

(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 2014/008975 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 1/24 (2006.01) C07C 51/235 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/001798

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Juni 2013 (18.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 013 969.1 13. Juli 2012 (13.07.2012) DE

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

(72) Erfinder: 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)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ISONONANOIC ACIDS FROM 2-ETHYL HEXANOL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISONONANSÄUREN AUS 2-ETHYLHEXANOL

(57) Abstract: The present invention relates to isononanoic acid starting from 2-ethyl hexanol, the production thereof by dehydrogenation of 2-ethyl hexanol to an octene, then hydroformylation to an isononanol and subsequent oxidation to isononanoic acid, and to the production of vinyl isononanoate, glycidyl ester, carboxylic acid esters, isononanoic acid halides, isononanoic acid hydrides and isononanoic acid amides starting from said thus-produced isononanoic acid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol, ihre Herstellung durch Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol zu einem Octen, anschließende Hydroformylierung zu einem Isononanal und nachfolgende Oxidation zu Isononansäure sowie die Herstellung von Vinylisononanoat, dem Glycidylester, Carbonsäureestern, Isononansäurehalogeniden, Isononansäureanhydriden und Isononansäureamiden ausgehend von dieser so hergestellten Isononansäure.



WO 2014/008975 A1

5

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISONONANSÄUREN AUS 2-ETHYLHEXANOL

Die vorliegende Erfindung betrifft Isononansäure ausgehend von 2-Ethyl-
10 hexanol, ihre Herstellung durch Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol, Hydroformylierung des erhaltenen Octens zu Isononanal und nachfolgende Oxidation zu der entsprechenden Isononansäure sowie die Herstellung von Vinylisononanoat, dem Glycidylester, Carbonsäureestern, Isononansäurehalogeniden, Isononansäureanhydriden und Isononansäureamiden ausgehend von dieser so hergestellten Isononansäure.
15

Isononansäure, ein Gemisch aus strukturverzweigten C9-Monocarbonsäuren, ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der industriellen organischen Chemie, das zu einer Vielzahl von Folgeprodukten für verschiedenste Anwendungsgebiete verarbeitet wird. Beispielsweise werden ihre Salze als
20 Trocknungsbeschleuniger oder Sikkative für Lacke verwendet und ihre Ester mit Ethylenglykolen dienen als Weichmacher für PVC oder für Polyvinylbutyralfolien sowie als Koaleszenzmittel in wässrigen Dispersionen von Kunststoffen (Weissermel, Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Auflage, 1988, S. 145; DE 10 2009 048 771 A1). Die Veresterung von Isononansäure mit Polyolen wie Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Di-Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Di-Pentaerythrit ergibt
25 Schmiermittelester, die beim Betrieb von Kältemaschinen eingesetzt werden. Isononansäure wird dabei häufig im Gemisch mit anderen C4-C12-Monocarbonsäuren wie 2-Methylbuttersäure, n-Pentansäure, n-Heptansäure, 2-Ethylhexansäure oder n-Octansäure verestert. (EP 1 281 701 A1;
30 EP 1 199 300 A2; EP 0 903 335 A1; WO90/12849 A1; EP 0 475 751 A1).

Des Weiteren wird Isononansäure in den entsprechenden Vinylester überführt, der als Comonomer die Eigenschaften von Polymeren wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polystyrol oder Polyacrylsäureester modifiziert. Die entsprechenden Copolymere lassen sich zu Anstrichen verarbeiten, die sich durch eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit und eine geringere Feuch-
5 tigkeitsaufnahme auszeichnen. 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); Ullmann's Encyclopedia of Industrial
10 Chemistry, 7. Auflage, 2011, Wiley, Band 38, Seiten 107-124; EP 1 057 525 A2) oder durch die sogenannte Transvinylierungsreaktion mit einem Vinylester einer anderen Carbonsäure, häufig Vinylacetat oder Vinylpropi-
15 onat, in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Auflage, 2011, Wiley, Band 38, Seiten 107-124; Adelman, Journal Organic Chemistry, 1949, 14, Seiten 1057-1077; DE 199 08 320 A1, EP 0 497 340 A2, WO2011/139360 A1, WO2011/139361 A1).

Als Rohstoff für die industrielle Herstellung von Isononansäure dient der C4-
20 Schnitt aus der Dampfspaltung von Naphtha. Seine Verfügbarkeit im Vergleich zu den C2- und C3-Spaltprodukten kann durch die Bedingungen der Dampfspaltung gesteuert werden und richtet sich nach den Marktgegebenheiten.

25 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 die hydrierten Produkte n-Butan und Isobutan. Aus dem Raffinat I wird im nächsten Schritt Isobuten
30 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 des Isobutens in dem Raffinat I ausnutzt. Bekannt ist die reversible protonenkatalysierte Wasseranlagerung zum tertiär-Butanol oder die Methanolanlagerung 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).
- 10 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 Oligomeren werden von den nicht reagierten C4-Verbindungen abgetrennt. Aus dem Oligomerisat kann
- 15 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, S. 77; Hydrocarbon Processing, April 1973, Seiten 171-173).
- 20 Di-isobuten, entweder hergestellt durch die Oligomerisierung von durch Rückspaltung erhaltenem reinem 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
- 25 Hydroformylierung oder Oxo-Reaktion, bei der Di-isobuten mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Rhodium- oder Kobaltkatalysatoren in den entsprechenden Aldehyd umgewandelt wird. 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-
- 30 Aldehyd 3,5,5-Trimethylhexanal als Hauptbestandteil. Weitere C9-Isomere, 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-Dimethyl-

heptanal. 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 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; DE 199 06 518 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-Komplekxkatalysatoren 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 A1, 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.

5

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 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Auflage, 2011, Wiley, Band 13, Seiten 579-584).

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 Phthalsäure-di-alkylester 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 von Isononansäure auf Basis von Propylen und mindert die Abhängigkeit von der Octenverfügbarkeit auf Butenbasis.

30

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

- 5 (a) 2-Ethylhexanol in Gegenwart eines Katalysators zu Octen dehydratisiert;
- (b) das nach Schritt a) erhaltene Octen in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Isononanal umsetzt; und
- 10 (c) das nach Schritt b) erhaltene Isononanal zu Isononansäure oxidiert.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Isononansäure, dadurch erhältlich, dass man

- 15 (a) 2-Ethylhexanol in Gegenwart eines Katalysators zu Octen dehydratisiert;
- (b) das nach Schritt a) erhaltene Octen in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Isononanal umsetzt; und
- 20 (c) das nach Schritt b) erhaltene Isononanal zu Isononansäure oxidiert.

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

25 Temperaturen im Bereich von 200 bis 450°C, vorzugsweise von 250 bis 380°C unter Verwendung fachüblicher Reaktoren in Gegenwart heterogener Katalysatoren mit dehydratisierenden Eigenschaften wie Aluminiumoxid in seinen verschiedenen Modifikationen, Nickel niedergeschlagen auf Aluminiumoxid, oder Phosphorsäure niedergeschlagen auf Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid. Solche zur Dehydratisierung geeignete Heterogenkatalysatoren

30 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
5 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
10 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 ver-
15 zichtet 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
20 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
25 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.

30

Das nach Entfernen des Spaltwassers vorliegende Octen wird anschließend ohne weitere Reinigung oder zweckmäßigerweise nach destillativer Aufreini-

gung für die Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Hydroformylierungsreaktion oder Oxo-Reaktion verwendet. 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 typischerweise 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 eingesetzt werden. Die Übergangsmetallkonzentration im Reaktionsmedium erstreckt sich über einen breiten Bereich von etwa 1 bis etwa 1000 Gew.-ppm und 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 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 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 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 Temperaturen von 50 bis 180°C, vorzugsweise von 100 bis 160°C und Gesamtdrücken von 0,2 bis 30 MPa, vorzugsweise von 1 bis 20 MPa durchgeführt wird.

Die Hydroformylierungsreaktion kann ebenfalls in Abwesenheit von Komplexliganden nach der unmodifizierten Variante durchgeführt werden. Solche, beispielsweise nicht mit Phosphinen oder Phosphiten modifizierte Übergangsmetallkatalysatoren und ihre Eignung als Katalysator zur Hydroformylierung sind aus der Literatur her bekannt und sie werden als unmodifizierte Übergangsmetallkatalysatoren bezeichnet. Es wird in der Fachliteratur angenommen, dass die Übergangsmetallverbindung $\text{HM}(\text{CO})_4$, die katalytisch aktive Übergangsmetallspezies bei der unmodifizierten Übergangsmetallkatalyse ist, obgleich dies aufgrund der vielen in der Reaktionszone neben-

5
10

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 $\text{M}_2(\text{CO})_8$, $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{M}_2(\text{CO})_9$, $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$, 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

15
20
25
30

Übergangsmetallverbindung, die als Katalysatorvorstufe verwendet wird, eignet sich insbesondere Rhodiumisononanoat, Rhodiumacetat, Rhodium-2-ethylhexanoat oder Kobaltisononanoat, Kobaltacetat oder Kobalt-2-ethylhexanoat, oder $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ oder $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 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 Vorcar-
bonylierungsstufe zunächst zu präformieren und ihn anschließend der
eigentlichen Hydroformylierungsstufe zuzuführen. Die Bedingungen der
5 Präformierung entsprechen dabei im Allgemeinen den Hydroformylierungs-
bedingungen.

Da im Allgemeinen die Verwendung von nicht mit Komplexliganden modifi-
zierten Übergangsmetallkatalysatoren einen geringeren Übergangsmetallge-
halt erfordert, arbeitet man im Allgemeinen mit einer Übergangsmetallmenge
10 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 einge-
setzte Octen, verwendet.

15 Bei der Umsetzung des Octens mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Iso-
nonanal 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 Reaktionstempe-
20 raturen 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 Kohlen-
monoxid und Wasserstoff im Gasgemisch, kann in weiten Grenzen variiert
25 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 olefi-
nische Verbindung kann als solche oder in Lösung der Reaktionszone zuge-
führt werden. Geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie Aceton, Methylethyl-
30 keton, 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.

- 5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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
5 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 beispielsweise in DE 100 10 771 C1 oder DE 26 04 545 A1 beschrieben.

10

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,
15 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 behandelt, verwendet werden.

20

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 Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten empfehlenswert,
25 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.

Es ist nicht erforderlich, die Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate als
30 einheitliche Verbindung einzusetzen. Es ist ebenfalls möglich, Gemische dieser Verbindungen zu verwenden, wobei man jedoch zweckmäßigerweise Isononanoate verwendet. Vorzugsweise setzt man jedoch einheitliche Ver-

bindungen ein, beispielsweise Lithium-, Kalium-, Natrium-, Calcium- oder Bariumisononanoat.

Im Allgemeinen stellt man eine Alkali- oder Erdalkalimetallisononanoate
5 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.

10

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 Erdalkalimetall-
15 hydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate oder -oxide in der Oxidationsstufe einsetzen. Ihr Zusatz kann entweder in fester Form oder als wässrige Lösung erfolgen.

20

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.

25

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.

30

Die zur Umwandlung des Isononanal in die entsprechende Isononansäure erforderliche Reaktionszeit hängt unter anderem ab von der Reaktionstempe-

ratur 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 Konzentration des Aldehyds wird durch seine Löslichkeit in dem Lösungsmittel begrenzt.

10

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

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

20 Nach der gaschromatographischen Analyse gemäß DIN 51405 (Fl.-%) liegen 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
25 Mengen an n-Nonansäure sind ebenfalls zugegen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 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
30 Summe mindestens 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
5 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
15 enthält, vor und leitet den Sauerstoff oder das sauerstoffenthaltende Gasgemisch von unten durch den Aldehyd.

20

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
20 Gegenstrom Sauerstoff oder ein sauerstoffenthaltendes Gasgemisch ein.

25

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Isononansäure kann beispielsweise nach an sich bekannten Verfahren zur Herstellung von Derivaten wie den Vinylester, Carbonsäureestern, Isononansäureanhydriden,
25 Isononansäurehalogeniden oder Isononansäureamiden verwendet werden.

30

Der Vinylester wird beispielsweise hergestellt durch Umsetzung der Isononansäure mit Acetylen, vorzugsweise in Gegenwart von Zinksalzen bei Temperaturen von 200-230°C (G. Hübner, Fette, Seifen, Anstrichmittel 68,
290 (1966), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Auflage,
30 2011, Wiley, Band 38, Seiten 107-124) oder durch die sogenannte Transvinylierungsreaktion



- wobei R gleich C8 ist und R¹ häufig Methyl oder Ethyl bedeutet, so dass als Transvinylierungsreagenz beispielsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat verwendet wird (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Auflage, 2011, Wiley, Band 38, Seiten 107-124). Um das chemische Gleichgewicht in Richtung des gewünschten Vinylesters zu drängen, verwendet man häufig einen Überschuss an dem Transvinylierungsreagenz R¹-C(O)-CH=CH₂ und entfernt gleichzeitig die gebildete Carbonsäure aus dem Reaktionsgemisch. Als Transvinylierungskatalysator eignen sich Verbindungen der Übergangsmetalle aus der Platingruppe Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin, insbesondere Palladium und Ruthenium, die modifiziert mit ein- oder mehrzähligen Organostickstoff- oder Organophosphorliganden oder in unmodifizierter Form eingesetzt werden können.
- 15 Das erhaltene Vinylisononanoat eignet sich als Comonomer in Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polystyrol oder Polyacrylsäureestern, das die Hydrolysebeständigkeit und Feuchtigkeitsaufnahme von Anstrichen vorteilhaft beeinflusst.
- 20 Aus der erfindungsgemäß hergestellten Isononansäure kann ebenfalls der entsprechende Glycidylester, beispielsweise durch Umsetzung mit Epichlorhydrin, nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, der zur Modifizierung von Alkydharzen dienen kann (Weissermel, Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Auflage, 1988, Seite 152; 25 US 6433217).

Die erfindungsgemäß hergestellte Isononansäure kann ebenfalls mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen auf an sich bekannte Weise zu den entsprechenden Carbonsäureestern umgesetzt werden (Ullmanns Encyklopädie der 30 technischen Chemie, 4. Auflage, 1976, Verlag Chemie, Band 11, Seiten 89-

96), die in Schmierstoffzusammensetzungen, als Weichmacher für thermoplastische Polymere oder als Koaleszenzmittel in Dispersionsanstrichen verwendet werden können.

- 5 Ebenso kann die erfindungsgemäß hergestellte Isononansäure durch Umsetzung mit Halogenierungsmitteln wie Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Sulfurylchlorid oder Thionylchlorid in Isononansäurehalogenide derivatisiert werden, aus denen durch Umsetzung mit Isononansäure Isononansäureanhydrid oder durch Umsetzung mit anderen Carbonsäuren
- 10 gemischte Anhydride zugänglich sind. Auch die Umsetzung von Isononansäure mit Essigsäureanhydrid ergibt als Zwischenstufe das gemischte Anhydrid, das unter weiterer Säurezugabe und Essigsäureabspaltung in Isononansäureanhydrid oder in ein weiteres gemischtes Anhydrid umgewandelt werden kann (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage,
- 15 1975, Verlag Chemie, Band 9, Seiten 145-146). Ausgehend von Isononansäurechlorid oder Isononansäureanhydrid können durch Umsetzung mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen die entsprechenden Isononansäureamide erhalten werden (Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4. Auflage, 1958, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Band XI/2,
- 20 Seiten 10-14, 16-19).

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung von Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol beschrieben.

25

Beispiele

I. Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol

- 30 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.

2-Ethylhexanol wurde in einem vorgeschalteten Verdampfer verdampft und mit Hilfe eines Stickstoffstromes als Trägergas bei Normaldruck über die

- 5 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 Auffanggefäß kondensiert und die wässrige Phase wurde abgetrennt. Die angefallene organische Phase wies folgende gaschromatographisch ermittelte
- 10 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

II. Hydroformylierung des gemäß Schritt I. erhaltenen Octens

15

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

20 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:

25

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
- 5 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).

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

Beispiel	IIa	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

5

Die unter Verwendung von Triphenylphosphin als Komplexlignand durchgeführten Hydroformylierungsversuche mit dem über die Dehydratisierung von 2-Ethylhexanol erhaltenen Octen sind in der nachfolgenden Tabelle 2

10 zusammengestellt. Es kam undestillierte Ware zum Einsatz. Die Einsatzoctene 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	IIIf
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 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 (FI-%, 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 Isononanal ausgehend von 2-Ethylhexanol

Kennzahl / Einheit	DIN/ASTM	Wert
V_{20} (mm ² /s)	ASTM 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)	DIN EN ISO 2719	60
Platin/Kobalt-Farbzahl Hazen	DIN EN ISO 6271/ ASTM D 1209	15

- 5 Die Flüssigphasenoxidation des Isononanal 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 Vorlauffraktion 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)	ASTM D 445	10,68-11,18
V_{40} (mm ² /s)		5,83-5,88
V_{50} (mm ² /s)		4,50
$d_{20/4}^{20/4}$ (g/cm ³)	DIN 51757, Verf. D/ ASTM D 4052	0,906-0,907
$d_{40/4}^{40/4}$ (g/cm ³)		0,891
$d_{50/4}^{50/4}$ (g/cm ³)		0,883-0,884
$n_{20/D}^{20/D}$	DIN 51 423-2/ ASTM D 1747	1,432-1,433
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)	DIN EN ISO 2719	129
Platin/Kobalt-Farbzahl Hazen	DIN EN ISO 6271/ ASTM D 1209	7

2012/W005

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - 10 (a) 2-Ethylhexanol in Gegenwart eines Katalysators zu Octen dehydratisiert;
 - (b) das nach Schritt a) erhaltene Octen in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Isononanal umsetzt; und
 - 15 (c) das nach Schritt b) erhaltene Isononanal zu Isononansäure oxidiert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a) als Katalysator Aluminiumoxid, Nickel niedergeschlagen auf Aluminiumoxid, oder Phosphorsäure niedergeschlagen auf Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid verwendet.
20
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) als Übergangsmetallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente eine Kobalt- oder Rhodiumverbindung verwendet.
- 30 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung gemäß Schritt b) in Abwesenheit von komplexbildenden Organoelementverbindungen durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach Schritt b) erhaltene Isononanal destilliert.
- 5 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in Schritt c) in Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten erfolgt.
- 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 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt c) Isononanal in der Flüssigphase oxidiert.
- 20 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt c) Isononanal mit Sauerstoff oder sauerstoffenthaltenden Gasen zu Isononansäure oxidiert.
11. Isononansäure, dadurch erhältlich, dass man
 - 25 (a) 2-Ethylhexanol in Gegenwart eines Katalysators zu Octen dehydriert;
 - (b) das nach Schritt a) erhaltene Octen in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Isononanal umsetzt; und
 - 30 (c) das nach Schritt b) erhaltene Isononanal zu Isononansäure oxidiert.

12. Verfahren zur Herstellung von Vinylisononanoat, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isononansäure gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 mit Acetylen auf an sich bekannte Weise umsetzt.
- 5 13. Verfahren zur Herstellung von Vinylisononanoat, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isononansäure gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 mit Vinylacetat oder Vinylpropionat auf an sich bekannte Weise umsetzt.
- 10 14. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isononansäure gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen auf an sich bekannte Weise verestert.
- 15 15. Verfahren zur Herstellung von Isononansäurehalogeniden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isononansäure gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 mit Halogenierungsmitteln auf an sich bekannte Weise umsetzt.
- 20 16. Verfahren zur Herstellung von Isononansäureanhydriden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isononansäure gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 mit Halogenierungsmitteln und anschließend mit Carbonsäuren auf an sich bekannte Weise umsetzt.
- 25 17. Verfahren zur Herstellung von Isononansäureamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isononansäure gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 in Isononansäurechlorid oder Isononansäureanhydrid überführt und anschließend mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen auf an sich bekannte Weise umsetzt.
- 30 18. Verfahren zur Herstellung des Glycidylesters der Isononansäure, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isononansäure gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 auf an sich bekannte Weise zu dem Glycidylester umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/001798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C1/24 C07C45/50 C07C51/235
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	DE 199 08 320 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 31 August 2000 (2000-08-31) cited in the application	11
A	claim 1; examples 4-6	1-10, 12-18
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	1-18
A	----- DE 26 04 545 A1 (BASF AG) 18 August 1977 (1977-08-18) cited in the application claim 1; examples 1-2 ----- -/-	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

1 October 2013

Date of mailing of the international search report

10/10/2013

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

Fritz, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/001798

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 44 638 A1 (RUHRCHEMIE AG) 17 April 1980 (1980-04-17) Verfahren gemäss Anspruch 1, Schritte 2-4 -----	1-10, 12-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/001798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
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 20000058191 A 25-09-2000
			MX PA00001956 A 08-03-2002
			MY 121144 A 30-12-2005
			NO 20000872 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
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
DE 2604545	A1	18-08-1977	AT 348500 B 26-02-1979
			CA 1081254 A1 08-07-1980
			DE 2604545 A1 18-08-1977
			ES 455653 A1 01-01-1978
			FR 2340300 A1 02-09-1977
			GB 1565716 A 23-04-1980
			JP S5295604 A 11-08-1977
DE 2844638	A1	17-04-1980	DE 2844638 A1 17-04-1980
			FR 2438643 A1 09-05-1980
			GB 2033387 A 21-05-1980
			JP S5553238 A 18-04-1980
			JP S5640704 B2 22-09-1981
			NL 7811370 A 15-04-1980
			US 4311854 A 19-01-1982

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C1/24 C07C45/50 C07C51/235
 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	DE 199 08 320 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 31. August 2000 (2000-08-31) in der Anmeldung erwähnt	11
A	Anspruch 1; Beispiele 4-6	1-10, 12-18
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	1-18
A	----- DE 26 04 545 A1 (BASF AG) 18. August 1977 (1977-08-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-2	1-18
	----- -/-	



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" 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

1. Oktober 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/10/2013

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

Fritz, Martin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 28 44 638 A1 (RUHRCHEMIE AG) 17. April 1980 (1980-04-17) Verfahren gemäss Anspruch 1, Schritte 2-4 -----	1-10, 12-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001798

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
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 20000058191 A 25-09-2000
			MX PA00001956 A 08-03-2002
			MY 121144 A 30-12-2005
			NO 20000872 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
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
DE 2604545	A1	18-08-1977	AT 348500 B 26-02-1979
			CA 1081254 A1 08-07-1980
			DE 2604545 A1 18-08-1977
			ES 455653 A1 01-01-1978
			FR 2340300 A1 02-09-1977
			GB 1565716 A 23-04-1980
			JP S5295604 A 11-08-1977
DE 2844638	A1	17-04-1980	DE 2844638 A1 17-04-1980
			FR 2438643 A1 09-05-1980
			GB 2033387 A 21-05-1980
			JP S5553238 A 18-04-1980
			JP S5640704 B2 22-09-1981
			NL 7811370 A 15-04-1980
			US 4311854 A 19-01-1982