

**WO 2014/008975 A1**

**(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)*

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.

**(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,

**(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.

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISONONANSÄUREN AUS 2-ETHYLHEXANOL

Die vorliegende Erfindung betrifft Isononansäure ausgehend von 2-Ethylhexanol, 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.

Isononansäure, ein Gemisch aus strukturverzweigten C9-Monocarbonsäuren, ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der industriellen organischen Chemie, das zu einer Vielzahl von Folgeprodukten für verschiedenste Anwendungsbereiche verarbeitet wird. Beispielsweise werden ihre Salze als 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 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; 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 Copolymeren lassen sich zu Anstrichen verarbeiten, die sich durch eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit und eine geringere Feuchtigkeitsaufnahme 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 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 Vinylpropionat, in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Auflage, 2011, Wiley, Band 38, Seiten 107-124; Adelmann, 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-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.

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 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 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).
- 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 5 143-145; 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 10 143-145).

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; 15 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 20 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 geträgerete Nickel-Festbett-Katalysatoren und das erhaltene Octengemisch zeichnet sich durch einen geringen Verzweigungsgrad aus (DE 199 08 320 A1, WO 03/029180 25 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 30

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 ein-

10 fache 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 Octenge-

20 misches, 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

25 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 Aluminioxid. Solche zur Dehydratisierung geeignete Heterogenkatalysatoren sind aus dem Stand der Technik her bekannt (GB 313426, US 2468764, US 30 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 verzichtet werden, so dass in dem Reaktionsgefäß nur der Dehydratisierungs-  
15 katalysator 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 Oleinphase 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 Xyole 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 eingehet. 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 25 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-  
einander 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  $\text{M}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{M}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ , 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 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 Vorcarbonylierungsstufe zunächst zu präformieren und ihn anschließend der eigentlichen Hydroformylierungsstufe zuzuführen. Die Bedingungen der  
5 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 10 30 ppm, vorzugsweise von 5 bis 10 ppm, jeweils bezogen auf das eingesetzte Octen, verwendet.

15 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 20 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 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 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 30 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, zweckmäßig-  
gerweise durch Destillation, und anschließend durch Oxidation in die ent-  
sprechende Isononansäure überführt, vorzugsweise durch die Oxidation in

- 20 der Flüssigphase, obwohl andere Verfahrensausgestaltungen wie die Oxida-  
tion in der Gasphase nicht ausgeschlossen sind. Als Oxidationsmittel eignen  
sich übliche, zur Oxidation von aliphatischen Aldehyden geeignete  
Verbindungen wie Sauerstoff, sauerstoffhaltende Gasgemische, Ozon,

ozonhaltige Gasgemische, Peroxide, Persäuren, Metallsalze von Persäuren

- 25 oder Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen, beispielsweise Kalium-  
permanganat oder Braunstein. Aufgrund der guten Verfügbarkeit verwendet  
man als Oxidationsmittel zweckmäßig molekularen Sauerstoff oder Gasge-  
mische, die molekularen Sauerstoff enthalten. Weitere Bestandteile derarti-  
ger Gasgemische sind inerte Gase, z. B. Stickstoff, Edelgase und Kohlen-

- 30 dioxid. Der Anteil der inerten Bestandteile des sauerstoffhaltenden  
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 Isononanals, 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 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  
20 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 Temperaturlösung, 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 Isononanals 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.

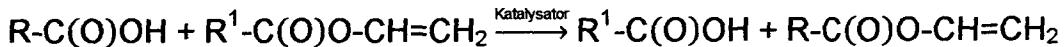
Isononanal kann als solches oder gelöst in einem, unter den Reaktionsbedingungen inertem, Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie Aceton, Ester, z. B. Ethylacetat, Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol und Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol. Die Konzentration 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 Mengen an n-Nonansäure sind ebenfalls zugegen.
- 25 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 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 enthält, vor und leitet den Sauerstoff oder das sauerstoffhaltende Gasge-
- 15 misch von unten durch den Aldehyd.
- 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 sauerstoffhaltendes Gasgemisch ein.
- 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. 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 R<sup>1</sup> häufig Methyl oder Ethyl bedeutet, so dass als Transvinylierungsreagenz beispielsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat verwendet wird (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Auflage,

5 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 R<sup>1</sup>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub> und entfernt gleichzeitig die gebildete Carbonsäure aus dem Reaktionsgemisch. Als Transvinylierungskatalysator eignen sich Verbindungen der Übergangs-  
10 metalle 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 Polyvinyl-acetat, 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 Isononansäureanyhdrid 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

Katalysator 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:

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

<b>Beispiel</b>	<b>IIa</b>	<b>IIb</b>
Einsatz Edukt	destilliert	destilliert
<b>GC-Analyse Edukt (%)</b>		
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
<b>Versuchsbedingungen</b>		
Rh-Konzentration [ppm], bezogen auf Octeneinsatz	20	10
Druck [MPa]	19	27
Temperatur [°C]	140	140
Reaktionszeit [h]	2	2
<b>GC-Analyse Produkt (%)</b>		
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 Komplexligand 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 gas-chromatographisch analysiert (Angaben in Fl.-%, gemäß DIN 51405).

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

<b>Beispiel</b>	<b>IIC</b>	<b>IID</b>	<b>IE</b>	<b>IF</b>
Einsatz Edukt	undestilliert, roh	undestilliert, roh	undestilliert, roh	undestilliert, roh
<b>GC-Analyse Edukt (%)</b>				
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
<b>Versuchsbedingungen</b>				
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
<b>GC-Analyse Produkt (%)</b>				
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 Isononanals zu Isononansäure

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

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

15

Tabelle 3: Gaschromatographische Analyse (Fl.-%, gemäß DIN 51405) des Isononanals 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 <sup>2</sup> /s)	ASTM D 445	1,536
$V_{40}$ (mm <sup>2</sup> /s)		1,179
Erstarrungspunkt (°C)		-100
$d^{20/4}$ (g/cm <sup>3</sup> )	DIN 51757,	0,827
$d^{50/4}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Verf. D/ASTM D 4052	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 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 vorlagen.

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

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

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 <sup>2</sup> /s)	ASTM D 445	10,68-11,18
$V_{40}$ (mm <sup>2</sup> /s)		5,83-5,88
$V_{50}$ (mm <sup>2</sup> /s)		4,50
$d^{20/4}$ (g/cm <sup>3</sup> )	DIN 51757, Verf. D/	0,906-0,907
$d^{40/4}$ (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D 4052	0,891
$d^{50/4}$ (g/cm <sup>3</sup> )		0,883-0,884
$n^{20/D}$	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.
  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.
    - 25 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.
- 25 11. Isononansäure, dadurch erhältlich, dass man
  - (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 claim 1; examples 4-6	11
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	1-10, 12-18
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	Date of mailing of the international search report
1 October 2013	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
1		

# 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 BR 0000963 A CA 2299587 A1 CN 1269352 A DE 19908320 A1 EP 1033360 A1 ES 2204373 T3 HK 1031866 A1 ID 24863 A JP 4681095 B2 JP 2000248017 A KR 20000058191 A MX PA00001956 A MY 121144 A NO 20000872 A PL 338630 A1 SG 82685 A1 TW 482760 B US 6281372 B1 ZA 200000927 A			04-09-2002 19-09-2000 26-08-2000 11-10-2000 31-08-2000 06-09-2000 01-05-2004 09-09-2005 31-08-2000 11-05-2011 12-09-2000 25-09-2000 08-03-2002 30-12-2005 28-08-2000 28-08-2000 21-08-2001 11-04-2002 28-08-2001 16-10-2000
WO 03029180	A1 10-04-2003	AT 377584 T BR 0212835 A CA 2455191 A1 EP 1430014 A1 JP 4163111 B2 JP 2005504118 A US 2004238787 A1 WO 03029180 A1		15-11-2007 13-10-2004 10-04-2003 23-06-2004 08-10-2008 10-02-2005 02-12-2004 10-04-2003	
DE 2604545	A1 18-08-1977	AT 348500 B CA 1081254 A1 DE 2604545 A1 ES 455653 A1 FR 2340300 A1 GB 1565716 A JP S5295604 A		26-02-1979 08-07-1980 18-08-1977 01-01-1978 02-09-1977 23-04-1980 11-08-1977	
DE 2844638	A1 17-04-1980	DE 2844638 A1 FR 2438643 A1 GB 2033387 A JP S5553238 A JP S5640704 B2 NL 7811370 A US 4311854 A		17-04-1980 09-05-1980 21-05-1980 18-04-1980 22-09-1981 15-04-1980 19-01-1982	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001798

**A. KLASIFIZIERUNG 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**

Recherchierte 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 Anspruch 1; Beispiele 4-6	11
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	1-10, 12-18
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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1. Oktober 2013

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

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001798

**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
1		

**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
<hr/>						
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
<hr/>						
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
<hr/>						
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
<hr/>						