

(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  
12. September 2008 (12.09.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/107236 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C07C 209/48 (2006.01) C07C 211/36 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/051101
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Januar 2008 (30.01.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 011 484.4 7. März 2007 (07.03.2007) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LETTMANN, Christian** [DE/DE]; Hohes Feld 62 a, 48653 Coesfeld (DE). **GRUND, Gerda** [DE/DE]; Forellenweg 3, 48653 Coesfeld (DE). **LIPPE, Juergen** [DE/DE]; Pierenkemperstr. 32, 45891 Gelsenkirchen (DE). **KNOOP, Cord** [DE/DE]; Hauptstr. 87 B, 45721 Haltern Am See (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **EVONIK DEGUSSA GMBH**; Intellectual Property Management PATENTE und MARKEN Standort Marl, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen



WO 2008/107236 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF TRIMETHYLHEXAMETHYLENEDIAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRIMETHYLHEXAMETHYLENDIAMIN

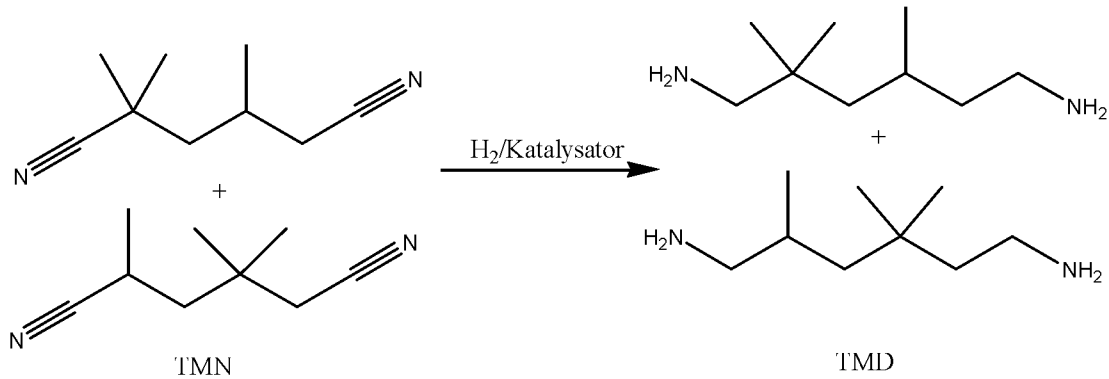
(57) Abstract: The invention relates to an improved method for production of trimethylhexamethylenediamine, subsequently called TMD for short, by hydrogenation of trimethylhexamethylenedinitrile, subsequently called TMN for short, in the presence of a formed Raney hydrogenation catalyst.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Trimethylhexamethylenediamin, nachfolgend abgekürzt TMD genannt, durch Hydrierung von Trimethylhexamethylenedinitril, nachfolgend abgekürzt TMN genannt, in Gegenwart eines geformten Hydrierkatalysators nach Raney.

### Verfahren zur Herstellung von Trimethylhexamethyldiamin

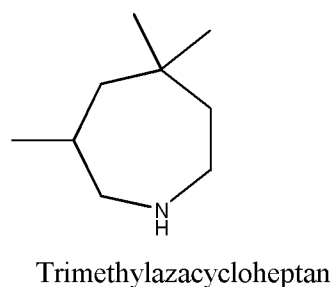
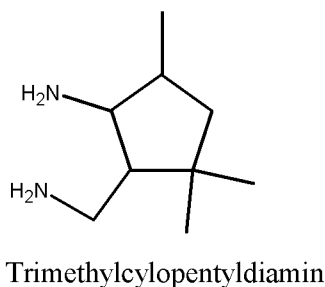
Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Trimethylhexamethyldiamin, nachfolgend abgekürzt TMD genannt, durch Hydrierung von Trimethylhexamethyldinitril, nachfolgend abgekürzt TMN genannt, in Gegenwart eines geformten Hydrierkatalysators nach Raney.

TMD findet Verwendung als Epoxidharzhärter, als Aminkomponente in Polyamiden sowie als Ausgangskomponente für Trimethylhexamethyldiisocyanat, das seinerseits wiederum Ausgangskomponente für Polyurethansysteme ist. TMD wird industriell bevorzugt durch Hydrierung von TMN hergestellt:

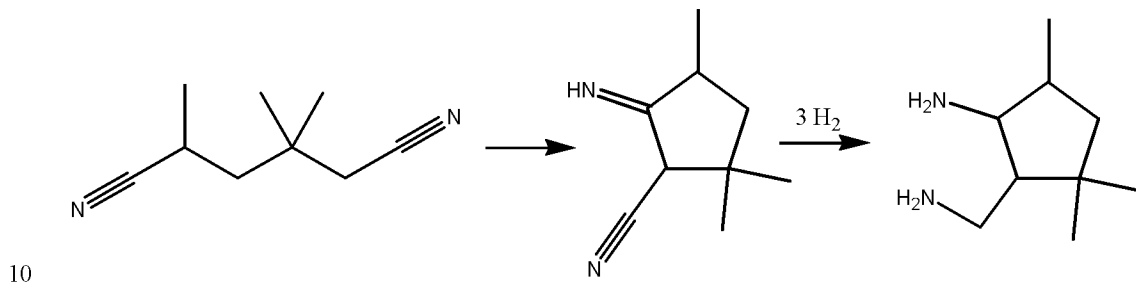


Bedingt durch den Herstellungsprozess des TMN wird in der Hydrierung ein Gemisch aus 2,4,4- und 2,2,4-Trimethylhexamethyldinitril eingesetzt (ca. 60:40). Durch Hydrierung wird ein entsprechendes Isomerengemisch aus 2,4,4- und 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin erhalten.

Wesentliche Nebenreaktionen sind die Bildung von Trimethylcyclopentylidiamin und Trimethylazacycloheptan.



Im Vergleich zur verwandten Umsetzung von Adiponitril zu Hexamethyldiamin ist die Hydrierung vom TMN zu TMD deutlich anspruchsvoller, denn durch die Methylsubstituenten wird die Ringbildung, die zu den beschriebenen Nebenprodukten führt, begünstigt. Dies ist zum einen auf eine erschwerte Hydrierung der Nitrilgruppen durch die sterische Hinderung der Methylsubstituenten zurückzuführen, wodurch die relative Geschwindigkeit der Nebenproduktbildung erhöht wird. Zum anderen stabilisieren die Methylsubstituenten polare Zwischenstufen, die gemäß des Mechanismus der Thorpe-Ziegler-Cyclisierung bei der Ringbildung aus Dinitrilen auftreten:



So wird in der DE 15 18 345 erwähnt, dass unter Verwendung eines Raney-Nickel Katalysators bei der Hydrierung von Adiponitril das Zielprodukt Hexamethyldiamin in Ausbeuten größer 90 % erhalten wird, wohingegen unter identischen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von TMN nur eine TMD-Ausbeute von ca. 15 % resultiert.

Aktiviert Metallkatalysatoren sind in der chemischen Technik als Raney-Katalysatoren bekannt. Sie werden überwiegend als Pulverkatalysatoren bei einer Vielzahl von Hydrierreaktionen eingesetzt. Raney-Katalysatoren werden aus einer Legierung des katalytisch aktiven Metalls und einer in Alkalien löslichen Legierungskomponente hergestellt.

20 Als katalytisch aktive Komponente kommen hauptsächlich Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen zum Einsatz. Als auslaugbarer Legierungsbestandteil findet überwiegend Aluminium Verwendung, aber auch Zink und Silizium sind geeignet. Die so genannte Raney-Legierung wird üblicherweise fein vermahlen, und anschließend wird die auslaugbare Komponente durch Auslaugen mit Alkalien, wie z. B. Natronlauge, ganz oder teilweise entfernt.

25 Pulverkatalysatoren haben den Nachteil, dass sie nur in Batch-Verfahren eingesetzt werden können. Es sind daher verschiedene Verfahren beschrieben worden, die die Herstellung von aktivierten Metall-Festbettkatalysatoren ermöglichen. Solche Festbettkatalysatoren nach

Raney sind für die großtechnische Herstellung von TMD besonders geeignet, da sie eine kontinuierliche Prozessführung ermöglichen.

In der DE 43 45 265 und DE 43 35 360 werden geformte Raney-Katalysatoren auf Basis von Ni, Co, Cu und Fe beschrieben, die zur Hydrierung organischer Verbindungen geeignet sind. Der Nachteil der Katalysatoren liegt darin, dass den Katalysatoren Metallpulver als Binder zugesetzt werden muss, und das zugesetzte Metallpulver im Vergleich zum Raney-Metall wenig katalytisch aktiv ist.

In der EP 880 996 wird die Herstellung geformter Raney-Katalysatoren beschrieben, die ohne Zusatz von metallischen Bindemitteln hergestellt werden und zur Hydrierung von Nitrilen eingesetzt werden können. Zur Herstellung dieser Katalysatoren wird eine als Pulver vorliegende Metall-Aluminium-Legierung mit einem hochmolekularen Polymer sowie ggf. Promotoren vermischt und anschließend zu Formkörpern geformt, z. B. durch Extrusion. Die Formkörper werden anschließend bei Temperaturen bis zu 850 °C kalziniert. Die Temperaturbehandlung führt zur kontrollierten Zersetzung des Polymeren und zur Ausbildung eines Festbettkatalysators mit ausreichender mechanischer Stabilität. Anschließend erfolgt die Aktivierung durch Auslaugung des Aluminiums mittels Natronlauge. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass ein Großteil der eingesetzten Metall-Aluminium-Legierung ungenutzt bleibt, denn die Auslaugung des Aluminiums und somit Aktivierung des Katalysators erfolgt nur in der äußeren Schale des Formkörpers. Der Kern des Katalysators besteht weiterhin aus der eingesetzten Metall-Aluminium-Legierung und ist katalytisch inaktiv, sodass ein erheblicher Teil der relativ teuren Legierungen ungenutzt bleibt und lediglich als Träger für die aktivierte Raney-Metall-Schicht dient.

Eine optimierte Ausnutzung der eingesetzten Raney-Metall-Legierung wird erreicht, wenn Raney-Festbettkatalysatoren zum Einsatz kommen, die in Form von Hohlkörpern vorliegen, wie sie gemäß der Lehre der EP 1 068 900 erhalten werden können. Zur Herstellung der Katalysatoren wird ein Gemisch der erwünschten Legierung, eines organischen Bindemittels und wahlweise eines anorganischen Bindemittels gleichmäßig durch ein Fließbett aus Polystyrolkugeln gesprüht, wo es die Kugeln beschichtet. Die beschichteten Kugeln werden dann bei Temperaturen zwischen 450 und 1000 °C kalziniert, um das Polystyrol

herauszubrennen und das Metall zusammenzusintern, um die Hohlform stabiler zu machen. Nach dem Kalzinieren wird der Katalysator durch Natronlauge aktiviert. Die Katalysatoren eignen sich zur Hydrierung, Dehydrierung, Hydratisierung und Isomierung organischer Verbindungen. Der besondere Vorteil dieser Art von Katalysatoren liegt darin, dass ein großer  
5 Teil der eingesetzten Legierung nach der Aktivierung katalytisch aktiv ist, und somit die auf die eingesetzte Masse an Legierung bezogene Aktivität des Katalysators besonders hoch ist. Das Inventar an relativ teurer Legierung im Reaktor kann dadurch minimiert werden.

Nachteilig an den in der EP 1 068 900 beschriebenen Katalysatoren ist der vergleichsweise  
10 aufwendige Herstellungsprozess. Eine besonders kritische Phase des Herstellungsprozesses ist der Zeitraum zwischen dem Ausbrennen der Styroporkugeln und der Formierung einer stabilen Schale. Darüber hinaus besitzen die Katalysatoren aufgrund ihrer Hohlkörperstruktur eine geringere Bruchfestigkeit als Katalysatoren, die einen massiven Kern aufweisen. Ferner besitzen die Katalysatoren eine relativ geringe Schüttdichte von nur 0,3 bis 1,3 g/mL, was ihre  
15 Anwendung in Festbettreaktoren, die von unten nach oben mit Flüssigkeit durchströmt werden, einschränkt, denn die Katalysatorpartikel können durch das strömende Medium leicht in Bewegung versetzt werden, wodurch die Desaktivierung durch mechanischen Abrieb verstärkt wird.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von TMD aus TMN zu entwickeln, bei dem Hydrierkatalysatoren nach Raney eingesetzt werden, die möglichst wenig Metalllegierung enthalten, und trotzdem gleiche oder bessere TMD-Ausbeuten erzielt werden als mit den bisher bekannten Verfahren, in denen Hydrierkatalysatoren nach Raney eingesetzt werden.

25

Überraschend wurde nun gefunden, dass die gestellte Aufgabe durch Verwendung der im Dokument PCT/EP/2005/009656 beschriebenen Katalysatoren gelöst werden kann. Diese Beobachtung ist in sofern überraschend, als das man nicht zwangsläufig davon ausgehen kann, dass bei Einsatz der in der PCT/EP/2005/009656 beschriebenen Katalysatoren im  
30 speziellen Fall der Hydrierung des im Vergleich zum Adiponitril sterisch anspruchsvolleren TMN zu TMD die erforderlichen TMD-Ausbeuten erreicht werden.

In der PCT/EP/2005/009656 werden Raney-Festbettkatalysatoren beschrieben, die durch Aufbringen, insbesondere Aufsprühen einer Raney-Legierung auf einen Träger, wie z. B. Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid, erhalten werden können. Durch das Aufbringen, insbesondere Aufsprühen der Legierung auf den Träger werden Formkörper erhalten, bei denen lediglich die äußere Schale aus der Legierung besteht, während der innere Kern der Formkörper aus dem verwendeten Trägermaterial besteht. Durch die Verwendung des Trägermaterials wird der spezifische Einsatz an relativ teurer Legierung minimiert. Die Aktivierung der Formkörper erfolgt in bekannter Weise durch Behandlung mit Säure oder Lauge. Die Vorteile der in der PCT/EP/2005/009656 beschriebenen Katalysatoren gegenüber den Hohlkörpern der EP 1 068 900 sind die weniger aufwendige Produktion und damit verringerte Produktionskosten, eine höhere mechanische Stabilität und eine größere Variabilität der Schüttdichte.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylhexamethyldiamin durch aminierende Hydrierung von Trimethylhexamethyldinitril enthaltenden Gemischen in Gegenwart von mindestens Ammoniak und Wasserstoff, bei dem ein geformter Raney-Typ-Hydrierkatalysator verwendet wird, der nach einem die folgenden Schritte umfassenden Produktionsverfahren hergestellt wurde:

- 1) Herstellung der Katalysatorvorstufe durch Aufbringen einer pulverförmigen Legierung auf ein Trägermaterial, wobei die Legierung mindestens aus einem Aktivmetall, und einer zweiten auslaugbaren Legierungskomponente, ausgewählt aus Aluminium, Silizium oder Zink, besteht,
- 2) Optional Trocknung und Kalzinierung der in Schritt 1) erhaltenen Formkörper,
- 3) Aktivierung der in Schritt 1) oder 2) erhaltenen Formkörper durch Säure und/oder Lauge,
- 4) Optional wird der in Schritt 3) aktivierte Katalysator weiter modifiziert, z. B. durch Aufbringen von Metallen und/oder Metallsalzen und/oder Säuren bzw. Basen, und/oder durch Behandlung in reduzierender oder oxidierender Atmosphäre.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sind erhältlich nach dem in der PCT/EP/2005/009656 beschriebenen Verfahren.

Die Herstellung der Katalysatorvorstufe erfolgt durch Aufbringen eines oder auch mehrerer Legierungspulver auf ein Trägermaterial. Bei den Trägern kann es sich um die unterschiedlichsten Materialien handeln, z. B. anorganische Oxide wie z. B. Alumina, Silika, Silika-Alumina, Magnesia, Zinkoxid, Titandioxid, Zirkondioxid sowie Mischungen dieser Oxide. Auch andere anorganische Materialien wie Keramiken, Formkörper aus Metallen, Glaskugeln, Aktivkohle, Siliziumcarbid, Calciumcarbonat und Bariumsulfat sind geeignet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Legierungen auf Basis von Kobalt/Aluminium und/oder Nickel/Aluminium, besonders bevorzugt auf Basis von Kobalt/Nickel/Aluminium, und Träger auf Basis von Alumina, Silika und Alumina-Silika eingesetzt. Es ist vorteilhaft, wenn der Träger ein möglichst geringes Porenvolumen sowie eine relativ inerte Oberfläche aufweist, um am Trägermaterial ablaufende Nebenreaktion zu verhindern.

Die Aufbringung der Legierung auf den Träger erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer flüssigen Suspension, mindestens enthaltend das oder die Legierungspulver sowie optional eine oder mehrere der folgenden Komponenten: Anorganische Binder (z. B. Ni, Co, Fe, Cu, andere Metallpulver oder anorganische Pulver), organische Binder (z. B. Polyvinylalkohol), Wasser, Promotoren, Porenbildner. Die Partikelgröße der pulverförmigen Legierung liegt im Bereich zwischen 1 und 200  $\mu\text{m}$ . Das Aufbringen der Suspension auf den Träger kann z. B. in einer Trommel oder einer Sprühkammer erfolgen, wobei bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden kann, sodass eingebrachte Flüssigkeit, z. B. Wasser, bereits während dieses Präparationsschrittes entfernt wird.

Gegebenenfalls ist eine Vorbehandlung des Trägers notwendig, um die Haftung der aufzubringenden Legierung zu verbessern. Geeignet sind Verfahren, bei denen die Oberfläche des Trägers z. B. durch eine Säurebehandlung oder durch Ätzverfahren angeraut bzw. modifiziert werden. Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, den Träger zur Modifizierung seiner Oberflächeneigenschaften mit einem Material vorzubelegen, das als eine Art Bindermittel zwischen Trägermaterial und Legierung wirkt. Als Binder können z. B. anorganische Oxide wie Aluminiumoxid, Titandioxid oder Metallpulver eingesetzt werden.

Optional werden die resultierenden Katalysatorvorstufen in einem zusätzlichen Verfahrensschritt weiter getrocknet und kalziniert, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 100 und 1200 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 1000 °C.

- 5 Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können auch aus mehreren Schichten bestehen. Bevorzugt werden die Katalysatorvorstufen dann zwischen den einzelnen Beschichtungsschritten getrocknet, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C. Die Aktivierung der Katalysatorvorstufe erfolgt durch Auslaugen der löslichen Legierungskomponenten, bevorzugt mit einer wässrigen Mineralbase, wie z. B. Natronlauge.
- 10 Anschließend wird der aktivierte Katalysator mit Wasser gewaschen.

Das Massenverhältnis von auslaugbarer Legierungskomponente zu Aktivmetallkomponente in der Legierung liegt bevorzugt im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren enthalten neben der auslaugbaren Legierungskomponente und

15 der Aktivmetallkomponente bevorzugt weitere Dotierelemente oder Promotoren, ausgewählt aus IIa, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb, IIIa, IVa und/oder Va, bevorzugt der Reihe der Übergangsmetallgruppen IIIb bis VIIb sowie VIII, einschließlich der seltenen Erden. Auch Hauptgruppenelemente sowie deren Verbindungen, insbesondere die der 1. und 2. Hauptgruppe, sind als Promotoren geeignet. Das Dotieren von Raney-Typ-Katalysatoren ist

20 z. B. in den Dokumenten US 4,153,578, DE 21 01 856, DE 21 00 373 oder DE 20 53 799 beschrieben. Besonders bevorzugte Promotoren sind Magnesium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Vanadium, Tantal, Titan, Cer, Wolfram, Rhenium, Platin, Palladium, Ruthenium, Nickel, Kupfer, Silber, Gold und/oder Molybdän. Ganz besonders bevorzugt sind Magnesium, Chrom und/oder Nickel. Die Promotoren können als Legierungsbestandteil zugesetzt werden

25 und/oder zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Präparation, z. B. erst nach dem Aktivierungsschritt. Die Promotoren können sowohl in elementarer Form als auch in Form ihrer Verbindungen zugesetzt werden. Der Anteil an Promotoren im Katalysator beträgt bis zu 20 % bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

- 30 Das Schüttgewicht der Katalysatoren kann in einem weiten Bereich zwischen 0,8 und 3 g/mL eingestellt werden und ist insbesondere von der Schüttdichte des Trägermaterials abhängig sowie von dessen Massenanteil am Katalysator, d. h. dem Verhältnis von Trägermasse zur

Gesamtmasse des Katalysators.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von TMD kann batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Hydrierung kontinuierlich in
- 5 Festbettreaktoren durchgeführt, die in Riesel- oder Sumpffahrweise betrieben werden können. Geeignete Reaktortypen sind z. B. Schachtöfen, Hordenreaktoren oder Rohrbündelreaktoren. Es ist auch möglich, für die Hydrierung mehrere Festbettreaktoren hintereinander zu schalten, wobei jeder der Reaktoren wahlweise in Rieselbett- und Sumpffahrweise betrieben wird. Die Hydrierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C, bevorzugt
- 10 zwischen 40 und 130 °C, und Drücken von 0,3 bis 50 MPa, bevorzugt 5 bis 30 MPa. Zur Steuerung des Temperaturverlaufs im Reaktor und insbesondere zur Begrenzung der maximalen Temperatur sind verschiedene, dem Fachmann bekannte Methoden, geeignet. So kann z. B. vollständig ohne zusätzliche Reaktorkühlung gearbeitet werden, wobei das Reaktionsmedium die freiwerdende Energie vollständig aufnimmt und dadurch konvektiv aus
- 15 dem Reaktor heraus führt. Geeignet sind weiterhin zum Beispiel Hordenreaktoren mit Zwischenkühlung, die Verwendung von Wasserstoffkreisläufen mit Gaskühlung, die Rückführung eines Teils des gekühlten Produktes (Kreislaufreaktor) und die Verwendung von externen Kühlmittelkreisläufen, insbesondere bei Rohrbündelreaktoren.
- 20 Der für die Hydrierung erforderliche Wasserstoff kann dem Reaktor entweder im Überschuss, beispielsweise mit bis zu 10000 Moläquivalenten, zugeführt werden, oder nur in einer solchen Menge, dass der durch Reaktion verbrauchte Wasserstoff sowie der Teil des Wasserstoffs, der eingelöst im Produktstrom den Reaktor verlässt, nachgeführt wird. Bei kontinuierlicher
- 25 Fahrweise kann der Wasserstoff im Gleich- oder Gegenstrom zugeführt werden.
- In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Hydrierung von TMN zu TMD an den erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel. Pro Mol TMN werden zwischen 1 und 500 Mol, bevorzugt 5 und 200 Mol, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 Mol Ammoniak verwendet.
- 30 Obwohl die Hydrierung von TMN zu TMD in Gegenwart von Ammoniak bevorzugt ohne Zugabe weiterer Lösungsmittel durchgeführt wird, kann auch in Anwesenheit zusätzlicher

Lösungsmittel gearbeitet werden. Geeignet sind einwertige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, sowie Ether, besonders THF, MTBE und Dioxan. Der wesentliche Vorteil bei Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels oder von Lösungsmittelgemischen liegt darin, dass die Hydrierung bei niedrigeren Drücken durchgeführt werden kann, als wenn  
5 Ammoniak als alleiniges Lösungsmittel eingesetzt wird.

Das erforderliche Volumen der erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren richtet sich nach dem vom Betriebsdruck, der Temperatur, der Konzentration und der Katalysatoraktivität abhängigen LHSV-Wert, (liquid hourly space velocity) der eingehalten werden muss, um eine  
10 möglichst vollständige Hydrierung des eingesetzten TMN zu gewährleisten. Üblicherweise liegt der LHSV-Wert bei der Verwendung des bevorzugt einzusetzenden Gemisches aus TMN, Ammoniak und Wasserstoff zwischen 0,5 und 4 m<sup>3</sup> TMN/Ammoniak-Mischung pro m<sup>3</sup> Katalysator und Stunde, bevorzugt zwischen 1 und 3 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup> x h).

15 Das den Hydrierreaktor verlassende Reaktionsgemisch wird in an sich bekannter Weise aufgearbeitet. Diese Aufarbeitung umfasst üblicherweise Abtrennen des Ammoniaks, der Lösungsmittel oder Gemische aus Lösungsmittel und Ammoniak, falls Lösungsmittel vorhanden sind, sowie Isolation des TMD. Das abgetrennte Ammoniak und gegebenenfalls weitere abgetrennte Lösungsmittel werden vollständig oder optional nach Ausschleusen eines  
20 Teilstroms in den Prozess zurückgeführt.

Außer den zuvor genannten Bestandteilen kann das dem Hydrierreaktor zuzuführende Gemisch zusätzlich höher oder niedriger als TMD siedende Fraktionen enthalten, die bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhalten werden. Derartige Fraktionen  
25 können außer Resten an TMD auch solche Nebenprodukte enthalten, aus denen sich unter Reaktionsbedingungen erneut TMD bildet. Besonders vorteilhaft ist es, nicht vollständig umgesetztes TMN oder Aminonitril enthaltende Fraktionen zurückzuführen.

Es ist bevorzugt aber nicht zwingend erforderlich, dass die erfindungsgemäß einzusetzenden  
30 Hydrierkatalysatoren vor ihrem Einsatz in der Hydrierung zunächst mit Ammoniak konditioniert werden. Dazu werden die Katalysatoren mit Ammoniak oder mit Mischungen aus Ammoniak und einem oder mehrerer Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Bevorzugt

- erfolgt die Konditionierung nach Einbau der Katalysatoren im Hydrierreaktor, sie kann aber auch vor Einbau der Katalysatoren erfolgen. Zur Konditionierung werden zwischen 0,2 und 3, bevorzugt 0,5 und 2 m<sup>3</sup> Ammoniak pro m<sup>3</sup> Katalysator und Stunde eingesetzt. Üblicherweise wird bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C, bevorzugt 40 bis 130 °C, gearbeitet.
- 5 Besonders bevorzugt wird eine Temperaturrampe durchfahren, bei der der Katalysator beginnend bei mäßig erhöhter Temperatur, bevorzugt zwischen 20 und 50 °C, langsam bis auf die später für die Hydrierung gewünschte Reaktionstemperatur, bevorzugt 20 bis 150 °C, aufgeheizt wird. Die Konditionierung wird bevorzugt in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt, wobei der Partialdruck des verwendeten Wasserstoffs im Reaktor den Bereich
- 10 von 0,1 bis 30 MPa, bevorzugt 5 bis 25 MPa, besonders bevorzugt 10 bis 20 MPa umfasst. Die Zeitspanne der Konditionierung ist abhängig von der verwendeten Ammoniakmenge und liegt bevorzugt zwischen 1 und 48 h, besonders bevorzugt zwischen 12 und 24 h.

- Unabhängig davon, ob das erfindungsgemäße Verfahren in einer bevorzugten
- 15 Ausführungsform durchgeführt wird oder nicht, können bei der Umsetzung eines Gemisches aus TMN, Ammoniak, Wasserstoff und gegebenenfalls Lösungsmittel noch eine oder mehrere Hydroxidbasen zugegeben werden. Die Zugabe von Hydroxidbasen kann die Ausbeute an TMD durch Verminderung der Nebenproduktbildung erhöhen. Geeignete Hydroxidbasen sind beispielsweise Alkalihydroxide oder Erdalkalihydroxide. Besonders bevorzugte
- 20 Hydroxidbasen sind quaternäre Ammoniumhydroxide der allgemeinen Formel (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N)OH, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder unterschiedlich sein können und für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste stehen. Beispiele sind Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetra-n-propyl- und Tetra-n-butylammoniumhydroxid. Geeignete Konzentrationen sind 0,01 bis 100 mmol, bevorzugt 0,05 bis 20 mmol eines
- 25 Tetraalkylammoniumhydroxids pro Mol TMN.

- Es ist auch möglich, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einen oder mehrere Co-Katalysatoren zu verwenden. Geeignete Co-Katalysatoren sind Salze von Kobalt, Nickel, Lanthan, Cer oder Yttrium, bevorzugt Salze von Kobalt und Nickel.
- 30

## Beispiele

### Erfindungsgemäßer Katalysator

Es wird eine Beschichtungslösung hergestellt, indem man 776 g einer Co/Al/Cr/Ni-Legierung in 700 g Wasser, das Magnesiumnitrat und Polyvinylalkohol enthält, suspendiert.

Diese Suspension wird sodann auf 1350 mL Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von 1.5 bis 2 mm aufgesprüht. Dazu werden die Glaskugeln zunächst in einem nach oben gerichteten Luftstrom suspendiert und auf ca. 80 °C vorgewärmt. Anschließend wird die  
5 Suspension aufgesprüht, wobei im Laufe des Aufsprühvorganges eine Temperatur von ca. 90 °C eingestellt wird, um das eingebrachte Wasser zu verdampfen.

Nach dem Beschichten der Glaskugeln mit der zuvor genannten Lösung, werden die Kugeln  
10 in aufwärts strömender Luft bei einer Temperatur von ca. 90 °C weiter getrocknet.

In einem zweiten Schritt werden dann 1350 mL der getrockneten, beschichteten Glaskugeln mit einer weiteren Legierungslösung beschichtet.

Es wird eine Beschichtungslösung hergestellt, indem man 675 g einer Co/Al/Cr/Ni-Legierung  
15 in 607 g Wasser mit einem Gehalt an 2 Gew.-% Polyvinylalkohol suspendiert.

Die Suspension wird dann unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben auf die bereits vorbeschichteten Glaskugeln aufgesprüht.

Nach dem zweiten Beschichtungsschritt werden die beschichteten Glaskugeln in einem  
20 Stickstoff/Luftstrom auf 900 °C erwärmt, um den Polyvinylalkohol herauszubrennen und die Legierungsteilchen zusammenzusintern. Die Kugeln werden dann mit Chrom, Nickel und/oder Magnesium in einer 20 Gew.-%igen Natronlauge für 1,5 h bei 90 °C aktiviert.

Die aktivierten Kugeln hatten einen Durchmesser von ca. 3,5 mm und eine Schalendicke von  
25 800 - 900 µm.

#### Vergleichskatalysator

Die Herstellung eines Cobalt-Raney-Festbettkatalysators, der in Form einer Hohlkugel vorliegt, erfolgte gemäß der Lehren der Dokumente EP 1 068 900 und EP 1 216 985.

30 Es wird eine Beschichtungslösung hergestellt, indem man 800 g einer Co/Al/Cr/Ni-Legierung in 1000 mL Wasser, das Magnesiumnitrat und Polyvinylalkohol enthält, suspendiert.

Diese Suspension wird sodann auf 2000 mL Polystyrolkugeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 2 mm aufgesprüht, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom suspendiert sind. Dazu werden die Styroporkugeln zunächst in einem nach oben gerichteten Luftstrom suspendiert und auf ca. 80 °C vorgewärmt. Anschließend wird die  
5 Suspension aufgesprüht, wobei im Laufe des Aufsprühvorganges eine Temperatur von ca. 90 °C eingestellt wird, um das eingebrachte Wasser zu verdampfen.

Nach dem Beschichten der Polystyrolkugeln mit der zuvor genannten Lösung werden die Kugeln in aufwärts strömender Luft bei Temperaturen bis zu 90 °C getrocknet.

10

In einem zweiten Schritt werden dann 1000 mL dieser getrockneten, beschichteten Polystyrolkugeln mit einer Legierungslösung weiter beschichtet. Die Lösung für die zweite Schicht besteht aus 800 g einer Co/Al/Cr/Ni-Legierung, die in 1000 mL einer wässrigen Lösung aus Magnesiumnitrat und Polyvinylalkohol suspendiert ist.

15

Die Suspension wird dann unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben auf die bereits vorbeschichteten Styroporkugeln aufgesprüht.

Nach dem zweiten Beschichtungsschritt werden die beschichteten Polystyrolkugeln in einem  
20 Stickstoff/Luftstrom auf 900 °C erwärmt, um das Polystyrol herauszubrennen und die Legierungsteilchen zusammenzusintern. Die Hohlkugeln werden dann in einer 20 Gew.-%igen Natronlauge für 1,5 h bei 80 °C aktiviert. Die erhaltenen aktivierten Hohlkugeln besitzen Durchmesser im Bereich um 3 mm und eine Manteldicke von ca. 700 µm.

#### 25 Hydrierung von TMN mit erfindungsgemäßem Katalysator und Vergleichskatalysator

Die Versuchsanordnung bestand aus drei in Reihe geschalteten, beheizbaren Festbettreaktoren, die jeweils mit ca. 2 L des zu testenden Hydrierkatalysators gefüllt waren. Zur  
Konditionierung des Katalysators wurden 3 kg Ammoniak bei 100 °C über die Festbetten geleitet. Während der Konditionierung wurde ein Wasserstoffpartialdruck von ca. 100 bar  
30 eingestellt. Nach zwölf Stunden wurde die Konditionierung beendet. Im direkten Anschluss an die Konditionierung wurden 6 kg einer auf 50 °C temperierten Lösung von 17 Gew.-% IPN in Ammoniak zugefahren. Der Hydrierreaktor wurde von oben nach unten (Rieselfahrweise)

durchströmt. Über ein Regelventil wurde durch Zufuhr von Wasserstoff der Druck im Hydrierreaktor bei 250 bar konstant gehalten. Die Temperatur in den Reaktoren wurde durch externe Beheizung so eingestellt, dass ein Temperaturprofil resultierte, das dem Reaktionsfortschritt bei adiabatischer Betriebsweise entsprach. Die Zusammensetzung des Endproduktes wurde mittels Gaschromatographie ermittelt.

5

Ein Vergleich der Zusammensetzung der Produkte bei Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators und des Vergleichskatalysators ist in der Tabelle 1 enthalten. Der TMN-Umsatz betrug in allen Versuchen 100 %.

10

Tabelle 1

Zusammensetzung des Endproduktes (GC%)	Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators	Bei Verwendung des Vergleichskatalysators
Summe TMD	96,3	95,7
Trimethylcyclopentylamin	0,5	1,1
Trimethylazacycloheptan	2,6	3
Unbekannte	0,6	0,2

Die Versuche zeigen, dass die TMD-Ausbeute mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysator höher liegt als bei Verwendung des Vergleichskatalysators.

15

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Trimethylhexamethyldiamin durch aminierende  
Hydrierung von Trimethylhexamethyldinitril enthaltenden Gemischen in Gegenwart  
5 von mindestens Ammoniak und Wasserstoff, bei dem ein geformter Raney-Typ-  
Hydrierkatalysator verwendet wird, der nach einem die folgenden Schritte umfassenden  
Produktionsverfahren hergestellt wurde:
- 1) Herstellung der Katalysatorvorstufe durch Aufbringen einer pulverförmigen  
Legierung auf ein Trägermaterial, wobei die Legierung mindestens aus einem  
10 Aktivmetall, und einer zweiten auslaugbaren Legierungskomponente, ausgewählt aus  
Aluminium, Silizium oder Zink, besteht,
  - 2) Optional Trocknung und Kalzinierung der in Schritt 1) erhaltenen Formkörper,
  - 3) Aktivierung der in Schritt 1) oder 2) erhaltenen Formkörper durch Säure und/oder  
Lauge.
- 15
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Aktivmetall Metalle der VIII. und/oder Ib. Gruppe des Periodensystems enthalten  
sind.
- 20
3. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Aktivmetall Kobalt, Nickel, Eisen und/oder Kupfer enthalten sind.
- 25
4. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Legierungen auf Basis von Kobalt/Aluminium und/oder Nickel/Aluminium,  
besonders bevorzugt auf Basis von Kobalt/Nickel/Aluminium enthalten sind.
- 30
5. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die pulverförmige Legierung anorganische und/oder organische Bindemittel

und/oder Promotoren und/oder Säuren und/oder Basen enthält.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die pulverförmige Legierung Dotiermetalle enthält.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Promotoren und/oder Dotiermetalle Verbindungen der folgenden Gruppen des  
10 Periodensystems enthalten sind: IIa, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb, IIIa, IVa  
und/oder Va.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass Promotoren ausgewählt aus Magnesium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Vanadium,  
Tantal, Titan, Cer, Wolfram, Rhenium, Platin, Palladium, Ruthenium, Nickel, Kupfer,  
Silber, Gold und/oder Molybdän enthalten sind.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass als Träger Alumina, Silika, Silika-Alumina, Magnesia, Zinkoxid, Titandioxid,  
Zirkondioxid, Mischungen dieser Oxide, Keramiken, Formkörper aus Metallen,  
Glaskugeln, Aktivkohle, Siliziumcarbid, Calciumcarbonat und Bariumsulfat enthalten  
sind.  
25
10. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Träger auf Basis von Aluminium, Silika und Alumina-Silika enthalten sind.
- 30 11. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als anorganische Binder Metallpulver und/oder organische Pulver enthalten sind.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als organischer Binder Polyvinylalkohol enthalten ist.
- 5
13. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikelgröße der pulverförmigen Legierung im Bereich zwischen 1 und 200  $\mu\text{m}$   
liegt.
- 10
14. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der in Schritt 3) aktivierte Katalysator weiter modifiziert wird.
- 15
15. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die pulverförmige Legierung durch Aufsprühen auf ein Trägermaterial aufgebracht  
wird.
- 20
16. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die pulverförmige Legierung durch Aufsprühen aus einer flüssigen Suspension  
aufgebracht wird.
- 25
17. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Katalysator vor der Hydrierung mit Ammoniak konditioniert wird.
18. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass 4) der in Schritt 3) aktivierte Katalysator weiter modifiziert wird, durch Aufbringen  
30 von Metallen und/oder Metallsalzen und/oder Säuren bzw. Basen, und/oder durch

Behandlung in reduzierender oder oxidierender Atmosphäre.

19. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass batchweise oder kontinuierlich, ein- oder mehrstufig verfahren wird.
20. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Hydrierung kontinuierlich in Festbettreaktoren durchgeführt, die in Riesel- oder  
10 Sumpffahrweise betrieben wird.
21. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Hydrierung bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C, bevorzugt zwischen 40  
15 und 130 °C, und Drücken von 0,3 bis 50 MPa, bevorzugt 5 bis 30 MPa durchgeführt  
wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/051101

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C209/48 C07C211/36

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN 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.
Y	DE 195 40 191 C1 (DEGUSSA [DE]) 21 November 1996 (1996-11-21) column 3, line 11 - column 4, line 3; claims 1-8; examples 1-3	1-21
Y	WO 2005/039766 A (DEGUSSA [DE]; OSTGARD DANIEL [DE]; BERWEILER MONIKA [DE]; ROEDER STEFA) 6 May 2005 (2005-05-06) page 5, line 26 - page 6, line 7; example 1; tables 1,2	1-21
Y	US 3 862 911 A (CHABERT HENRI) 28 January 1975 (1975-01-28) claims 1-6; examples 1,6	1-21

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 Juni 2008

Date of mailing of the international search report

10/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Butkowskyj-Walkiw, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2008/051101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 19540191	C1	21-11-1996	EP 0771784 A1	07-05-1997
			JP 9169706 A	30-06-1997
			SG 44982 A1	19-12-1997
			TW 411327 B	11-11-2000
			US 5679860 A	21-10-1997
WO 2005039766	A	06-05-2005	AU 2003276139 A1	19-05-2005
			WO 2005042158 A1	12-05-2005
US 3862911	A	28-01-1975	BE 792649 A1	12-06-1973
			CA 992103 A1	29-06-1976
			CH 564372 A5	31-07-1975
			DD 101566 A5	12-11-1973
			DE 2260978 A1	20-06-1973
			FR 2164959 A5	03-08-1973
			GB 1397576 A	11-06-1975
			IT 971820 B	10-05-1974
			JP 48066087 A	11-09-1973
			LU 66633 A1	18-07-1973
			NL 7216479 A	15-06-1973
			SU 450387 A3	15-11-1974

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C07C209/48 C07C211/36

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes 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, BEILSTEIN 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.
Y	DE 195 40 191 C1 (DEGUSSA [DE]) 21. November 1996 (1996-11-21) Spalte 3, Zeile 11 - Spalte 4, Zeile 3; Ansprüche 1-8; Beispiele 1-3	1-21
Y	WO 2005/039766 A (DEGUSSA [DE]; OSTGARD DANIEL [DE]; BERWEILER MONIKA [DE]; ROEDER STEFA) 6. Mai 2005 (2005-05-06) Seite 5, Zeile 26 - Seite 6, Zeile 7; Beispiel 1; Tabellen 1,2	1-21
Y	US 3 862 911 A (CHABERT HENRI) 28. Januar 1975 (1975-01-28) Ansprüche 1-6; Beispiele 1,6	1-21

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juni 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Butkowskyj-Walkiw, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/051101

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19540191 C1	21-11-1996	EP 0771784 A1	07-05-1997
		JP 9169706 A	30-06-1997
		SG 44982 A1	19-12-1997
		TW 411327 B	11-11-2000
		US 5679860 A	21-10-1997
WO 2005039766 A	06-05-2005	AU 2003276139 A1	19-05-2005
		WO 2005042158 A1	12-05-2005
US 3862911 A	28-01-1975	BE 792649 A1	12-06-1973
		CA 992103 A1	29-06-1976
		CH 564372 A5	31-07-1975
		DD 101566 A5	12-11-1973
		DE 2260978 A1	20-06-1973
		FR 2164959 A5	03-08-1973
		GB 1397576 A	11-06-1975
		IT 971820 B	10-05-1974
		JP 48066087 A	11-09-1973
		LU 66633 A1	18-07-1973
		NL 7216479 A	15-06-1973
		SU 450387 A3	15-11-1974