

(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
22. November 2007 (22.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/132011 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 45/38 (2006.01) C07C 47/127 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054735

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Mai 2007 (16.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06114094.3 17. Mai 2006 (17.05.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VON WATZ-DORF, Jobst Rüdiger** [DE/DE]; Schwarzwaldstr. 69, 68163 Mannheim (DE). **KOPPENHÖFER, Gerhard** [DE/DE]; Berwartsteinstrasse 30, 67354 Römerberg (DE). **SCHREIBER, Michael** [DE/DE]; H7, 15, 68159 Mannheim (DE). **KRUG, Thomas** [DE/DE]; Am Kirschberg 5, 67550 Worms (DE). **RUMPF, Bernd** [DE/DE]; Arthur Geiss Str. 30, 68766 Hockenheim (DE). **JOHANN, Thorsten** [DE/DE]; Wolframstr. 16, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **HUHN, Michael**; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Patentanwälte, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING VICINAL DIOXO COMPOUNDS BY OXIDATION OF VICINAL DIHYDROXY COMPOUNDS ON A STRUCTURED CATALYST PACKING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VICINALER DIOXOVERBINDUNGEN DURCH OXIDATION VICINALER DIHYDROXYVERBINDUNGEN AN EINER STRUKTURIERTEN KATALYSATORSCHÜTTUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a vicinal dioxo compound by heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of a vicinal dihydroxy compound in the presence of an oxygen-containing gas on metallic copper catalyst particle packings that are arranged in the tubes of a multi-tubular reactor. The invention is characterized in that the catalyst packings comprise two or more zones each, the catalytically active surface per volume unit of the catalyst packings decreasing from the first to the last zone in the direction of flow.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer vicinalen Dioxoverbindung durch heterogenkatalysierte Gasphasenoxidation einer vicinalen Dihydroxyverbindung in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases an in den Rohren eines Rohrbündelreaktors angeordneten Schüttungen aus Katalysatorteilchen aus metallischem Kupfer, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschüttungen jeweils zwei oder mehr Zonen umfassen, wobei die katalytisch aktive Oberfläche pro Volumeneinheit der Katalysatorschüttungen in Strömungsrichtung von der ersten zur letzten Zone abnimmt.

WO 2007/132011 A1

Verfahren zur Herstellung vicinaler Dioxoverbindungen durch Oxidation vicinaler Dihydroxyverbindungen an einer strukturierten Katalysatorschüttung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vicinaler Dioxoverbindungen durch Oxidation vicinaler Dihydroxyverbindungen an einer strukturierten Katalysatorschüttung.

Aus EP 1 169 119 ist bekannt, exotherme oder endotherme katalysierte Gasphasenreaktionen, beispielsweise zur Herstellung von Glyoxal aus Ethylenglykol, in einem Rohrbündelreaktor, welcher ein in den Reaktorrohren angeordnetes Festbett eines katalytisch aktiven Multimetalloxids enthält, durchzuführen. Zur Steuerung der Reaktionsführung wird in diesem Zusammenhang eine in den Reaktorrohren befindliche strukturierte Schüttung beschrieben, welche in Längsrichtung der Reaktorrohre zwei unterschiedlich aktive Katalysatoren aufweist.

Es ist generell bekannt, die Befüllung von Reaktorrohren zu strukturieren, so dass mehrere voneinander unterscheidbare Katalysatorschüttungsabschnitte in Längsrichtung der Reaktorrohre aneinandergrenzen. Häufig unterscheiden sich die in den einzelnen Katalysatorschüttungsabschnitten verwendeten Katalysatoren bezüglich ihrer katalytisch aktiven Masse, wodurch Strukturierungen hinsichtlich Aktivität und Selektivität erreicht werden.

Aus DE 19 23 048 ist die Herstellung von Glyoxal durch Oxidation von Ethylenglykol an einem Katalysator, die durch Oxidation einer Kupfer-Zinn-Legierung, einer Kupfer-Zinn-Phosphor-Legierung oder einer Kupfer-Phosphor-Legierung erhalten werden, bekannt. Bei der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases und eventuell eines Verdünnungsgases liegen typischerweise Reaktionstemperaturen von 300 bis 450 °C vor. Die hierbei beschriebenen Ausbeuten an Glyoxal sind mit 65 bis 70 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Ethylenglykol, vergleichsweise gering.

Am Beispiel des Glyoxals zeigt sich, dass trotz eines hohen bis nahezu vollständigen Umsatzes des Eduktes Ethylenglykol die Ausbeute an Glyoxal verhältnismäßig gering ist. Insbesondere erweist sich die für die Wirtschaftlichkeit einer technischen Synthese erforderliche hohe Katalysatorbelastung, die zu einem schnellen Anstieg der Temperatur in der Reaktionszone (Hot Spot) führen kann, als verantwortlich für eine rasche Alterung und Schädigung des eingesetzten Katalysators. Allerdings ist eine reduzierte Katalysatorbelastung, die den Temperaturanstieg verlangsamen würde, mit einer Reduzierung der Produktmenge verbunden und somit häufig unwirtschaftlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von vicinalen Dioxoverbindungen aus den entsprechenden Diolen, beispielsweise von Glyoxal aus Ethylenglykol und von Methylglyoxal aus Propylglykol, bereitzustellen, bei dem bei hoher Katalysatorbelastung verbesserte Ausbeuten erzielt werden und das sich durch eine hohe Selektivität und lange Standzeiten der Katalysatoren auszeichnet.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung einer vicinalen Dioxoverbindung durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation einer vicinalen Dihydroxyverbindung in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases an in den Reaktorrohren eines Rohrbündelreaktors angeordneten Schüttungen aus Katalysatorteilchen aus metallischem Kupfer. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschüttungen jeweils zwei oder mehr Zonen umfassen, wobei die aktive Oberfläche pro Volumeneinheit (= spezifische Oberfläche) der Katalysatorschüttungen in Strömungsrichtung von der ersten zur letzten Zone abnimmt.

Bevorzugte vicinale Dihydroxyverbindungen sind Ethylenglykol und 1,2-Propandiol.

Das Verfahren zur Herstellung von vicinalen Dioxoverbindungen umfasst das Bereitstellen eines Eduktgemisches, welches die entsprechenden vicinalen Diolen enthält. Im Falle der Herstellung von Glyoxal durch heterogen katalysierte Oxidehydrierung von Ethylenglykol kann Ethylenglykol in einem Verdampfer in die Gasphase überführt und einem Kreisgasstrom zugemischt werden. Das Kreisgas enthält im Allgemeinen überwiegend Stickstoff und daneben Anteile von Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser. Beispielsweise kann das Kreisgas 0 bis 5 Vol-% O₂, 0 bis 10 Vol-% CO₂, 0 bis 5 Vol-% CO, 0 bis 15 Vol-% H₂O enthalten. Der für die Oxidhydrierung der vicinalen Diolen benötigte Sauerstoff kann durch Zumischen von Frischluft zu dem mit vicinalen Diolen gesättigten Kreisgas bereitgestellt werden.

Die molaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Ethylenglykol vor Eintritt in den Rohrbündelreaktor betragen typischerweise < 1,5 Mol Sauerstoff pro Mol Ethylenglykol.

Der Eduktgasstrom wird in einen Rohrbündelreaktor in die obere, d. h. stromaufwärts gelegene Reaktorhaube des Rohrbündelreaktors eingeleitet und gelangt von dort in eine Vielzahl von Katalysatorfestbett enthaltende Reaktorrohre, in denen sich die Reaktanden umsetzen.

Ein erfindungsgemäß eingesetzter Rohrbündelreaktor ist üblicherweise wie folgt aufgebaut: Die Reaktorrohre sind mit ihren offenen Enden in Rohrböden abdichtend befestigt und münden jeweils in die obere und die untere Reaktorhaube. Ein bevorzugt zylindrischer Abschnitt des Reaktors weist einen die Reaktorrohre umgebenden Reaktormantel auf, welcher an seinem oberen und unteren Ende dichtend mit den abschließenden Reaktorhauben verbunden ist. In dem die Reaktorrohre umgebenden Raum kann ein fluides Wärmeträgermedium geführt werden, um dem Reaktionssystem Energie zu- beziehungsweise abzuführen. Mögliche Stromführungen des Wärmeträgermediums sind Gleich- oder Gegenstrom. Durch geeignete Einbauten kann eine mäanderförmige Strömung erreicht werden. Das über geeignete Zu- und Ableitungsmittel am Reaktormantel geleitete Wärmeträgermedium kann mittels Pumpen und Wärmetauscher mit einer Solltemperatur im Kreislauf geführt werden.

Vorzugsweise sind die Reaktorrohre aus ferritischem Stahl oder aus Edelstahl gefertigt und weisen eine Wanddicke von einigen Millimetern, bevorzugt 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt 10 bis 70 mm, vorzugsweise 10 bis 50 mm. Die Rohrlänge erstreckt sich typischerweise von 1 bis 8 m, bevorzugt 2 bis 6 m, besonders bevorzugt 2 bis 4 m. Für eine zweckmäßige Anwendung beträgt die Anzahl der Reaktorrohre, die das Rohrbündel bilden, 1000 bis 15.000 Reaktorrohre, bevorzugt 2000 bis 10.000. Innerhalb des Reaktors sind die Reaktorrohre im Wesentlichen homogen verteilt angeordnet.

Im Normalfall liegt in den im Wesentlichen einheitlichen Reaktorrohren die gleiche Befüllung vor, so dass ein möglichst störungsfreier Betrieb gewährleistet ist. Insbesondere hinsichtlich Ausbeute und Selektivität der im Rohrbündelreaktor durchgeführten Reaktionen ist es bevorzugt, dass über den Querschnitt des Rohrbündels einheitliche Reaktionsbedingungen herrschen und die verschiedenen Reaktorrohre möglichst gleichartig mit Katalysator befüllt und mit Eduktgasstrom beschickt werden.

Die in dem Katalysatorfestbett verwendeten Katalysatoren sind typischerweise Formkörper, welche unterschiedlichste Geometrien aufweisen können. Beispielsweise können Kugeln, Tabletten, Stränge, Ringe, Spiralen, Pyramiden, Zylinder, Prismen, Quader oder Würfel eingesetzt werden. Bevorzugt werden Formkörper aus Kupferblech eingesetzt, welche vorzugsweise Ringform aufweisen. Das metallische Kupfer ist bevorzugt mit Phosphor dotiert.

Wesentlich ist, dass die Katalysatorschüttungen in den einzelnen Reaktorrohren jeweils zwei oder mehr Zonen umfassen, wobei die aktive Oberfläche pro Volumeneinheit (= spezifische Oberfläche) der Katalysatorschüttungen in Strömungsrichtung von der ersten zur

letzten Zone abnimmt. Dies kann durch eine unterschiedliche Geometrie der in den einzelnen Abschnitten eingesetzten Formkörper, welche eine unterschiedliche Packungsdichte (Schüttdichte) derselben bedingt, oder durch unterschiedliche Abmessungen von Katalysatorformkörpern gleicher Geometrie erreicht werden.

5

Im Allgemeinen bewegt sich die spezifische Oberfläche der einzelnen Zonen der Katalysatorschüttung im Bereich von 900 bis 1500 m² / m³. Bevorzugt nimmt die spezifische Oberfläche der Katalysatorschüttung von der ersten zur letzten Zone um 5 bis 50 %, besonders bevorzugt um 20 bis 30% ab.

10

Die Katalysatorschüttung kann zwei oder mehr Zonen unterschiedlicher spezifischer Oberfläche aufweisen. Im Grenzfall (sehr viele Zonen) ändert sich die spezifische Oberfläche der Schüttung quasi kontinuierlich. Aus Gründen der Praktikabilität wird die Schüttung im Allgemeinen 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3 Zonen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist sie 2 Zonen auf, wobei in der ersten Zone die spezifische Oberfläche im Bereich von 1200 bis 1500 m² / m³ liegt und in der zweiten Zone im Bereich von 900 bis 1100 m² / m³.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine strukturierte Schüttung eingesetzt, bei der zwei oder mehr Katalysatorschüttungsabschnitte sich – bei gleicher Geometrie der Katalysatorformkörper - durch die Dimension der verwendeten Katalysatorformkörper unterscheiden. Für die Herstellung von Glyoxal werden besonders bevorzugt ringförmige Katalysatorformkörper aus Kupferblech eingesetzt. In einer speziellen Ausführungsform werden in einem oberen Katalysatorschüttungsabschnitt Katalysatorformkörper mit einer spezifischen Oberfläche von 1300 m² / m³ eingesetzt. Die Höhe dieses Katalysatorschüttungsabschnittes liegt zwischen 800 und 2000 mm. Stromabwärts schließt sich ein weiterer Katalysatorschüttungsabschnitt an, in dem ringförmige Katalysatorformkörper mit einer spezifischen Oberfläche von 970 m² / m³ verwendet werden. Die Höhe dieses zweiten Katalysatorschüttungsabschnitts liegt zwischen 800 und 2000 mm.

20

25

30

Die im ersten Abschnitt verwendeten kleineren Katalysatorformkörper weisen eine höhere Schüttdichte auf als die im zweiten Abschnitt verwendeten größeren Katalysatorformkörper gleicher Geometrie. Bei gleich bleibendem Anteil im Eduktgasstrom reduziert sich damit die Katalysatorbelastung im ersten Abschnitt der Katalysatorschüttung. Dies führt zu längeren Standzeiten des Katalysators. Überraschender Weise wurde gefunden, dass sich auch Ausbeute an Dioxoverbindung bei gleichem Umsatz an Dihydroxyverbindung erhöht. Diese Ausbeute erhöht sich beispielsweise bei der Herstellung von Glyoxal um 5 bis 10 %.

35

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können, ausgehend von Ethylenglykol oder 1,2-Propandiol, Umsätze von > 90 %, bevorzugt > 95 %, besonders bevorzugt > 98 % erzielt werden.

- 5 Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen das erfindungsgemäße Verfahren.

Beispiel (erfindungsgemäß)

10 In einem Modellrohr von 2500 mm Länge und 50 mm Innendurchmesser ist eine strukturierte Schüttung umfassend eine obere Zone von 1200 mm einer Schüttung aus 3,65 kg Katalysator der Größe 4 x 4 x 0,3 mm (spezifische Oberfläche ca. 1300 m² / m³) und eine untere Zone von 1300 mm einer Schüttung aus 3,1 kg Katalysator der Größe 5 x 5 x 0,3 mm (spezifische Oberfläche ca. 970 m² / m³) eingebaut. Es werden die folgenden Synthesebedingungen eingestellt:

15

Druck vor Reaktor	1460 mbar abs.
Zulauf Ethylenglykol	660 g/h
Kreisgasmenge	5,3 Nm ³ /h
Molverhältnis	1,5 Mol O ₂ /mol Ethylenglykol
20 Salzbadtemperatur	360 °C

Es wird eine Ausbeute an Glyoxal von 83 % bei einem Umsatz an Ethylenglykol von 98,5 % erreicht. Die Hot Spot-Temperatur beträgt 396 °C.

25 **Vergleichsbeispiel** (nicht erfindungsgemäß)

In einem Modellrohr von 2500 mm Länge und 50 mm Innendurchmesser ist eine einheitliche Schüttung von 2300 mm Höhe aus 5,5 kg Katalysator (5 x 5 x 0,3 mm) eingebaut. Es werden die folgenden Synthesebedingungen eingestellt:

30

Druck vor Reaktor	1330 mbar abs.
Zulauf Ethylenglykol	600 g/h
Kreisgasmenge	6,0 Nm ³ /h
Molverhältnis	1,55 Mol O ₂ /mol Ethylenglykol
35 Salzbadtemperatur	360 °C

Es wird eine Ausbeute an Glyoxal von 75 % bei einem Umsatz an Ethylenglykol von 96 % erreicht. Die Hot Spot-Temperatur beträgt 405 °C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer vicinalen Dioxoverbindung durch heterogen-
katalysierte Gasphasenoxidation einer vicinalen Dihydroxyverbindung in Gegenwart
eines sauerstoffhaltigen Gases an in den Rohren eines Rohrbündelreaktors ange-
ordneten Schüttungen aus Katalysatorteilchen aus metallischem Kupfer, dadurch ge-
kennzeichnet, dass die Katalysatorschüttungen jeweils zwei oder mehr Zonen um-
fassen, wobei die katalytisch aktive Oberfläche pro Volumeneinheit der Katalysator-
schüttungen in Strömungsrichtung von der ersten zur letzten Zone abnimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aktive Oberfläche zu
Volumen-Verhältnis von der ersten zur letzten Zone um 5 bis 50 % abnimmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die verschiedenen
Zonen der Schüttungen Katalysatorteilchen der gleichen Form, aber unterschiedli-
cher Größe enthalten, wobei die Größe von der ersten zur letzten Zone zunimmt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
Schüttungen genau 2 Zonen umfassen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ka-
taly-satorteilchen Formteile aus Kupferblech sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das
metallische Kupfer mit Phosphor dotiert ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die vici-
nale Dihydroxyverbindung Ethylenglykol oder 1,2-Propandiol ist.

FIG.1

1/1

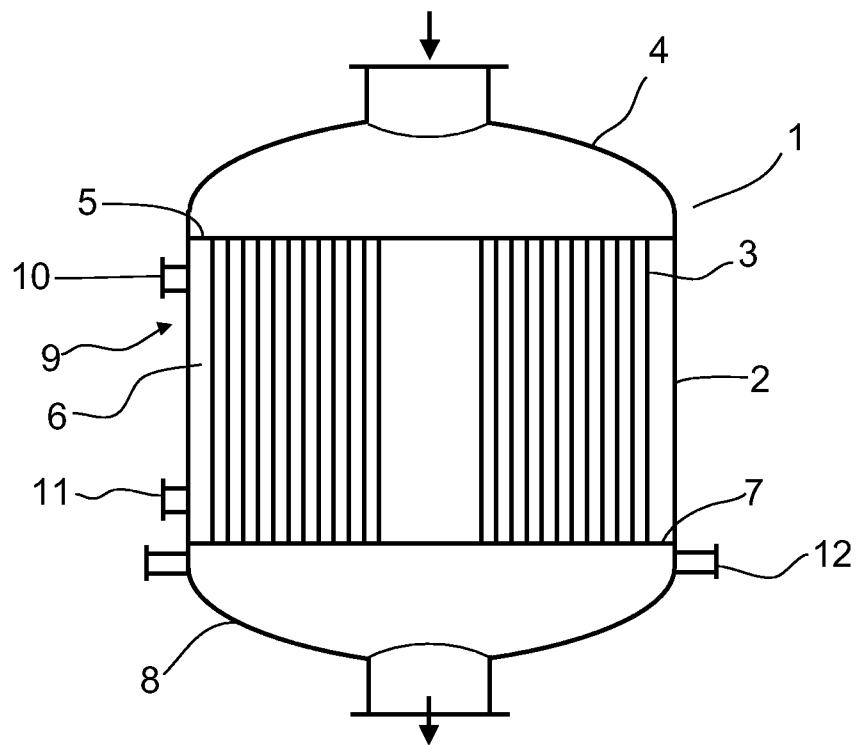
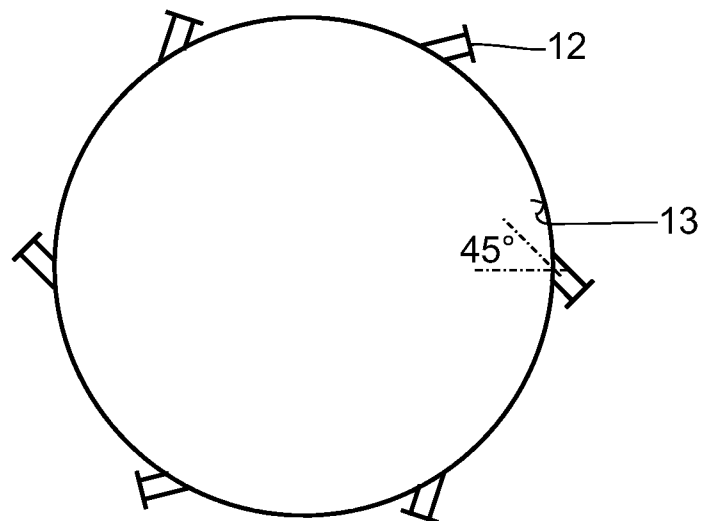


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/054735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C45/38 C07C47/127

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 B01J

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 234 766 A (LAPORTE CHEMICAL) 9 June 1971 (1971-06-09) claims 1,4,5; example 1; table 1 -----	1-7
Y	GB 1 272 592 A (LAPORTE CHEMICAL) 3 May 1972 (1972-05-03) example 2 -----	1-7
Y	WO 00/54877 A (BASF AG [DE]; OLBERT GERHARD [DE]; CORR FRANZ [DE]; REUTER PETER [DE];) 21 September 2000 (2000-09-21) cited in the application page 7, line 22 - page 8, line 17; claims 1-11 ----- -/--	1-7

☒ 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

31 August 2007

Date of mailing of the international search report

19/09/2007

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

Kleidermigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/054735

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2007/088118 A (BASF AG [DE]; RUMPF BERND [DE]; KRUG THOMAS [DE]; JOHANN THORSTEN [DE]) 9 August 2007 (2007-08-09) claims 1-12; figure 1; examples 1,2 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/054735

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1234766	A	09-06-1971	NONE	
GB 1272592	A	03-05-1972	BE 732584 A	06-11-1969
			CH 535193 A	31-03-1973
			DE 1923048 A1	20-11-1969
			DE 1967147 B1	13-06-1979
			ES 366867 A1	16-06-1971
			FR 2007925 A5	16-01-1970
			JP 49030807 B	16-08-1974
			NL 6906866 A	10-11-1969
			NO 133034 B	17-11-1975
			SE 363816 B	04-02-1974
WO 0054877	A	21-09-2000	AT 251944 T	15-11-2003
			AU 4538700 A	04-10-2000
			BR 0009000 A	02-01-2002
			CN 1343137 A	03-04-2002
			EP 1169119 A2	09-01-2002
			ES 2209870 T3	01-07-2004
			JP 2002538951 T	19-11-2002
			TW 527218 B	11-04-2003
			US 7226567 B1	05-06-2007
WO 2007088118	A	09-08-2007	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C45/38 C07C47/127

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C B01J

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 1 234 766 A (LAPORTE CHEMICAL) 9. Juni 1971 (1971-06-09) Ansprüche 1,4,5; Beispiel 1; Tabelle 1 -----	1-7
Y	GB 1 272 592 A (LAPORTE CHEMICAL) 3. Mai 1972 (1972-05-03) Beispiel 2 -----	1-7
Y	WO 00/54877 A (BASF AG [DE]; OLBERT GERHARD [DE]; CORR FRANZ [DE]; REUTER PETER [DE];) 21. September 2000 (2000-09-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 22 - Seite 8, Zeile 17; Ansprüche 1-11 ----- -/--	1-7

☒ 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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. August 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/09/2007

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

Kleidernigg, Oliver

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2007/088118 A (BASF AG [DE]; RUMPF BERND [DE]; KRUG THOMAS [DE]; JOHANN THORSTEN [DE]) 9. August 2007 (2007-08-09) Ansprüche 1-12; Abbildung 1; Beispiele 1,2 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1234766	A	09-06-1971	KEINE
GB 1272592	A	03-05-1972	BE 732584 A 06-11-1969 CH 535193 A 31-03-1973 DE 1923048 A1 20-11-1969 DE 1967147 B1 13-06-1979 ES 366867 A1 16-06-1971 FR 2007925 A5 16-01-1970 JP 49030807 B 16-08-1974 NL 6906866 A 10-11-1969 NO 133034 B 17-11-1975 SE 363816 B 04-02-1974
WO 0054877	A	21-09-2000	AT 251944 T 15-11-2003 AU 4538700 A 04-10-2000 BR 0009000 A 02-01-2002 CN 1343137 A 03-04-2002 EP 1169119 A2 09-01-2002 ES 2209870 T3 01-07-2004 JP 2002538951 T 19-11-2002 TW 527218 B 11-04-2003 US 7226567 B1 05-06-2007
WO 2007088118	A	09-08-2007	KEINE