE 19925385 A1 07-12-2000
			EP 1057525 A2 06-12-2000
			ES 2301459 T3 01-07-2008
			HK 1036051 A1 19-08-2005
			JP 2001019660 A 23-01-2001
			KR 20010049468 A 15-06-2001
			MX PA000005432 A 04-06-2002
			PL 340447 A1 04-12-2000
			SG 85706 A1 15-01-2002
			TW 523423 B 11-03-2003
			US 6500979 B1 31-12-2002
ZA 200002739 A 11-12-2000			
DE 19908320	A1	31-08-2000	AR 022771 A1 04-09-2002
			BR 0000963 A 19-09-2000
			CA 2299587 A1 26-08-2000
			CN 1269352 A 11-10-2000
			DE 19908320 A1 31-08-2000
			EP 1033360 A1 06-09-2000
			ES 2204373 T3 01-05-2004
			HK 1031866 A1 09-09-2005
			ID 24863 A 31-08-2000
			JP 4681095 B2 11-05-2011
			JP 2000248017 A 12-09-2000
			KR 200000058191 A 25-09-2000
			MX PA000001956 A 08-03-2002
			MY 121144 A 30-12-2005
			NO 200000872 A 28-08-2000
			PL 338630 A1 28-08-2000
SG 82685 A1 21-08-2001			
TW 482760 B 11-04-2002			
US 6281372 B1 28-08-2001			
ZA 200000927 A 16-10-2000			
DE 10010771	C1	03-05-2001	AT 309189 T 15-11-2005
			AU 5213801 A 17-09-2001
			DE 10010771 C1 03-05-2001
			DE 50107992 D1 15-12-2005
			EP 1263707 A2 11-12-2002
			ES 2251477 T3 01-05-2006
			JP 4955886 B2 20-06-2012
			JP 2003525920 A 02-09-2003
			TW I234559 B 21-06-2005
			US 2003078453 A1 24-04-2003
			WO 0166504 A2 13-09-2001
ZA 200206786 A 28-01-2004			
EP 2404671	A2	11-01-2012	CN 102271812 A 07-12-2011
			EP 2404671 A2 11-01-2012
			KR 20100092399 A 20-08-2010
			US 2011201844 A1 18-08-2011
			WO 2010093208 A2 19-08-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001803

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 03029180	A1	10-04-2003	AT 377584 T	15-11-2007
			BR 0212835 A	13-10-2004
			CA 2455191 A1	10-04-2003
			EP 1430014 A1	23-06-2004
			JP 4163111 B2	08-10-2008
			JP 2005504118 A	10-02-2005
			US 2004238787 A1	02-12-2004
			WO 03029180 A1	10-04-2003
