(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
21. September 2006 (21.09.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/097222 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 1/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/002062

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. März 2006 (07.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 012 049.0 16. März 2005 (16.03.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **DIERKER, Markus** [DE/DE]; Benrodestrasse 129, 40597 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2006/097222 A1

(54) Title: METHOD FOR DEHYDRATING FATTY ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DEHYDRATISIERUNG VON FETTALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing hydrocarbons by dehydrating primary alcohols during which trifluoromethane sulfonic acid is used as a dehydration catalyst.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Dehydratisierung primärer Alkohole, wobei als Dehydratisierungs-Katalysator Trifluormethansulfonsäure eingesetzt wird.

Verfahren zur Dehydratisierung von Fettalkoholen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Dehydratisierung von primären Fettalkoholen.

Stand der Technik

Der Einsatz von Kohlenwasserstoffen in kosmetischen Zusammensetzungen ist seit langem bekannt. So werden beispielsweise Mineralöle und Paraffinöle als inerte Ölkörper eingesetzt. Diese haben den Nachteil, dass sie aus sensorischer Sicht ein „schweres" Hautgefühl hinterlassen und schlecht spreiten.

Zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen gehen dabei von kurzkettigen Olefinen aus, die oligomerisiert werden. Methylverzweigte Paraffine und deren Herstellung aus Guerbetalkoholen in Gegenwart von Alkylslufonsäure-Katalysatoren sind beispielsweise Gegenstand der **DE 3911004**. Bekannt ist auch der Einsatz von Produktmischungen verschiedenster Kohlenwasserstoffe mit verbesserter Spreitfähigkeit, wie sie beispielsweise gemäß der in **DE 103 17 781** oder **DE 103 24 508** beschriebenen Verfahren erhältlich sind. Derartige Gemische sind nur schwer charakterisierbar und enthalten eine Vielzahl verschiedener Einzelkomponenten mit höheren Oligomeren. Verschiedenartige Verfahren zur Dehydratisierung von Alkoholen sind seit langem bekannt und Lehrbuchwissen (vgl. Organikum). Allerdings funktionieren viele dieser Verfahren oft nur bei sehr hohen Temperaturen (z.B. **GB 2181070**) oder mit vergleichsweise ungewöhnlichen und teuren Katalysatoren, wie Niob- oder Tantalsäure (**WO 97/03932**).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen, welches sich unter schonenden Bedingungen durchführen lässt und bei dem weniger Nebenreaktionen, wie Pyrolyse oder Etherbildung, stattfinden. Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch den Einsatz von Trifuormethansulfonsäure als Katalysator möglich ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Dehydratisierung primärer Alkohole, wobei als Dehydratisierungs-Katalysator Trifluormethansulfonsäure eingesetzt wird. Als primäre Alkohole geeignet sind beispielsweise Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Undecenol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Octadecenol, Nonadecanol, Eicosanol, Eicosenol, Heneicosanol, Docosanol und Docosenol. Auch technische Gemische von primären Alkoholen, wie sie mittels üblicher fettchemischer Methoden aus natürlichen Fetten und Ölen erhältlich sind, lassen sich erfindungsgemäß einsetzen. Hierzu zählen Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Arachidyl-, Behenyl-, Oleyl-, Elaidyl-, Linoleyl-, Gadoleyl-, Arachidon-, Eruca- und Brassidylalkohol erhalten.

Vorzugsweise werden als primäre Alkohole lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C6-C30-Alkohole eingesetzt. Vorzugsweise werden primäre C6-C18-Alkohole eingesetzt, vorzugsweise C10-C14-Alkohole. Die Reaktion funktioniert für letztere besonders gut in hohen Ausbeuten. In einer bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens sind die Alkohole ausgewählt aus den verzweigten C7-C13-Alkoholen. Zu letzteren zählen Guerbetalkohole wie 2-Ethylhexanol und insbesondere die von der Firma Exxon vermarkteten Exxal® – Alkohole, wie beispielsweise Isoheptanol (Exxal® 7), Isooctanol (Exxal® 8n), Isononanol (Exxal® 9), Isodecanol (Exxal® 10), Isoundecanol (Exxal® 11), Isotridecanol (Exxal® 13). Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Guerbetalkoholen zählt neben 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, 2-Butyloctanol und 2-Hexyldecanol.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Dehydratisierung wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 190 – 260°C, vorzugsweise im Bereich von 200 – 250°C durchgeführt und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 220 – 250°C. In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Dehydratisierung unter Unterdruck durchgeführt. Dadurch kann die Reaktionstemperatur weiter abgesenkt werden, so dass weniger Nebenreaktionen auftreten. Insbesondere bei längerkettigen Alkoholen ist dies vorteilhaft. Erfindungsgemäß vorteilhaft kann es auch sein, die Reaktion unter Schutzgas, wie beispielsweise Stickstoff oder Argon, durchzuführen.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, für die Dehydratisierung 0,5 – 3 Gew.-% des Katalysators bezogen auf die Menge des Alkohols einzusetzen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kohlenwasserstoffe können in einer Vielzahl von Applikationen eingesetzt werden, z.B. in kosmetischen Zusammensetzungen, in Möbelpolituren, in Textilbehandlungsmitteln, etc. Die längerkettigen C10-C30-Kohlenwasserstoffe, insbesondere die C10-C20-Kohlenwasserstoffe, eignen sich besonders gut zur Herstellung kosmetischer Zusammensetzungen zur Körperpflege und –reinigung und lassen sich in Cremes, Lotionen, sprühbaren Emulsionen, Produkten zur Eliminierung des Körpergeruchs, Schaum- und Duschbäder, Haarshampoos und Pflegespülungen einsetzen.

Beispiele

Allgemeine Reaktionsvorschrift

Der Alkohol wird mit dem Katalysator (0,5-3%) zusammen in einer Destillationsapparatur vorgelegt und mehrere Stunden auf 240°C erwärmt. Abdestilliertes Edukt oder Produkt kann über einen Wasserabscheider wieder zurück in das Reaktionsgefäß geführt werden. Die organische Phase des erhaltenen Destillats wird über Natriumsulfat getrocknet und das Produkt durch Filtration isoliert. Die Ausbeute beträgt üblicherweise > 80% des gewünschten Olefins.

Beispiel 1: Dodecen

600,0 g Lorol® C12 (Dodecanol, von Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) und 18,0 g Trifluormethansulfonsäure (25 Gew.-% in Wasser) werden in einer Destillationsapparatur vorgelegt und 4h auf 240°C erwärmt. Die organische Phase des erhaltenen Destillats (476,0 g) wird über Natriumsulfat getrocknet und das Produkt durch Filtration isoliert. Das Produkt enthält 93,3 % Dodecen, 4,6% Dodecanol und 1,1% Didodecylether (GC-Analyse).

Beispiel 2: Isododecen

300,0 g Lial® 123 (Isododecanol; von Sasol) und 18,0 g Trifluormethansulfonsäure (50 Gew.-% in Wasser) werden in einer Destillationsapparatur vorgelegt und 1,5h auf 240°C erwärmt. Die organische Phase des erhaltenen Destillats (171,9 g) wird über Natriumsulfat getrocknet und das Produkt durch Filtration isoliert. Das Produkt enthält anschließend 91,5 % Isododecen, 7,5 % Lial® 123 und 1,0% Didodecylether (GC-Analyse).

Beispiel 3: Isotridecen

1200,0 g Exxal® 13 (Isotridecanol; von Exxon Mobile) und 12,0 g Trifluormethansulfonsäure (25 % Gew.-% in Wasser) werden in einer Destillationsapparatur vorgelegt und 5h auf 240°C erwärmt. Die organische Phase des erhaltenen Destillats (994,6 g) wird über Natriumsulfat getrocknet und das Produkt durch Filtration isoliert. Das Produkt enthält 94,0 % Isotridecen und 6,0 % Isotridecanol (GC-Analyse).

JZ (Kaufmann) = 194, JZ (Wijs) = 241, OHZ = 22,5

Beispiel 4: Tetradecen

600,0 g Lorol® C14 (Tetradecanol) und 12,0 g Trifluormethansulfonsäure (25 Gew.-% in Wasser) werden in einer Destillationsapparatur vorgelegt und 5h auf 240 °C erwärmt. Die organische Phase des erhaltenen Destillats (308,0 g) wird über Natriumsulfat getrocknet und das Produkt durch Filtration isoliert. Das Produkt enthält anschließend 84,3 % Tetradecen, 10,8 % Tetradecanol und 4,8 % Ditetradecylether (GC-Analyse).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Dehydratisierung primärer Alkohole, wobei als Dehydratisierungs-Katalysator Trifluormethansulfonsäure eingesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Alkohole lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C6-C30-Alkohole eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkohole ausgewählt sind aus den verzweigten C7-C13-Alkoholen.

4. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydratisierung bei einer Temperatur im Bereich von 200 – 250 °C durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydratisierung unter Unterdruck durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass für die die Dehydratisierung 0,5 – 3 Gew.-% des Katalysators eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C1/24

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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 11 004 A1 (HENKEL KGAA, 4000 DUESSELDORF, DE) 11 October 1990 (1990-10-11) cited in the application the whole document	1
A	DE 195 11 668 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 2 October 1996 (1996-10-02) the whole document	1
A	EP 1 333 017 A (MERCK PATENT GMBH) 6 August 2003 (2003-08-06) the whole document	1
A	US 4 873 392 A (LE VAN MAO ET AL) 10 October 1989 (1989-10-10) the whole document	

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
27 April 2006	11/05/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	Megido, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002062

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 659 102 A (TRIANTAFILLOU ET AL) 19 August 1997 (1997-08-19) the whole document	1
A	US 4 165 343 A (LEVINE ET AL) 21 August 1979 (1979-08-21) the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/002062

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3911004	A1	11-10-1990	NONE		
DE 19511668	A1	02-10-1996	NONE		
EP 1333017	A	06-08-2003	DE	10204236 A1	07-08-2003
US 4873392	A	10-10-1989	NONE		
US 5659102	A	19-08-1997	NONE		
US 4165343	A	21-08-1979	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/002062

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C1/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 39 11 004 A1 (HENKEL KGAA, 4000 DUESSELDORF, DE) 11. Oktober 1990 (1990-10-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	DE 195 11 668 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) das ganze Dokument	1
A	EP 1 333 017 A (MERCK PATENT GMBH) 6. August 2003 (2003-08-06) das ganze Dokument	1
A	US 4 873 392 A (LE VAN MAO ET AL) 10. Oktober 1989 (1989-10-10) das ganze Dokument	

-/--

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. April 2006	11/05/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Megido, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/002062

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 659 102 A (TRIANTAFILLOU ET AL) 19. August 1997 (1997-08-19) das ganze Dokument	1
A	US 4 165 343 A (LEVINE ET AL) 21. August 1979 (1979-08-21) das ganze Dokument	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/002062

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3911004	A1	11-10-1990	KEINE		
DE 19511668	A1	02-10-1996	KEINE		
EP 1333017	A	06-08-2003	DE	10204236 A1	07-08-2003
US 4873392	A	10-10-1989	KEINE		
US 5659102	A	19-08-1997	KEINE		
US 4165343	A	21-08-1979	KEINE		