

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503530

(P2004-503530A)

(43) 公表日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 201/08

C07D 223/10

C07D 233/10

// C07B 61/00

F I

C07D 201/08

C07D 223/10

C07D 233/10

C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4C034

4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2002-510438 (P2002-510438)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月13日 (2001.6.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年12月13日 (2002.12.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/006687
 (87) 国際公開番号 W02001/096294
 (87) 国際公開日 平成13年12月20日 (2001.12.20)
 (31) 優先権主張番号 100 28 950.9
 (32) 優先日 平成12年6月16日 (2000.6.16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 オールバッハ, フランク
 ドイツ、40219、デュッセルドルフ、
 エルフトシュトラッセ、28
 (72) 発明者 アンスマン, アンドレアス
 ドイツ、69168、ヴィースロッホ、イ
 ム、ケプフレ、6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプロラクタムの製造方法

(57) 【要約】

下記の式 (I) $\text{NC}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{R}$ (I) [但し、Rがカルボキシ
 アミド基、カルボン酸基又はカルボン酸エステル基を表す。] で表される化合物からカプ
 ロラクタムの製造方法であって、a) 化合物 (I) 又はこのような化合物の混合物を、ア
 ンモニア及び必要により液体希釈剤 (VI) の存在下且つ触媒 (II) の存在下に、水素
 で水素化して、混合物 (III) を得、b) 水素及び触媒 (II) を混合物 (III) か
 ら分離して混合物 (IV) を得、そしてc) 混合物 (IV) を、必要により液体希釈剤 (V
 II) の存在下、且つ触媒 (V) の存在下にカプロラクタムに転化することを特徴とする
 方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式 (I)



[但し、Rがカルボキシアミド基、カルボン酸基又はカルボン酸エステル基を表す。]

で表される化合物からカプロラクタムを製造する方法であって、

- a) 化合物 (I) 又はこの化合物の混合物を、アンモニア及び必要により液体希釈剤 (V I) の存在下且つ触媒 (I I) の存在下に水素で水素化して、混合物 (I I I) を得、
 b) 水素及び触媒 (I I) を混合物 (I I I) から分離して混合物 (I V) を得、そして
 c) 混合物 (I V) を、必要により液体希釈剤 (V I I) の存在下且つ触媒 (V) の存在下にカプロラクタムに転化することを特徴とする方法。 10

【請求項 2】

触媒 (I I) が、不均一系触媒である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

触媒 (I I) が、固定床触媒である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

Fe、Ni、Co 及び Ru から選択される金属又はこれらの混合物が、触媒 (I I) の触媒活性成分として使用される請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

工程 a) で使用される反応混合物が、水素化中において液状である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 6】

アンモニアの全て又は一部が、工程 b) で更に分離される請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

触媒 (V) が、触媒活性成分として金属酸化物を含む請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

触媒 (V) が、固定床触媒である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムから選択される金属酸化物又はこれらの混合物を、触媒 (V) の触媒活性成分として使用する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、下記の式 (I)



[但し、Rがカルボキシアミド基、カルボン酸基又はカルボン酸エステル基を表す。]

で表される化合物からカプロラクタムを製造する方法であって、

- a) 化合物 (I) 又はこのような化合物の混合物を、アンモニア及び必要により液体希釈剤 (V I) を含んだ状態で、触媒 (I I) の存在下に水素で水素化して、混合物 (I I I) を得、
 b) 水素及び触媒 (I I) を混合物 (I I I) から分離して混合物 (I V) を得、そして
 c) 混合物 (I V) を、必要により液体希釈剤 (V I I) の存在下、且つ触媒 (V) の存在下にカプロラクタムに転化することを特徴とする方法に関する。 40

式 (I) の化合物からカプロラクタムを製造する方法は、一般に知られている。

例えば、DP915568 には、シアノバレリン酸 (シアノ吉草酸) エステルをラネーコバルト上で、120℃、200 バールにおいて転化し、40～52% の収率でカプロラクタムが得られることが記載されている。

シアノバレリン酸エステルのラネー触媒上での転化もまた、J. Polymer. Sc 50

i. Part B, Polymer Lett. 2 (1964) No. 5, 491-3 頁に記載されている。31-74%の収率でカプロラクタムが得られる。

EP-A-237511には、シアノバレリン酸エステルをRu/Feの固定床触媒上で水素化し、35%の収率でカプロラクタムが得られることが記載されている。

JP305330によれば、シアノバレリン酸エステルをまずラネーニッケル又はラネーコバルト上で水素化し、その後触媒無しで熱分解して80-90%の収率でカプロラクタムが得られる。

【0002】

これらの方法の不利は、収率又は時空収率が余りにも低く、工業的要求に合致しないことである。

本発明の目的は、上記不利を回避して、技術的に簡単で且つ経済的に、式(I)の化合物からカプロラクタムを製造することを可能にする方法を提供することにある。

本発明によれば、使用される化合物(I)は、下記の式(I)



[但し、Rがカルボキシアミド基、カルボン酸基又はカルボン酸エステル基を表す。]で表される。

これらの化合物の混合物を使用することも可能であり、これらも本発明の化合物(I)とすることができる。化合物(I)として単一の化合物を使用することが好ましい。

好適なカルボキシアミド基は、一般式 $-\text{CO}-\text{NR}^1\text{R}^2$ (R^1 及び R^2 が、相互に独立して水素又は有機基、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルを表す)で表されるものであること

が有利である。特にカルボキシアミド基が、基 $-\text{CONH}_2$ であることが好ましい。好適なカルボン酸エステル基は、一般式 $-\text{CO}-\text{OR}^3$ (R^3 が、有機基、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルを表す)で表されるものであることが有利である。特にカルボン酸エステル基が、基 $-\text{CO}-\text{OCH}_3$ であることが好ましい。

式(I)の化合物の製法は、公知であり、例えばReppel, Lieb. Ann. Chem. 596 (1955) 127、BE850113、EP-A-576976又はOZ0050/49347に記載されている。

本発明によれば、工程a)において、アンモニア及び必要により液体希釈剤(VI)の存在下にある化合物(I)を、触媒(II)の存在下に水素で水素化して、混合物(III)が得られる。

アンモニアを、化合物(I)1kgに対して、少なくとも0.1kg、好ましくは0.1~10kg、特に0.2~5kg、とりわけ0.5~5kgの量で使用することが有利である。

【0003】

工程a)は、液体希釈剤(VI)の存在下に行うことが有利である。好適な希釈剤(VI)としては、水又は有機希釈剤、例えば $\text{C}_4\sim\text{C}_9$ アルカノール(例、n-ブタノール、i-ブタノール又はn-ペンタノール)、エーテル(例、メチルtert-ブチルエーテル又はテトラヒドロフラン)、好ましくは脂肪族炭化水素(例、n-ヘキサン)、脂環式炭化水素(例、シクロペンタン又はシクロヘキサン)、そして特に好ましくは芳香族炭化水素(例、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、i-プロピルベンゼン又はジ-i-プロピルベンゼン)、同様にこれらの化合物の混合物、例えば石油エーテル、を挙げることができる。炭化水素は、ハロゲン(例、塩素)等の官能基を有する(例、クロロベンゼン)ことができる。

適当な触媒(II)としては、不均一系触媒が有利である。また触媒(II)は固定床触媒として用いることが好ましい。Fe、Ni、Co及びRuからなる群より選ばれる金属、又はこれらの混合物が、触媒(II)の触媒活性成分として有利であることが分かっている。

このような成分は、非担持触媒として、例えばラネーニッケル、ラネーコバルト、又は合成若しくは天然の鉄酸化物(例、マグネタイト)含有材料の還元から得られる鉄を使用することができる。

10

20

30

40

50

このような成分を、担持触媒として使用することができる。適当な担持触媒は、担体にこのような金属又は金属混合物の化合物を含有する溶液を含浸させるか、噴霧することにより、或いは担体及び金属又は金属混合物の化合物を含有する懸濁液を噴霧乾燥することにより、有利に得ることができる。このような担持触媒は、それ自体公知の担体、好ましくは酸化アルミニウム、酸化ケイ素、アルミノシリケート、酸化ランタン、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ゼオライト又は活性炭、又はこれらの混合物を含み得る。

工程 a) において、出発成分（即ち、化合物（I）、アンモニア及び希釈剤（V I））の合計に対する化合物（I）の割合は、一般に 0.1～50 質量%、好ましくは 1～30 質量%、特に好ましくは 2～20 質量% の範囲が有利である。

10

反応は、液相で行うことが有利である。

反応は、一般に 40～250℃、好ましくは 50～100℃、特に好ましくは 60～120℃で行うことが好ましい。圧力は、一般に 1～350 バール、好ましくは 25～250 バールとすべきである。

【0004】

工程 a) の反応により混合物（I I I）が得られる。

【0005】

工程 b) において、水素と触媒（I I）が混合物（I I I）から分離され、混合物（I V）を得る。

【0006】

20

触媒（I I）は、それ自体公知の方法で分離される。

【0007】

懸濁処理手順の場合、触媒（I I）をろ過により、特に適当な孔径の膜により分離することが有利である。固定床手順の場合、反応混合物を反応器から抜き取り、反応器内に触媒（I I）を残す。

【0008】

水素を、それ自体公知の方法、例えば高圧分離器で分離することができる。高圧分離器に続いて、残存水素を分離するため操作を行うことが有利である。

【0009】

アンモニアの全て又は一部を、工程 b) で分離することが有利である。

30

【0010】

分離を、蒸留、特に 60～220℃の塔底温度、1～30 バールの圧力で行うことが有利である。

混合物（I V）を工程 b) の後に得る。

【0011】

本発明によれば、工程 c) において、混合物（I V）を、必要により液体希釈剤（V I I）の存在下、触媒（V）の存在下にカプロラクタムに転化する。

【0012】

工程 c) は、液体希釈剤（V I I）の存在下を実施することが有利である。好適な希釈剤（V I I）としては、水又は有機希釈剤、例えば C₁～C₉ アルカノール（例、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール又は n-ペンタノール）、好ましくは脂肪族炭化水素（例、n-ヘキサン）、脂環式炭化水素（例、シクロペンタン又はシクロヘキサン）、そして特に好ましくは芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、i-プロピルベンゼン又はジ-i-プロピルベンゼン）、同様にこれらの化合物の混合物、例えば石油エーテル、を挙げることができる。炭化水素は、ハロゲン（例、塩素）等の官能基を有する（例、クロロベンゼン）ことができる。

40

【0013】

希釈剤（V I）及び希釈剤（V I I）は同一であり得る。

【0014】

50

好適な触媒（V）は不均一触媒であることが有利である。触媒（V）は固定床触媒として使用することが好ましい。

【0015】

好適な触媒（V）は、周期表の第ⅠⅠ、第ⅠⅠⅠ及び第ⅠⅤ主族の元素の酸性、塩基性又は両性酸化物であり、例えば酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化スズ又は熱分解法二酸化ケイ素の形態の二酸化ケイ素、シリカゲル、珪藻土、水晶又はこれらの混合物、更に周期表の第ⅠⅠ～ⅤⅠ複族の金属の酸化物、例えばアナターゼ又はルチル型のアモルファス二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化マンガン又はこれらの混合物を挙げることができる。ランタニド酸化物及びアクチニド酸化物、例えば酸化セリウム、酸化トリウム、酸化プラセオジウム、酸化サマリウム、希土類混合酸化物、又はこれらの酸化物と前述の酸化物との混合物を使用することも可能である。他の使用可能な触媒の例としては、酸化バナジウム、酸化バリウム、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、又はこれらの混合物を挙げることができる。これらの酸化物相互の混合物も可能である。ある種の硫化物、セレン化物及びテルル化物、例えばテルル化亜鉛、セレン化スズ、硫化モリブデン、硫化タングステン、及びニッケル、亜鉛及びクロムの硫化物も使用することができる。

10

【0016】

上記化合物は、周期表第Ⅰ～第ⅤⅠⅠ主族の化合物でドーピングされているか、或いはこのような化合物を含むことが可能である。

【0017】

他の好適な触媒として、ゼオライト、リン酸塩若しくはエステル、及びヘテロ多塩基酸、並びにNafionの様な酸及び塩基イオン交換体を挙げることができる。

20

触媒として、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化セリウム及び二酸化ジルコニウムが好ましく、特に例えばWO95/14664に開示されたもの等の活性化酸化アルミニウムが好ましい。

【0018】

工程c)の反応において、アンモニアが存在しても良いが、存在しないことが好ましい。

【0019】

工程c)において、工程a)における化合物（Ⅰ）から形成される化合物（化合物（ⅤⅠⅠⅠ））の、化合物（ⅤⅠⅠⅠ）及び希釈剤（ⅤⅠⅠ）の合計に対する割合は、一般に0.1～50質量%、好ましくは1～30質量%、特に2～20質量%であることが有利である。

30

【0020】

反応は、一般に140～320℃、好ましくは180～320℃、特に200～280℃の温度で行うことが有利である。圧力は、一般に1～250バール、好ましくは5～150バールの範囲にすべきである。

【0021】

ここで好ましい圧力及び温度の条件は、反応混合物が単一の均一液相の形態にある様な条件である。

【0022】

触媒の処理量は、1時間当たり、1L触媒容量に対して、一般に0.05～5kg、好ましくは0.1～2kg、特に0.2～1kgの範囲の化合物（ⅤⅠⅠⅠ）である。

40

【0023】

工程c)の反応により、カプロラクタム含有混合物が与えられる。カプロラクタムに加えて、この混合物は、一般に低沸点成分、高沸点成分、化合物（ⅤⅠⅠⅠ）、必要によりアンモニア及び希釈剤（ⅤⅠⅠ）を含んでいる。

【0024】

本発明では、低沸点成分はカプロラクタムより沸点が低い化合物を意味し、高沸点成分はカプロラクタムより沸点が高い化合物を意味すると解釈される。

【0025】

50

カプロラクタムは、この混合物からそれ自体公知の方法、例えば抽出又は蒸留、で得ることができる。蒸留の場合、後処理は、1基以上、例えば2又は3基の蒸留装置において、分別蒸留により行うことができる。

【0026】

好適な装置としては、蒸留に通常使用されるもの、例えば、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第7巻, John Wiley & Sons, New York, 1979, 870-881頁に記載されているもので、例えば多孔板塔、泡鐘塔又は充填塔である。

【0027】

なお存在するアンモニア及び希釈剤(VII)は、混合物から最初に分離することが好ましい。その後、高沸点成分、低沸点成分及び未反応化合物(VIII)を、残存混合物からそれぞれ又は一緒に分離し、カプロラクタムを得る。 10

【0028】

この後処理で得られる希釈剤(VII)の全て又は一部を、工程a)又は工程c)に再循環することが有利である。

【0029】

この後処理で得られる高沸点成分及び／又は低沸点成分の全て又は一部を、工程c)に再循環することが有利である。

【0030】

この後処理で得られる未反応化合物(VIII)の全て又は一部を、工程c)に再循環することが有利である。 20

【0031】

本発明の方法で得られるカプロラクタムは、それ自体公知の方法で、ポリアミド等の工業的に重要なポリマーの製造に使用することができる。

【0032】

【実施例】

a) メチルシアノバレレートのパッチによる水素化
液相として、メチルシアノバレレート(methyl cyanovaleate)、
溶剤及びアンモニアを、表1に示すように、0.27Lのオートクレーブに導入した。このオートクレーブは、80gの触媒を含有するワイヤバスケット挿入部を備え、ガス注入 30
攪拌機を備えている。この混合物を表1に記載の条件で反応させた。好適な反応圧力が、連続的な水素の計量導入により一定に保持された。

【0033】

結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

表 1

触媒	抽出物 [g]			反応条件			生成物の収率 [%]		
	MCV	SOLV (79 g)	NH ₃	T [°C]	p [bar]	t [分]	MAH	AH	CL
マグネサイト	8.8	MTBE	8.1	110	250	30	92.4	3.0	3.6
マグネサイト	17	トルエン	8.1	110	250	35	96.7	1.8	1.6
ラネ-ニッケル	17	--	69	50	100	220	91.0	5.9	0.3
コバルト	17	--	69	90	250	30	93.8	3.7	0.9
コバルト	17	--	69	50	100	70	98.2	0.8	0.3
コバルト	8.8	トルエン	69	50	100	165	93.9	--	1.1
コバルト	8.8	トルエン	8.1	50	100	160	94.0	0.6	1.2
ラネ-コバルト	17	--	69	50	100	45	91.7	1.1	1.1
ラネ-コバルト	8.8	トルエン	--	50	100	65	93.6	--	0.3
ハイト・ロタルサイト	8.8	トルエン	8.1	50	100	22	90.5	3.9	3.4
ラネ-コバルト	8.8	トルエン	8.8	60	100	90	98.1	1.0	0.6
ラネ-コバルト	8.8	トルエン	19.6	60	100	90	98.8	0.8	0.3

MCV：メチル 6-シアノバレレート

MAH：メチル 6-アミノヘキサノエート

AH：6-アミノヘキサナミド

CL：カプロラクタム

MTBE：メチルtertブチルエーテル

【0035】

b) メチル 6-アミノヘキサノエートのカプロラクタムへのバッチによる環化 2 ml (1.6 g) のメチル 6-アミノヘキサノエートの 10 質量%トルエン溶液を、表 2 に示すように、5 ml オートクレーブにおいて、150℃で、1 g の粉末状触媒を用いて又は用いずに、転化する。

【0036】

メチル 6-アミノヘキサノエートのカプロラクタムへの転化率 (%) を、表 2 に示す。

【0037】

【表 2】

表 2

t [分]	触媒						
	無し	SiO ₂	prec. Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	MgO	CaO
15	4.4	46.9	70.3	53.1	43.7	8.1	4.7
30	5.2	69.7	89.1	73.6	63.1	11.6	5.8
45	5.9	80.0	92.4	81.2	71.5	14.5	6.2
60	7.0	83.1	94.2	84.5	76.7	17.7	7.7
120	11.6	98.7	99.0	98.0	98.0	28.6	13.0

【0038】

c) メチルシアノバレレートの連続水素化

1. コバルト触媒で

抽出物溶液、アンモニア及び水素のための分離給送部を備えた 100 ml の管状反応器において、100 ml のコバルトを 280℃で活性化させ、そして処理量 (MCV (g) /

10

20

30

40

50

触媒（m l）／時間）及び温度を、200バールの圧力及び1：1のアンモニア／MCVにおいて、表3に示すように変化させた。

【0039】

結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

表3

処理量	T [°C]	MCV転化率 [%]	MAH選択性 [%]
0.3	80	94.60	94.46
0.15	80	98.64	98.63
0.2	80	95.31	95.31
0.2	90	98.46	98.08
0.2	100	99.36	99.04
0.2	120	99.92	99.32

10

MCV：メチル6－シアノバレレート

MAH：メチル6－アミノヘキサノエート

20

【0041】

2. Crードープ・ラネーコバルトで

抽出物溶液、アンモニア及び水素のための分離給送部を備え、100mlのCrードープ・ラネーコバルトを含有する100mlの管状反応器において、処理量（MCV（g）／触媒（m l）／時間）及び温度を、80バールの圧力、80℃の温度及び2：1のアンモニア／MCVの条件で表4に示すように変化させた。

【0042】

結果を表4に示す。

【0043】

【表4】

30

表4

処理量	MCV転化率 [%]	MAH選択性 [%]
0.5	64.80	64.77
0.4	80.30	80.30
0.3	89.50	89.50
0.25	98.50	98.61
0.2	99.60	99.56

40

MCV：メチル6－シアノバレレート

MAH：メチル6－アミノヘキサノエート

【0044】

d) メチル6－シアノヘキサノエートのカプロラクタムへの連続環化

1. TiO₂ 触媒で

表5に示すように水を含んでいるかもしれないメチル6－アミノヘキサノエートの10質量％トルエン溶液を、20ml管状反応器（長さ90cm、直径6mm）において、表5に示す反応温度及び処理量（kg／L／h）にて、TiO₂ 触媒（1.5mmペレット）上で転化した。

結果を表5に示す。

50

【表 5】

表 5

処理量	T [°C]	水 [質量%]	MAH転化率 [%]	CL選択性 [%]
0.5	200	0	95.44	94.54
0.4	200	0	97.73	95.24
0.5	220	0	98.30	96.85
0.5	220	0	98.64	96.23
0.5	220	5	98.93	96.44
0.5	250	0	97.56	94.95
0.5	240	0	96.87	95.85
0.5	230	0	97.42	97.31
0.5	220	0	97.92	96.58

10

MAH：メチル 6－アミノヘキサノエート

CL：カポラクタム

2. γ －酸化アルミニウム触媒で

表 5 に示すように水を含んでいるかもしれないメチル 6－アミノヘキサノエートの 10 質量%トルエン溶液を、20 ml 管状反応器（長さ 90 cm、直径 6 mm）において、表 5 に示す反応温度及び処理量（kg/L/h）及び温度にて、 γ －酸化アルミニウム（1－3 mmチップ）上で触媒転化した。

20

結果を表 6 に示す。

【表 6】

表 6

処理量	T [°C]	水 [質量%]	MAH転化率 [%]	CL選択性 [%]
0.5	220	0	97.86	96.36
0.55	220	0	97.87	95.84
0.6	220	0	98.04	96.49

30

MAH：メチル 6－アミノヘキサノエート

CL：カポラクタム

【国際公開パンフレット】

(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
20. Dezember 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/96294 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C07D 201/08 (81) Bestimmungsstaaten (optional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GR, GM, GU, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW, MX, MY, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktezeichen: PCT/EP01/06687 (84) Bestimmungsstaaten (optional): AR, BO, BR, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, GU, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW, MX, MY, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 2001 (13.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (36) Angaben zur Priorität: 100 28 950,9 16. Juni 2000 (16.06.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE], 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und (73) Erfindernamender (nur für US): OHLBACH, Frank [DE/DE], Schulstrasse 7, 69221 Dossenheim (DE); ANS-MANN, Andreas [DE/DE], Im Köpfle 4, 69168 Wiesloch (DE); FISCHER, Rolf-Hartmuth [DE/DE], Bergstrasse 98, 69121 Heidelberg (DE); MELDER, Johann-Peter [DE/DE], Lichenstrasse 2, 67459 Bbl-Ingelheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
mit getrennten Ansprüchen
- 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 THE PRODUCTION OF CAPROLACTAM

(55) Bezeichnung: VERFAHREN UND HERSTELLUNG VON CAPROLACTAM

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of caprolactam from a compound of formula (I): $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{R}$ where R = a carboxamido, carboxylic acid or carboxylate ester group, characterised in that a) a compound (I), or mixtures thereof are hydrogenated with hydrogen in the presence of ammonia, a catalyst (II) and optionally a fluid solvent (VII) to give a mixture (III), b) separation of catalyst (II) and hydrogen from the mixture (III) to give a mixture (IV) and c) reaction of mixture (IV), in the presence of a catalyst (V) and optionally a fluid solvent (VII), to give caprolactam.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Caprolactam aus einer Verbindung der Formel (I): $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{R}$, mit R: Carbonsäureamid-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine Verbindung (I) oder deren Gemische in Gegenwart von Ammoniak und gegebenenfalls eines flüssigen Verdünnungsmittels (VII) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators (II) hydriert (unter Erhitzen) eine Mischung (III), b) aus Mischung (III) Wasserstoff und Katalysator (II) abtrennt unter Erhalt einer Mischung (IV) und c) Mischung (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels (VII) in Gegenwart eines Katalysators (V) zur Caprolactam umsetzt.

WO 01/96294 A1

WO 01/96294

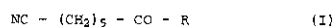
PCT/EP01/06687

Verfahren zur Herstellung von Caprolactam

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Caprolactam aus einer Verbindung der Formel (I)



10

mit R: Carbonsäureamid-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe

dadurch gekennzeichnet, daß man

15 a) eine Verbindung (I) oder deren Gemische in Gegenwart von Ammoniak und gegebenenfalls eines flüssigen Verdünnungsmittels (VI) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators (II) hydriert unter Erhalt einer Mischung (III),

20 b) aus Mischung (III) Wasserstoff und Katalysator (II) abtrennt unter Erhalt einer Mischung (IV) und

c) Mischung (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels (VII) in Gegenwart eines Katalysators (V) zu Caprolactam umsetzt.

25

Verfahren zur Herstellung von Caprolactam aus von Verbindungen der Formel (I) sind an sich bekannt.

30 So beschreibt DP 915 568 die Umsetzung von Cyanvaleriansäureestern an Raney-Cobalt bei 120°C und 200 bar. Es werden Caprolactam-Ausbeuten von 40-52% erhalten.

In J. Polym. Sci. Part B Polymer Lett. 2 (1964) Nr. 5, Seite 491-3 wird ebenfalls die Umsetzung von Cyanvaleriansäureestern an Raney-Katalysatoren beschrieben. Es werden Caprolactam-Ausbeuten von 31-74% erhalten.

In EP-A-23 751 wird die Hydrierung von Cyaovaleriansäureestern an 40 Ru/Ps-Festbett-Katalysatoren beschrieben. Es werden Caprolactam-Ausbeuten von 35% erhalten.

Gemäß JP 305330 werden Cyanvaleriansäureester zunächst an Raney-Nickel oder Raney-Cobalt hydriert und anschließend ohne Katalysator 45 thermolysiert. Es werden Caprolactam-Ausbeuten von 80-90 % erhalten.

WO 01/96294

PCT/EP01/06687

2

Nachteilig bei diesen Verfahren sind die für technische Erfordernisse zu geringen Ausbeuten oder Raum-Zeit-Ausbeuten.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von Caprolactam aus Verbindungen der Formel (I) auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile. Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

10 Erfindungsgemäß werden als Verbindung (I) solche der Formel



mit R: Carbonsäureamid-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe

15 eingesetzt. Es können auch Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden, die im Sinne der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Verbindung (I) bezeichnet werden. Besonders bevorzugt setzte man nur eine Verbindung als Verbindung (I) ein.

20 Als Carbonsäureamidgruppen kommen vorteilhaft solche der allgemeinen Formel $-\text{CO}-\text{NR}^1\text{R}^2$ in Betracht, in denen R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen organischen Rest, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, darstellen. Besonders bevorzugte Carbonsäureamidgruppe ist die Gruppe $-\text{CONH}_2$.

Als Carbonsäureestergruppen kommen vorteilhaft solche der allgemeinen Formel $-\text{CO}-\text{OR}^3$ in Betracht, in denen R^3 einen organischen Rest, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, darstellen. Besonders bevorzugte

30 Carbonsäureestergruppe ist die Gruppe $-\text{CO}-\text{OCH}_3$.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) ist allgemein bekannt, beispielsweise aus Reppe, Lieb. Ann. Chem. 596 (1955) 127, BE 850 113, EP-A-576976 oder OZ 0050/49347.

35 Erfindungsgemäß wird gemäß Schritt a) Verbindung (I) in Gegenwart von Ammoniak und gegebenenfalls eines flüssigen Verdünnungsmittels (VI) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators (II) hydriert unter Erhalt einer Mischung (III).

40 Vorteilhaft sollten im allgemeinen pro kg Verbindung (I) mindestens 0,1 kg, vorzugsweise 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 kg, insbesondere 0,5 bis 5 kg Ammoniak eingesetzt werden.

45 Schritt a) kann vorteilhaft in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels (VI) durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel (VI) kommen vorzugsweise Wasser oder organische Verdünnungsmittel bei-

WO 01/46294

PCT/EP01/06687

3

spielsweise C₄- bis C₉-Alkanole, wie n-Butanol, i-Butanol, n-Pentanol, Ether, wie Methyl-tert-butyl-ether, Tetrahydrofuran, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan oder Cyclohexan, insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Ethylbenzol, i-Propylbenzol, Di-i-propylbenzol sowie Gemische solcher Verbindungen, beispielsweise Petrolether, in Betracht. Die Kohlenwasserstoffe können funktionelle Gruppen, wie Halogene, beispielsweise Chlor, tragen, wie in Chlorbenzol.

Als Katalysator (II) kommt vorteilhaft ein heterogener Katalysator in Betracht. Katalysator (II) kann dabei vorzugsweise als Festbettkatalysator eingesetzt werden. Als katalytisch aktive Komponente von Katalysator (II) hat sich ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Ni, Co oder Ru oder deren Gemische als vorteilhaft erwiesen.

Solche Komponenten können als Vollkatalysator, beispielsweise als Raney-Nickel, Raney-Cobalt oder aus synthetischen oder natürlichen Eisenoxid enthaltenden Materialien, beispielsweise Magnetit, durch Reduktion erhaltenes Eisen, eingesetzt werden.

Solche Komponenten können als Trägerkatalysator eingesetzt werden. Geeignete Trägerkatalysatoren können vorteilhaft durch Tränken oder Besprühen eines Trägermaterials mit einer Lösung, die Verbindungen solcher Metalle oder deren Gemische enthält, oder durch Sprühtrocknung einer Suspension, die Trägermaterial und Verbindungen solcher Metalle oder deren Gemische enthält, erhalten werden. Solche Trägerkatalysatoren können an sich bekannte Trägermaterialien enthalten, vorzugsweise Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Zeolithe oder Aktivkohle sowie deren Mischungen.

Vorteilhaft beträgt in Schritt a) der Anteil der Verbindung (I) an der Summe der Ausgangskomponenten Verbindung (I), Ammoniak und Verdünnungsmittel (VI) 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%.

Die Umsetzung kann vorteilhaft in flüssiger Phase durchgeführt werden.

Die Umsetzung kann vorteilhaft bei Temperaturen von im allgemeinen 40 bis 250°C, vorzugsweise 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 60 bis 120°C durchgeführt werden. Der Druck sollte im allgemeinen

WO 01/46294

PC/T/EP01/06687

4

im Bereich von 1 bis 350 bar, vorzugsweise von 25 bis 250 bar liegen.

Bei der Umsetzung gemäß Schritt a) wird eine Mischung (III) erhalten.

Gemäß Schritt b) wird aus der Mischung (III) Wasserstoff und Katalysator (II) abgetrennt unter Erhalt einer Mischung (IV).

10 Die Abtrennung des Katalysators (II) kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

Im Falle einer Suspensionsfahrweise kann der Katalysator (II) vorteilhaft durch Filtration, insbesondere über eine Membran mit
15 geeigneter Porengröße, erfolgen. Im Falle einer Festbettfahrweise kann der Katalysator (II) vorteilhaft im Reaktor verbleiben und das verbleibende Reaktionsgemisch dem Reaktor entnommen werden.

Die Abtrennung des Wasserstoffs kann in an sich bekannter Weise,
20 vorzugsweise in einem Hochdruck-Abscheider, erfolgen. Dem Hochdruck-Abscheider kann vorteilhaft zum Abtrennen von gegebenemfalls verbleibendem Wasserstoff nachgeschaltet werden.

Vorteilhaft kann in Schritt b) Ammoniak ganz oder teilweise abge-
25 trennt werden.

Die Abtrennung kann vorteilhaft destillativ erfolgen, insbesondere bei Sumpftemperaturen von 60 bis 220°C und Drücken von 1 bis 30 bar.

30

Nach Schritt b) wird eine Mischung (IV) erhalten.

Erfindungsgemäß setzt man gemäß Schritt c) eine Mischung (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels
35 (VII) in Gegenwart eines Katalysators (V) zu Caprolactam um.

Schritt c) kann vorteilhaft in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels (VII) durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel (VII) kommen vorzugsweise Wasser oder organische Verdünnungs-
40 mittel beispielsweise C₁- bis C₉-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, n-Pentanol, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan oder Cyclohexan, insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol,
45 o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Ethylbenzol, i-Propylbenzol, Di-i-propylbenzol sowie Gemische solcher Verbindungen, beispielsweise Petrolether, in Betracht. Die Kohlenwasserstoffe können funktio-

WO 01/46294

PCT/EP01/06687

5

nelle Gruppen, wie Halogene, beispielsweise Chlor, tragen, wie in Chlorbenzol.

Vorteilhaft können Verdünnungsmittel (VI) und Verdünnungsmittel
5 (VII) gleich sein.

Als Katalysator (V) kommt vorteilhaft ein heterogener Katalysator in Betracht. Katalysator (V) kann dabei vorzugsweise als Festbettkatalysator eingesetzt werden.

10

Als Katalysatoren (V) sind saure, basische oder amphotere Oxide der Elemente der zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Calciumoxid, Magnesiumoxid, Boroxid, Aluminiumoxid, Zinn-Oxid oder Siliciumdioxid als pyrogen hergestelltes
15 Siliciumdioxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz oder Mischungen derselben, weiterhin Oxide von Metallen der zweiten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems, wie Titandioxid, amorph, als Anatas oder Rutil, Zirkondioxid, Manganoxid oder Mischungen davon geeignet. Ebenfalls verwendbar sind Oxide der Lanthaniden und
20 Aktiniden, wie Ceroxid, Thoriumoxid, Praseodymoxid, Samariumoxid, Seltenerd-Mischoxid, oder Mischungen davon mit zuvor genannten Oxiden. Weitere Katalysatoren können beispielsweise sein:

Vanadiumoxid, Bariumoxid, Zinkoxid, Nioboxid, Eisenoxid, Chrom-
25 oxid, Molybdänoxid, Wolframoxid oder Mischungen davon. Mischungen der genannten Oxide untereinander sind ebenfalls möglich. Auch einige Sulfide, Selenide und Telluride wie Zink-Tellurid, Zinn-Selenid, Molybdänsulfid, Wolframsulfid, Sulfide des Nickels, Zinks und Chroms sind einsetzbar.

30

Die vorstehend genannten Verbindungen können mit Verbindungen der 1. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems dotiert sein bzw. dieses enthalten.

35 Weiterhin sind Zeolithe, Phosphate und Heteropolysäuren, sowie saure und alkalische Ionenaustauscher wie beispielsweise Nafion als geeignete Katalysatoren zu nennen.

Bevorzugte Katalysatoren sind Titanoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid
40 und Zirkondioxid, besonders bevorzugte Katalysatoren sind aktivierte Aluminiumoxide, wie sie beispielsweise aus WO 95/14664 bekannt sind.

Bei der Umsetzung gemäß Schritt c) kann auch Ammoniak anwesend,
45 vorzugsweise abwesend sein.

WO 01/46294

PCT/EP01/06687

6

Vorteilhaft beträgt in Schritt c) der Anteil der in Schritt a) aus Verbindung (I) entstandenen Verbindung (Verbindung (VIII)) an der Summe aus dieser Verbindung (VIII) und Verdünnungsmittel (VII) 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%.

Die Umsetzung kann vorteilhaft in flüssiger Phase bei Temperaturen von im allgemeinen 140 bis 320°C, vorzugsweise 180 bis 300°C, besonders bevorzugt 200 bis 280°C durchgeführt werden. Der Druck sollte im allgemeinen im Bereich von 1 bis 250 bar, vorzugsweise von 5 bis 150 bar liegen.

Dabei sind solche Druck- und Temperaturbedingungen bevorzugt, unter denen das Reaktionsgemisch in einer einzigen homogenen flüssigen Phase vorliegt.

Die Katalysatorbelastungen liegen im allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2, insbesondere 0,2 bis 1 kg Verbindung (VIII) / 1 Katalysatorvolumen / Stunde.

Bei der Umsetzung gemäß Schritt c) wird eine Mischung erhalten, die Caprolactam enthält. Diese Mischung enthält im allgemeinen neben Caprolactam Leichtsieder, Hochsieder, Verbindung (VIII), gegebenenfalls Ammoniak und Verdünnungsmittel (VII).

Unter Leichtsieder werden dabei im Sinne der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb dessen von Caprolactam verstanden, unter Hochsieder solche Verbindungen mit einem Siedepunkt oberhalb dessen von Caprolactam.

Aus dieser Mischung kann Caprolactam nach an sich bekannten Verfahren, wie durch Extraktion oder Destillation, erhalten werden. Im Falle der Destillation kann die Aufarbeitung vorteilhaft durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen.

Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

Vorzugsweise kommt zunächst die Abtrennung von gegebenenfalls noch vorhandenem Ammoniak und Verdünnungsmittel (VII) von der Mischung in Betracht. Von der dann verbleibenden Mischung können dann die Hochsieder, Leichtsieder und gegebenenfalls nicht umge-

WO 01/46294

PCT/EP01/06687

7

setzte Verbindung (VIII) einzeln oder gemeinsam abgetrennt werden unter Erhalt von Caprolactam.

Vorteilhaft kann das bei dieser Aufarbeitung anfallende Verdünnungsmittel (VII) teilweise oder vollständig in Schritt a) oder Schritt c) zurückgeführt werden.

Vorteilhaft können bei dieser Aufarbeitung gegebenenfalls anfallende Hochsieder und/oder Leichtsieder teilweise oder vollständig in Schritt c) zurückgeführt werden.

Vorteilhaft kann bei dieser Aufarbeitung gegebenenfalls anfallende, nicht umgesetzte Verbindung (VIII) teilweise oder vollständig in Schritt c) zurückgeführt werden.

15

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Caprolactam kann in an sich bekannter Weise bei der Herstellung von technisch wichtigen Polymeren, wie Polyamiden, eingesetzt werden.

20 Beispiele

a) Diskontinuierliche Hydrierung von Cyanvaleriansäuremethylester

In einem 0,27-Liter Autoklaven mit Drahtkorbeinsatz, indem sich jeweils 80 g Katalysatorformkörper befanden, und Begasungsrührer wurden gemäß Tabelle 1 Cyanvaleriansäuremethylester, Lösungsmittel und Ammoniak als flüssige Phase vorgelegt unter den dort genannten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Der entsprechende Reaktionsdruck wurde durch kontinuierliche Wasserstoffzudosierung

30 konstant gehalten.

Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

35	Kat.	Edukte [g]			Reaktionsbeding.			Produkte Ausbeute in [%]		
		CVSE	LM (79g)	NH ₃	T [°C]	p [bar]	t [min]	ACSME	ACSA	CL
	Magnetit	8,8	MTBE	8,1	110	250	30	92,4	3,0	3,6
	Magnetit	17	Toluol	8,1	110	250	35	95,7	1,8	1,6
40	Raney-Ni	17	--	69	50	100	220	91,0	5,9	0,3
	Cobalt	17	--	69	90	250	30	93,8	3,7	0,9
	Cobalt	17	--	69	50	100	70	98,2	0,8	0,3
	Cobalt	8,8	Toluol	69	50	100	165	93,9	--	1,1
	Cobalt	8,8	Toluol	8,1	50	100	160	94,0	0,6	1,2
45	Raney-Co	17	--	69	50	100	45	91,7	1,1	1,1
	Raney-Co	8,8	Toluol	--	50	100	65	93,6	--	0,3

WO 01/46294

PCT/EP01/06687

8

Kat.	Edukte [g]			Reaktionsbeding.			Produkte Ausbeute in [%]		
	CVSE	LM (79g)	NH ₃	T [°C]	p [bar]	t [min]	ACSME	ACSA	CL
5 Hydrotalcit	8,8	Toluol	8,1	50	100	22	90,5	3,9	3,4
Raney-Co	8,8	Toluol	8,8	60	100	90	98,1	1,0	0,6
Raney-Co	8,8	Toluol	19,6	60	100	90	98,8	0,8	0,3

Tabelle 1

10

CVSE: 6-Cyanvaleriansäuremethylester

ACSME: 6-Aminocapronsäuremethylester

15

ACSA: 6-Aminocapronsäureamid

CL: Caprolactam

MTBE: Methyl-t-butyl-ether

20

b) Diskontinuierliche Cyclisierung von 6-Aminocapronsäuremethylester zu Caprolactam

2 ml (1,6 g) einer 10 Gew.-% Lösung von 6-Aminocapronsäuremethylester in Toluol wurde gemäß Tabelle 2 ohne bzw. mit jeweils 1 g Katalysatorpulver in einem 5 ml Autoklaven bei 150°C umgesetzt.

Die Umsätze von 6-Aminocapronsäuremethylester zu Caprolactam in [%] sind Tabelle 2 zu entnehmen.

30

t [min]	Katalysator						
	Keiner	SiO ₂	γ-Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	MgO	CaO
15	4,4	46,9	70,3	53,1	43,7	8,1	4,7
30	5,2	69,7	89,1	73,6	63,1	11,6	5,8
45	5,9	80,0	92,4	81,2	71,5	14,5	6,2
60	7,0	83,1	94,2	84,5	76,7	17,7	7,7
120	11,6	98,7	99,0	98,0	99,0	28,6	13,0

Tabelle 2

40 c) Kontinuierliche Hydrierung von Cyanvaleriansäuremethylester

1. An einem Cobalt-Katalysator

In einem 100 ml-Rohrreaktor mit separatem Zulauf für Eduktlösung, Ammoniak und Wasserstoff wurden 100ml Cobalt-Katalysator bei 280°C aktiviert und bei einem Druck von 200 bar und einem Ammoniak/

45

WO 01/46294

PCT/EP01/06687

9

CVSE-Verhältnis von 1:1 die Belastung (in g CVSE / ml Katalysator / Stunde) und Temperatur gemäß Tabelle 3 variiert.

Die Ergebnisse sind Tabelle 3 zu entnehmen.

5

Belastung	T [°C]	CVSE-Umsatz [%]	ACSME-Selektivität [%]
0,3	80	94,60	94,46
0,15	80	98,64	98,61
0,2	80	95,31	95,31
0,2	90	98,46	98,08
0,2	100	99,36	99,04
0,2	120	99,92	99,32

Tabelle 3

15

CVSE: 6-Cyanvaleriansäuremethylester

ACSME: 6-Aminocapronsäuremethylester

20

2. An einem mit Cr dotierten Raney-Cobalt

In einem 100 ml-Rohrreaktor mit separatem Zulauf für Eduktlösung, Ammoniak und Wasserstoff und 100 ml Cr-dotiertem Raney-Co wurde bei einem Druck von 80 bar, einer Temperatur von 80°C und einem

25

Ammoniak/CVSE-Verhältnis von 2:1 die Belastung (in g CVSE / ml Katalysator / Stunde) gemäß Tabelle 4 variiert.

Die Ergebnisse sind Tabelle 4 zu entnehmen.

30

Belastung	CVSE-Umsatz [%]	ACSME-Selektivität [%]
0,5	64,80	64,77
0,4	80,30	80,30
0,3	89,50	89,50
0,25	98,50	98,61
0,2	99,60	99,56

35

Tabelle 4

CVSE: 6-Cyanvaleriansäuremethylester

ACSME: 6-Aminocapronsäuremethylester

40

45

WO 01/46294

PCT/EP01/06687

10

d) Kontinuierliche Cyclisierung von 6-Aminocapronsäuremethylester zu Caprolactam

1. An einem TiO_2 -Katalysator

5

Eine 10 Gew.-% Lösung von 6-Aminocapronsäuremethylester in Toluol, die gemäß Tabelle 5 Wasser enthalten konnte, wurde an einem TiO_2 -Katalysator (1,5 mm Stränge) in einem 20 ml-Röhrenreaktor (90 cm lang, 6 mm Durchmesser) bei Reaktionstemperatur und Belastung 10 (in kg / l / h) gemäß Tabelle 5 umgesetzt.

Die Ergebnisse sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Belastung	T [°C]	Wasser [Gew-%]	ACSME-Umsatz [%]	CL-Selektivität [%]
0,5	200	0	95,44	94,54
0,4	200	0	97,73	95,24
0,5	220	0	98,30	96,85
0,5	220	0	98,64	96,23
0,5	220	5	98,93	96,44
0,5	250	0	97,56	94,95
0,5	240	0	96,87	95,85
0,5	230	0	97,42	97,31
0,5	220	0	97,92	96,58

Tabelle 5

25

ACSME: 6-Aminocapronsäuremethylester

CL: Caprolactam

30

2. An einem gamma-Aluminiumoxid-Katalysator

Eine 10 Gew.-% Lösung von 6-Aminocapronsäuremethylester in Toluol, die gemäß Tabelle 5 Wasser enthalten konnte, wurde an einem gamma-Aluminiumoxid-Katalysator (1-3 mm Splitt) in einem 20 ml-Röhrenreaktor (90 cm lang, 6 mm Durchmesser) bei Reaktionstemperatur und Belastung (in kg / l / h) gemäß Tabelle 6 umgesetzt.

35

Die Ergebnisse sind Tabelle 6 zu entnehmen.

40

Belastung	T [°C]	Wasser [Gew-%]	ACSME-Umsatz [%]	CL-Selektivität [%]
0,5	220	0	97,86	96,36
0,55	220	0	97,87	95,84
0,6	220	0	98,04	96,49

45

Tabelle 6

WO 01/96294

PCT/EP01/06687

11

ACSME: 6-Aminocapronsäuremethylester

CL: Caprolactam

5

10

15

20

25

30

35

40

45

WO 01/46294

PCT/EP01/06687

12

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Caprolactam aus einer Ver-
 5 bindung der Formel (I)
- $$\text{RC} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO} - \text{R} \quad (\text{I})$$
- mit R: Carbonsäureamid-, Carbonsäure- oder Carbonsäureester-
 10 gruppe
- dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) eine Verbindung (I) oder deren Gemische in Gegenwart von
 15 Ammoniak und gegebenenfalls eines flüssigen Verdünnungs-
 mittels (VI) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysa-
 tors (II) hydriert unter Erhalt einer Mischung (III),
- b) aus Mischung (III) Wasserstoff und Katalysator (II) ab-
 20 trennt unter Erhalt einer Mischung (IV) und
- c) Mischung (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines flüssigen
 Verdünnungsmittels (VII) in Gegenwart eines Katalysators
 (V) zu Caprolactam umsetzt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Katalysator (II) ein hetero-
 gener Katalysator ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Katalysator (II) ein
 30 Festbett-Katalysator ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, wobei als katalytisch ak-
 tive Komponente des Katalysators (II) ein Metall, ausgewählt
 aus der Gruppe bestehend aus Fe, Ni, Co oder Ru oder deren
 35 Gemische, verwendet wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-4, wobei das in Stufe a) ein-
 gesetzte Reaktionsgemisch bei der Hydrierung flüssig vor-
 40 liegt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5, wobei in Schritt b) zu-
 sätzlich Ammoniak ganz oder teilweise abgetrennt wird.

45

WO 01/96294

PCT/EP01/06687

13

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, wobei Katalysator (V) als
katalytisch aktive Komponente ein Metalloxid enthält.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1-7, wobei Katalysator (V) ein
5 Festbett-Katalysator ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1-8, wobei als katalytisch ak-
tive Komponente des Katalysators (V) ein Metalloxid ausge-
wählt aus der Gruppe bestehend aus Titandioxid, Aluminiumo-
xid, Ceroxid und Zirkonoxid oder deren Gemische, eingesetzt
10 wird.

15

20

25

30

35

40

45

【手続補正書】

【提出日】平成14年5月18日(2002.5.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の式(Ⅰ)



[但し、Rがカルボキシアミド基、カルボン酸基又はカルボン酸エステル基を表す。]

で表される化合物からカプロラクタムを製造する方法であって、

a) 化合物(Ⅰ)又はこの化合物の混合物を、アンモニア及び必要により液体希釈剤(VⅠ)の存在下且つ触媒(ⅠⅠ)の存在下に水素で水素化して、混合物(ⅠⅠⅠ)を得、該触媒(ⅠⅠ)の触媒活性成分として、Fe、Ni、Co及びRuから選択される金属又はこれらの混合物を使用し、

b) 水素及び触媒(ⅠⅠ)を混合物(ⅠⅠⅠ)から分離して混合物(ⅠⅤ)を得、そして

c) 混合物(ⅠⅤ)を、必要により液体希釈剤(VⅠⅠ)の存在下且つ触媒(V)の存在下にカプロラクタムに転化することを特徴とする方法。

【請求項2】

触媒(ⅠⅠ)が、不均一系触媒である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

触媒(ⅠⅠ)が、固定床触媒である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

工程a)で使用される反応混合物が、水素化中において液状である請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

アンモニアの全て又は一部が、工程b)で更に分離される請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

触媒(V)が、触媒活性成分として金属酸化物を含む請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

触媒(V)が、固定床触媒である請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムから選択される金属酸化物又はこれらの混合物を、触媒(V)の触媒活性成分として使用する請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、下記の式(Ⅰ)



[但し、Rがカルボキシアミド基、カルボン酸基又はカルボン酸エステル基を表す。]

で表される化合物からカプロラクタムを製造する方法であって、

a) 化合物(Ⅰ)又はこのような化合物の混合物を、アンモニア及び必要により液体希釈

剤（V I）を含んだ状態で、触媒（I I）の存在下に水素で水素化して、混合物（I I I）を得、該触媒（I I）の触媒活性成分として、Fe、Ni、Co及びRuから選択される金属又はこれらの混合物を使用し、

b）水素及び触媒（I I）を混合物（I I I）から分離して混合物（I V）を得、そして
c）混合物（I V）を、必要により液体希釈剤（V I I）の存在下、且つ触媒（V）の存在下にカプロラクタムに転化することを特徴とする方法に関する。

式（I）の化合物からカプロラクタムを製造する方法は、一般に知られている。

例えば、D P 9 1 5 5 6 8 には、シアノバレリン酸（シアノ吉草酸）エステルをラネーコバルト上で、120℃、200バールにおいて転化し、40～52%の収率でカプロラクタムが得られることが記載されている。

シアノバレリン酸エステルのラネー触媒上での転化もまた、J. Polymer. Sci. Part B, Polymer Lett. 2 (1964) No. 5, 491～3頁に記載されている。31～74%の収率でカプロラクタムが得られる。

E P-A-23751 には、シアノバレリン酸エステルをRu/Feの固定床触媒上で水素化し、35%の収率でカプロラクタムが得られることが記載されている。

J P 305330 によれば、シアノバレリン酸エステルをまずラネーニッケル又はラネーコバルト上で水素化し、その後触媒無しで熱分解して80～90%の収率でカプロラクタムが得られる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

これらの方法の不利は、収率又は時空収率が余りにも低く、工業的要求に合致しないことである。

本発明の目的は、上記不利を回避して、技術的に簡単で且つ経済的に、式（I）の化合物からカプロラクタムを製造することを可能にする方法を提供することにある。

本発明によれば、使用される化合物（I）は、下記の式（I）



〔但し、Rがカルボキシアミド基、カルボン酸基又はカルボン酸エステル基を表す。〕で表される。

これらの化合物の混合物を使用することも可能であり、これらも本発明の化合物（I）とすることができる。化合物（I）として単一の化合物を使用することが好ましい。

好適なカルボキシアミド基は、一般式 $-\text{CO}-\text{NR}^1\text{R}^2$ （ R^1 及び R^2 が、相互に独立して水素又は有機基、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルを表す）で表されるものであることが有利である。特にカルボキシアミド基が、基 $-\text{CONH}_2$ であることが好ましい。

好適なカルボン酸エステル基は、一般式 $-\text{CO}-\text{OR}^3$ （ R^3 が、有機基、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルを表す）で表されるものであることが有利である。特にカルボン酸エステル基が、基 $-\text{CO}-\text{OCH}_3$ であることが好ましい。

式（I）の化合物の製法は、公知であり、例えばRepppe, Lieb. Ann. Chem. 596 (1955) 127、BE850113、EP-A-576976又はEP-A-1107947に記載されている。

本発明によれば、工程a）において、アンモニア及び必要により液体希釈剤（V I）の存在下にある化合物（I）を、触媒（I I）の存在下に水素で水素化して、混合物（I I I）が得られる。

アンモニアを、化合物（I）1kgに対して、少なくとも0.1kg、好ましくは0.1～10kg、特に0.2～5kg、とりわけ0.5～5kgの量で使用することが有利である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

工程 a) は、液体希釈剤 (V I) の存在下に行うことが有利である。好適な希釈剤 (V I) としては、水又は有機希釈剤、例えば $C_4 \sim C_9$ アルカノール (例、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール又は *n*-ペンタノール)、エーテル (例、メチル *t e r t*-ブチルエーテル又はテトラヒドロフラン)、好ましくは脂肪族炭化水素 (例、*n*-ヘキサン)、脂環式炭化水素 (例、シクロペンタン又はシクロヘキサン)、そして特に好ましくは芳香族炭化水素 (例、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン又はジ-*i*-プロピルベンゼン)、同様にこれらの化合物の混合物、例えば石油エーテル、を挙げることができる。炭化水素は、ハロゲン (例、塩素) 等の官能基を有する (例、クロロベンゼン) ことができる。

適当な触媒 (I I) としては、不均一系触媒が有利である。また触媒 (I I) は固定床触媒として用いることが好ましい。Fe、Ni、Co 及び Ru からなる群より選ばれる金属、又はこれらの混合物が、触媒 (I I) の触媒活性成分として有用である。

このような成分は、非担持触媒として、例えばラネーニッケル、ラネーコバルト、又は合成若しくは天然の鉄酸化物 (例、マグネタイト) 含有材料の還元から得られる鉄を使用することができる。

このような成分を、担持触媒として使用することができる。適当な担持触媒は、担体にこのような金属又は金属混合物の化合物を含有する溶液を含浸させるか、噴霧することにより、或いは担体及び金属又は金属混合物の化合物を含有する懸濁液を噴霧乾燥することにより、有利に得ることができる。このような担持触媒は、それ自体公知の担体、好ましくは酸化アルミニウム、酸化ケイ素、アルミノシリケート、酸化ランタン、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ゼオライト又は活性炭、又はこれらの混合物を含み得る。

工程 a) において、出発成分 (即ち、化合物 (I)、アンモニア及び希釈剤 (V I)) の合計に対する化合物 (I) の割合は、一般に 0.1 ~ 50 質量%、好ましくは 1 ~ 30 質量%、特に好ましくは 2 ~ 20 質量% の範囲が有利である。

反応は、液相で行うことが有利である。

反応は、一般に 40 ~ 250 °C、好ましくは 50 ~ 100 °C、特に好ましくは 60 ~ 120 °C で行うことが好ましい。圧力は、一般に 1 ~ 350 バール、好ましくは 25 ~ 250 バールとすべきである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

d) メチル 6-シアノヘキサノエートのカプロラクタムへの連続環化

1. TiO_2 触媒で

表 5 に示すように水を含んでいるかもしれないメチル 6-アミノヘキサノエートの 10 質量%トルエン溶液を、20 ml 管状反応器 (長さ 90 cm、直径 6 mm) において、表 5 に示す反応温度及び処理量 ($kg/L/h$) にて、 TiO_2 触媒 (1.5 mm ペレット) 上で転化した。

結果を表 5 に示す。

【表 5】

表 5

処理量	T [°C]	水 [質量%]	MAH転化率 [%]	CL選択性 [%]
0.5	200	0	95.44	94.54
0.4	200	0	97.73	95.24
0.5	220	0	98.30	96.85
0.5	220	0	98.64	96.23
0.5	220	5	98.93	96.44
0.5	250	0	97.56	94.95
0.5	240	0	96.87	95.85
0.5	230	0	97.42	97.31
0.5	220	0	97.92	96.58

MAH：メチル 6－アミノヘキサノエート

CL：カプロラクタム

2. γ －酸化アルミニウム触媒で

表 5 に示すように水を含んでいるかもしれないメチル 6－アミノヘキサノエートの 10 質量%トルエン溶液を、20 ml 管状反応器（長さ 90 cm、直径 6 mm）において、表 5 に示す反応温度及び処理量（kg/L/h）及び温度にて、 γ －酸化アルミニウム（1－3 mmチップ）上で触媒転化した。

結果を表 6 に示す。

【表 6】

表 6

処理量	T [°C]	水 [質量%]	MAH転化率 [%]	CL選択性 [%]
0.5	220	0	97.86	96.36
0.55	220	0	97.87	95.84
0.6	220	0	98.04	96.49

MAH：メチル 6－アミノヘキサノエート

CL：カプロラクタム

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Application No. PCT/EP 01/06687
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D201/08 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) IPC 7 C07D 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 used, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 119 665 A (WEITZ HANS-MARTIN ET AL) 10 October 1978 (1978-10-10) cited in the application the whole document	1-9
Y	GB 2 108 119 A (ASAHI CHEMICAL IND) 11 May 1983 (1983-05-11) the whole document	1-9
A	EP 0 576 976 A (BASF AG) 5 January 1994 (1994-01-05) cited in the application the whole document	1-9
Y	EP 0 023 751 A (STANDARD OIL CO OHIO) 11 February 1981 (1981-02-11) cited in the application the whole document	1-9
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 "I" 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 principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention constitutes a contribution (novelty) or cannot be considered to evolve on 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
15 October 2001		22/10/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2911, 8001 CH-8001, Switzerland Tel: (+41-76) 360-2940, Fax: (+41-76) 360-2941 Fax: (+41-76) 360-2946		Authorized officer Scruton-Evans, I

Form PCT/ISA/210 (last revised July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

Intern. Application No.
PCT/EP 01/06687

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4119665 A	10-10-1978	DE 2601462 A1	28-07-1977
		BE 850113 A1	05-07-1977
		CH 626048 A5	30-10-1981
		GB 1564582 A	10-04-1980
		IT 1067342 B	16-03-1985
		JP 52089618 A	27-07-1977
		NL 7700268 A	19-07-1977
GB 2108119 A	11-05-1983	JP 58067666 A	22-04-1983
		JP 1296422 C	26-12-1985
		JP 58096059 A	07-06-1983
		JP 60021980 B	30-05-1985
		AU 536959 B2	31-05-1984
		AU 8877282 A	19-05-1983
		CA 1181398 A1	22-01-1985
		DE 3235938 A1	21-04-1983
		DE 3249485 C2	15-09-1988
		FR 2514763 A1	22-04-1983
		SU 1279527 A1	23-12-1986
		US 4470928 A	11-09-1984
EP 0576976 A	05-01-1994	DE 4221604 A1	05-01-1994
		DE 59300584 D1	19-10-1995
		EP 0576976 A1	05-01-1994
		ES 2076819 T3	01-11-1995
		JP 6065181 A	08-03-1994
		US 5347033 A	13-09-1994
EP 0023751 A	11-02-1981	US 4250093 A	10-02-1981
		CA 1135693 A1	16-11-1982
		DE 3065869 D1	19-01-1984
		EP 0023751 A1	11-02-1981
		JP 56008359 A	28-01-1981
		MX 155549 A	25-03-1988

Form PCT/ISA/210 (patent family sheet) July 1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Intern: ☒ als Aktenzeichen PCT/EP 01/06687
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D201/08		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Minderlebensstoffe (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D		
Recherchierte aber nicht zum Markungsstift gehörige Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und artl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Abstract kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 119 665 A (WEITZ HANS-MARTIN ET AL) 10. Oktober 1978 (1978-10-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
Y	GB 2 108 119 A (ASAHI CHEMICAL IND) 11. Mai 1983 (1983-05-11) das ganze Dokument	1-9
A	EP 0 576 976 A (BASF AG) 5. Januar 1994 (1994-01-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
Y	EP 0 023 751 A (STANDARD OIL CO OHIO) 11. Februar 1981 (1981-02-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von I und G zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderes Dokument anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die ursprünglich in einem 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 als gelteht) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausdeutung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum vor dem Erstöffentlichungsdatum veröffentlicht wurde, 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 diese auf Basis dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsgemäße Weise betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als aus erfindungsgemäßer Tätigkeit resultierend 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 "A" Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts
15. Oktober 2001		22/10/2001
Name und Postanschrift der internationalen Rechercheinbehörde Europäische Patentamt, P.O. Box 10, Patentstr. 2 NL - 2200 HH Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3440, Tx. 31 651 epo.nl Fax (+31-70) 340-3036		Beauftragter Dienstleister Scruton-Evans, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Formel des Aktenzeichens

PCT/EP 01/06687

Im Recherchenbericht angeführtes Patentsdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4119665 A	10-10-1978	DE 2601462 A1	28-07-1977
		BE 850113 A1	05-07-1977
		CH 626048 A5	30-10-1981
		GB 1564582 A	10-04-1980
		IT 1067342 B	16-03-1985
		JP 52089618 A	27-07-1977
		NL 7700268 A	19-07-1977
GB 2108119 A	11-05-1983	JP 58067666 A	22-04-1983
		JP 1296422 C	26-12-1985
		JP 58096059 A	07-06-1983
		JP 60021980 B	30-05-1985
		AU 536959 B2	31-05-1984
		AU 8877282 A	19-05-1983
		CA 1181398 A1	22-01-1985
		DE 3235938 A1	21-04-1983
		DE 3249485 C2	15-09-1988
		FR 2514763 A1	22-04-1983
		SU 1279527 A1	23-12-1986
EP 0576976 A	05-01-1994	US 4470928 A	11-09-1984
		DE 4221604 A1	05-01-1994
		DE 59300584 D1	19-10-1995
		EP 0576976 A1	05-01-1994
		ES 2076819 T3	01-11-1995
		JP 6065181 A	08-03-1994
EP 0023751 A	11-02-1981	US 5347033 A	13-09-1994
		US 4250093 A	10-02-1981
		CA 1135693 A1	16-11-1982
		DE 3065869 D1	19-01-1984
		EP 0023751 A1	11-02-1981
		JP 56008359 A	28-01-1981
		MX 155549 A	25-03-1988

Formblatt C/ISA/210 (entlang Patentfamilie) bis 1992

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 フィッシャー, ロルフーハルトムート

ドイツ、69121、ハイデルベルク、ベルクシュトラッセ、98

(72)発明者 メルダー, ヨーハンパーター

ドイツ、67459、ベールーイゲルハイム、フィヒテンシュトラッセ、2

Fターム(参考) 4C034 DE03

4H039 CA42 CA71 CB30 CG10