(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Mai 2006 (04.05.2006)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/045506 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 41/56 (2006.01) *C07C 43/303* (2006.01)
C07C 43/30 (2006.01) *C08G 2/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011234

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Oktober 2005 (19.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 051 814.9
25. Oktober 2004 (25.10.2004) DE
10 2004 053 839.5
4. November 2004 (04.11.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHELLING, Heiner** [DE/DE]; Weisenheimer Str. 1, 67281 Kirchheim (DE). **STRÖFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **PINKOS, Rolf** [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE). **HAUNERT, Andrea** [DE/DE]; Windeckstr. 103-105, 68163 Mannheim (DE). **TEBBEN, Gerd-Dieter** [DE/DE]; G7, 4f, 68159 Mannheim (DE). **HASSE, Hans** [DE/DE]; Schlehweg 25a, 67661 Kaiserslautern (DE). **BLAGOV, Sergej** [RU/DE]; Paul-Linke-Str. 12, 70195 Stuttgart (DE).

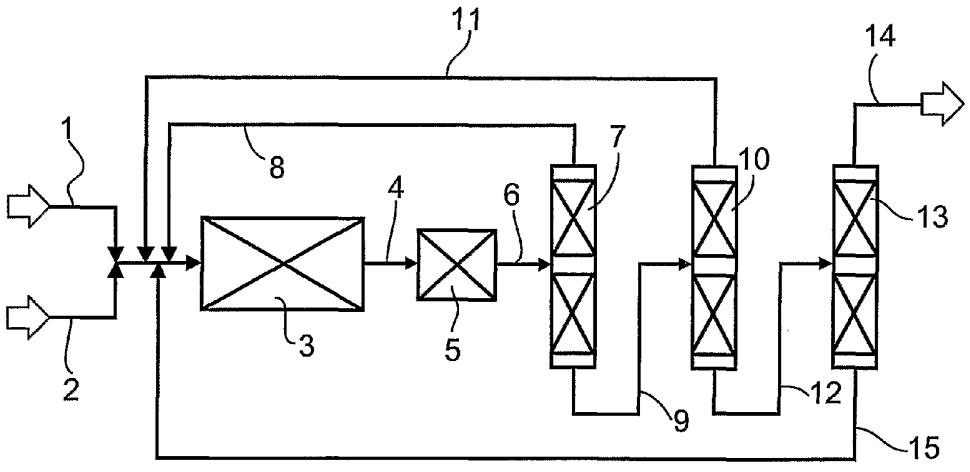
(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Patentanwälte, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING POLYOXYMETHYLENE DIMETHYL ETHERS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOXYMETHYLENDIMETHYLETHERN



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a polyoxymethylene dimethyl ether of formula $H_3CO(CH_2O)_nCH_3$, in which n = 2 - 10. According to said method, methylal and trioxane are fed to a reactor and are reacted in the presence of an acidic catalyst. The invention is characterised in that the quantity of water that is introduced into the reaction mixture by means of the methylal, trioxane and/or the catalyst is less than 1 wt. %, in relation to the reaction mixture. Preferably, a fraction containing polyoxymethylene dimethyl ether, where n = 3 and 4, is obtained by distillation and methylal, trioxane and polyoxymethylene dimethyl ether, where n < 3 and optionally n > 4 are fed back to the reaction.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/045506 A1

KG, KM, 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).

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.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylether der Formel $H_3CO(CH_2O)_nCH_3$ mit n = 2 - 10, bei dem Methylal und Trioxan in einen Reaktor eingespeist werden und in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Methylal, Trioxan und/oder den Katalysator in das Reaktionsgemisch eingebrachte Wassermenge < 1 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt. Vorzugsweise wird aus dem Gemisch der Umsetzung eine Fraktion enthaltend Polyo-xymethylendimethylether mit n = 3 und 4 destillativ gewonnen wird und Methylal, Trio-xan und Polyoxymethylendimethylether mit n < 3 und optional n > 4 in die Umsetzung zurückgeführt.

Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern. Polyoxymethylendimethylether stellen eine homologe Reihe der allgemeinen Formel

$$CH_3O(CH_2O)_nCH_3$$

dar, worin n eine Zahl ≥ 1 bedeutet. Wie das Stamm-Molekül der homologen Reihe Methylal $CH_3O(CH_2O)CH_3$ (n = 1) sind die Polyoxymethylendimethylether Acetale. Sie werden, wie Methylal, durch Reaktion von Methanol mit wässrigem Formaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators hergestellt. Wie andere Acetale sind sie unter neutralen oder alkalischen Bedingungen stabil, werden aber schon von verdünnten Säuren angegriffen. Durch Hydrolyse werden sie dabei in einem ersten Schritt zu Halbacetalen und Methanol umgesetzt. In einem zweiten Schritt werden die Halbacetale zu Formaldehyd und Methanol hydrolysiert.

Im Labormaßstab werden Polyoxymethylendimethylether durch Erhitzen von Polyoxymethylenglykol oder Paraformaldehyd mit Methanol in Gegenwart von Spuren von Schwefelsäure oder Salzsäure bei Temperaturen von 150 bis 180 °C und Reaktionszeiten von 12 bis 15 Stunden hergestellt. Dabei kommt es zu Zersetzungsreaktionen unter Bildung von Kohlendioxid und zur Bildung von Dimethylether. Bei einem Paraformaldehyd oder Polyoxymethylenglykol : Methanol-Verhältnis von 6 : 1 werden Polymere mit n > 100, im Allgemeinen n = 300 - 500 erhalten. Die Produkte werden mit Natriumsulfitlösung gewaschen und anschließend durch fraktionierte Kristallisation fraktioniert.

US 2,449,469 beschreibt ein Verfahren, bei dem Methylal mit Paraformaldehyd oder einer konzentrierten Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure erhitzt wird. Dabei werden Polyoxymethylendimethylether mit 2 bis 4 Formaldehyd-Einheiten pro Molekül erhalten.

In jüngerer Zeit haben Polyoxymethylendimethylether als Dieselkraftstoff-Additive Bedeutung erlangt. Zur Verringerung der Rauch- und Rußbildung bei der Verbrennung von herkömmlichem Dieselkraftstoff werden diesem sauerstoffhaltige Verbindungen, welche nur wenige oder überhaupt keine C-C-Bindungen aufweisen, wie beispielsweise Methanol, zugesetzt. Jedoch sind derartige Verbindungen häufig unlöslich in Dieselkraftstoff und setzen die Cetan-Zahl und/oder den Flammpunkt des Dieselkraftstoffgemisches herab.

US 5,746,785 beschreibt die Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern mit einem Molgewicht von 80 bis 350, entsprechend n = 1 - 10, durch Reaktion von 1 Teil Methylal mit 5 Teilen Paraformaldehyd in Gegenwart von 0,1 Gew.-% Ameisensäure bei einer Temperatur von 150 bis 240 °C beziehungsweise durch Reaktion von 1 Teil Methanol mit 3 Teilen Paraformaldehyd bei einer Temperatur von 150 bis 240 °C. Die erhaltenen Polyoxymethylendimethylether werden in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% einem Dieselkraftstoff zugesetzt.

US 6,392,102 beschreibt die Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern durch Umsetzung eines Einsatzstroms enthaltend Methanol und Formaldehyd, welcher durch Oxidation von Dimethylether erhalten wurde, in Gegenwart eines sauren Katalysators und gleichzeitiger Auftrennung der Reaktionsprodukte in einer katalytischen Destillationskolonne. Dabei werden Methylal, Methanol, Wasser und Polyoxymethylendimethylether erhalten.

EP-A 1 070 755 offenbart die Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern mit 2 bis 6 Formaldehyd-Einheiten im Molekül durch Umsetzung von Methylal mit Paraformaldehyd in Gegenwart von Trifluorsulfonsäure. Dabei werden mit einer Selektivität von 94,8 % Polyoxymethylendimethylether mit n = 2 - 5 gebildet, wobei zu 49,6 % das Dimer (n = 2) erhalten wird. Die erhaltenen Polyoxymethylendimethylether werden in Mengen von 4 bis 11 Gew.-% einem Dieselkraftstoff zugesetzt.

Nachteilig an den bekannten Verfahren zur Herstellung der niederen Polyoxymethylendimethylether (mit n = 1-10) ist, dass ganz überwiegend das Dimer erhalten wird. Nachteilig an den Verfahren, die von Formaldehyd und Methanol ausgehen, ist zudem, dass als Reaktionsprodukt Wasser gebildet wird, welches in Gegenwart der sauren Katalysatoren bereits gebildete Polyoxymethylendimethylether hydrolysiert. Dabei werden instabile Halbacetale gebildet. Die instabilen Halbacetale setzen den Flammpunkt des Dieselkraftstoffgemischs herab und beeinträchtigen somit dessen Qualität. Ein zu niedriger Flammpunkt des Dieselkraftstoffgemischs führt aber dazu, dass die durch einschlägige DIN-Normen vorgegeben Spezifikationen nicht mehr erfüllt werden. Halbacetale sind aber wegen vergleichbarer Siedepunkte schwer von Polyoxymethylendimethylethern abzutrennen. Das als Hauptprodukt gebildete Dimer weist einen niedrigen Siedepunkt auf und setzt damit ebenfalls den Flammpunkt herab, wodurch es als Dieselkraftstoff-Additiv weniger geeignet ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern bereitzustellen, welche als Diesel-

kraftstoff-Additive besonders gut geeignet sind. Besonders gut geeignet sind die Polyoxymethylendimethylether mit n = 3 und 4 (Trimer, Tetramer). Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern mit einem besonders hohen Anteil an Trimer und Tetramer bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern der Formel

$$H_3CO(CH_2O)_nCH_3$$

mit n = 2 - 10,

bei dem Methylal (n = 1) und Trioxan in einen Reaktor eingespeist werden und in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt werden, wobei die durch Methylal, Trioxan und/oder den Katalysator in das Reaktionsgemisch eingebrachte Wassermenge < 1 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt.

Bei der Umsetzung von Methylal mit Trioxan zu den Polyoxymethylendimethylethern wird kein Wasser als Nebenprodukt gebildet. Die Umsetzung wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C, vorzugsweise 90 bis 150 °C, und einem Druck von 1 bis 20 bar, vorzugsweise 2 bis 10 bar durchgeführt. Das Molverhältnis Methylal : Trioxan beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5.

Der saure Katalysator kann ein homogener oder heterogener saurer Katalysator sein. Geeignete saure Katalysatoren sind Mineralsäuren wie weitgehend wasserfreie Schwefelsäure, Sulfonsäuren wie Trifluormethansulfonsäure und para-Toluolsulfonsäure, Heteropolysäuren, saure Ionenaustauscherharze, Zeolithe, Aluminosilikate, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und Zirkondioxid. Oxidische Katalysatoren können, um deren Säurestärke zu erhöhen, mit Sulfat- oder Phosphat-Gruppen dotiert sein, im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%. Die Umsetzung kann in einem Rührkesselreaktor (CSTR) oder einem Rohrreaktor durchgeführt werden. Wird ein heterogener Katalysator eingesetzt, ist ein Festbettreaktor bevorzugt. Wird ein Katalysator-Festbett verwendet, kann das Produktgemisch anschließend mit einem Anionenaustauscherharz in Kontakt gebracht werden, um ein im Wesentlichen säurefreies Produktgemisch zu erhalten.

Die durch Methylal und Trioxan sowie durch den Katalysator eingebrachte Wassermenge beträgt insgesamt < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,2 Gew.-% und insbesondere < 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch aus Methylal, Trioxan und den Katalysator. Hierzu werden praktisch wasserfreies Trio-

xan und Methylal eingesetzt sowie die gegebenenfalls durch den Katalysator eingebrachte Wassermenge begrenzt. Die in Gegenwart von Wasser aus bereits gebildetem Polyoxymethylendimethylether durch Hydrolyse gebildeten Halbacetale (Monoether) beziehungsweise Polyoxymethylenglykole weisen einen vergleichbaren Siedepunkt wie die Polyoxymethylendimethylether auf, wodurch eine Abtrennung der Polyoxymethylendimethylether von diesen Nebenprodukten erschwert wird.

Um gezielt Polyoxymethylendimethylether mit n = 3 und n = 4 (Trimer, Tetramer) zu erhalten, wird aus dem Produktgemisch der Umsetzung von Methylal mit Trioxan eine Fraktion enthaltend das Trimere und Tetramere abgetrennt und werden nicht umgesetztes Methylal, Trioxan und Polyoxymethylendimethylether mit n < 3 in die sauer katalysierte Umsetzung zurückgeführt. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zusätzlich auch die Polyoxymethylendimethylether mit n > 4 in die Umsetzung zurückgeführt. Durch die Rückführung wird besonders viel Trimer und Tetramer erhalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird aus dem Produktgemisch der sauer katalysierten Umsetzung von Methylal mit Trioxan eine erste Fraktion enthaltend Methylal, eine zweite Fraktion enthaltend das Dimer (n = 2) und Trioxan, eine dritte Fraktion enthaltend das Trimere und Tetramere (n = 3, 4) und eine vierte Fraktion enthaltend das Pentamer und höhere Homologe (n > 4) gewonnen. Hierbei ist es insbesondere bevorzugt, die Auftrennung des Produktgemischs der sauer katalysierten Umsetzung von Methylal mit Trioxan in drei hintereinander geschalteten Destillationskolonnen durchzuführen, wobei die erste Fraktion in einer Destillationskolonne von dem Produktgemisch der Umsetzung abgetrennt wird, aus dem verbleibenden Gemisch in einer zweiten Destillationskolonne die zweite Fraktion abgetrennt wird und das verbleibende Gemisch in einer dritten Destillationskolonne in die dritte und die vierte Fraktion aufgetrennt wird. Hierbei kann die erste Destillationskolonne beispielsweise bei einem Druck von 0,5 bis 1,5 bar, die zweite Destillationskolonne beispielsweise bei einem Druck von 0,05 bis 1 bar und die dritte Destillationskolonne beispielsweise bei einem Druck von 0,001 bis 0,5 bar betrieben werden. Vorzugsweise werden die erste und die zweite Fraktion, besonders bevorzugt zusätzlich auch die vierte Fraktion in die Umsetzung zurückgeführt.

Wird ein homogener Katalysator, beispielsweise eine Mineralsäure oder eine Sulfonsäure eingesetzt, so verbleibt dieser in der vierten Fraktion und wird mit dieser in die sauer katalysierte Umsetzung zurückgeführt.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

Figur 1 gibt ein Verfahrensfließbild gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wieder.

Ein Einsatzstrom **1** aus Methylal und ein Einsatzstrom **2** aus Trioxan werden gemeinsam mit den Rückführströmen **8, 11** und **15** in den Reaktor **3** eingespeist und dort in Gegenwart eines heterogenen sauren Katalysators zu dem Produktgemisch **4** umgesetzt, welches Methylal, Trioxan und Polyoxymethylendimethylether mit n = 2 bis 10 enthält. Der Produktstrom **4** wird durch ein Bett **5** aus Anionenaustauscherharz geleitet, wobei ein im Wesentlichen säurefreies Produktgemisch **6** erhalten wird. Dieses wird in eine erste Destillationskolonne **7** eingespeist, in der Methylal als Rückführstrom **8** über Kopf abgetrennt wird. Der Sumpfabzug **9** der ersten Kolonne **7** wird in eine zweite Destillationskolonne **10** eingeleitet, in der das Dimer (n = 2) und Trioxan über Kopf als Rückführstrom **11** abgetrennt werden. Der Sumpfabzugsstrom **12** der zweiten Destillationskolonne **10** wird einer dritten Kolonne **13** zugeführt, in der über Kopf ein Gemisch aus trimerem und tetramerem Polyoxymethylendimethylether (n = 3, 4) abgetrennt wird. Am Kolonnensumpf wird ein Rückführstrom **15** aus pentamerem und höheren Polyoxymethylendimethylethern (n > 4) erhalten.

Figur 2 gibt das Verfahrensfließbild gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wieder.

Im Unterschied zu dem Verfahren gemäß Figur 1 wird ein homogener Katalysator eingesetzt, welcher als weiterer Einspeisungsstrom **16** in den Reaktor **3** eingespeist wird. Auf ein dem Reaktor **3** nachgeschaltetes Bett aus anionischem Ionenaustauscherharz wird verzichtet und der Produktstrom **4** der Umsetzung direkt der ersten Destillationskolonne **7** zugeführt. Der Sumpfabzug **15** der dritten Destillationskolonne enthält zusätzlich den homogenen Katalysator. Ein kleiner Teilstrom **17** kann von dem Rückführstrom **15** abgetrennt und aus dem Verfahren ausgeschleust werden, wobei der Katalysatorverlust durch den Einsatzstrom **16** kompensiert wird.

Beispiele

Beispiel 1

30 g Trioxan und 103 g Methylal werden mit 0,2 g Schwefelsäure 16 Stunden lang bei 100 °C erhitzt. Nach 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 16 Stunden wird jeweils eine Probe genommen und gaschromatographisch analysiert. Nach 8 Stunden wurde die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht. Diese war wie folgt gekennzeichnet: 48,7 % Methylal, 24,5 % n = 2, 11,7 % n = 3, 5,2 % n = 4, Rest n > 4.

Beispiel 2

17 g Trioxan, 30 g Methylal und 15 g Ionenaustauscherharz Amberlite® IR 120 werden 24 Stunden bei 100 °C erhitzt. Nach 24 Stunden wird eine Probe genommen und gaschromatographisch analysiert. Das Gemisch enthält Methylal und Polyoxymethylendimethylether in folgender Verteilung (in Gew.-%): 70 % Methylal, 18 % n = 2, 4 % n = 3, 0,9 % n = 4, 4,5 % n = 5 - 11, Rest n > 11.

Beispiel 3

85,6 g Paraformaldehyd, 452 g Methylal und 58 g Ionenaustauscherharz Amberlite® IR 120 werden 8 Stunden lang bei 100 °C erhitzt. Nach 8 Stunden wird eine Probe genommen und gaschromatographisch analysiert. Das Produktgemisch enthält Methylal und Polyoxymethylendimethylether in folgender Verteilung (in Gew.-%): 60,6 % Methylal, 21,9 % n = 2, 6,8 % n = 3, 1,9 % n = 4 und 0,07 % n = 5 - 11.

Beispiel 4

303 g Trioxan, 1032 g Methylal und 0,2 g Trifluormethansulfonsäure werden 40 Stunden lang bei 100 °C erhitzt. Nach 40 Stunden wird eine Probe genommen und gaschromatographisch analysiert. Das Gemisch enthält Methylal und Polyoxymethylendimethylether in folgender Verteilung (in Gew.-%): 45,9 % Methylal, 25,7 % n = 2, 14 % n = 3, 7,1 % n = 4 und 1,4 % n = 5 – 11, Rest n > 11.

Beispiel 5

30 g Trioxan, 68,8 g Methylal, 34,4 g Dimer (n = 2) und 0,2 g Schwefelsäure werden 12 Stunden lang bei 100 °C erhitzt. Nach 12 Stunden wird eine Probe genommen und gaschromatographisch analysiert. Das Gemisch enthält Methylal und Polyoxymethylendimethylether in folgender Verteilung (in Gew.-%): 33,5 % Methylal, 23,6 % n = 2, 15,8 % n = 3, 9,9 % n = 4 und 2,6 % n = 5 – 11, Rest n > 11.

Beispiel 6

30 g Trioxan, 103,2 g Dimer (n = 2) und 0,2 g Schwefelsäure werden 12 Stunden lang bei 100 °C erhitzt. Nach 12 Stunden wird eine Probe genommen und gaschroma-

tographisch analysiert. Das Gemisch enthält Methylal und Polyoxomethylendimethylether in folgender Verteilung (in Gew.-%): 19,5 % Methylal, 16,7 % n = 2, 13,2 % n = 3, 9,8 % n = 4 und 4,4 % n = 5 -11, Rest n > 11.

Beispiel 7

30 g Trioxan, 103 g Methylal und 0,2 g Schwefelsäure werden 12 Stunden lang bei 100 °C erhitzt. Nach 12 Stunden wird eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert. Das Gemisch enthält Methylal und Polyoxymethylendimethylether in folgender Verteilung (in Gew.-%): 47,8 % Methylal, 24 % n = 2, 12,8 % n = 3, 6,0 % n = 4 und 0,9 % n = 5 – 11, Rest n > 11.

Wie der Vergleich von Beispiel 7 mit den Beispielen 5 und 6 zeigt, führt die Rückführung des Dimers in die Umsetzung zu besonders hohen Ausbeuten an Trimer und Tetramer.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylether der Formel

$$H_3CO(CH_2O)_nCH_3$$

mit n = 2 - 10,
bei dem Methylal und Trioxan in einen Reaktor eingespeist werden und in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Methylal, Trioxan und/oder den Katalysator in das Reaktionsgemisch eingebrachte Wassermenge < 1 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Gemisch der Umsetzung eine Fraktion enthaltend Polyoxymethylendimethylether mit n = 3 und 4 destillativ gewonnen wird und Methylal, Trioxan und Polyoxymethylendimethylether mit n < 3 und optional n > 4 in die Umsetzung zurückgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Gemisch der Umsetzung eine erste Fraktion enthaltend Methylal, eine zweite Fraktion enthaltend Polyoxymethylendimethylether mit n = 2 und Trioxan, eine dritte Fraktion enthaltend Polyoxymethylendimethylether mit n = 3 und 4 und eine vierte Fraktion enthaltend Polyoxymethylendimethylether mit n > 4 gewonnen werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Fraktion in einer ersten Destillationskolonne von dem Gemisch der Umsetzung abgetrennt wird, aus dem verbleibenden Gemisch in einer zweiten Destillationskolonne die zweite Fraktion abgetrennt wird und das verbleibende Gemisch in einer dritten Destillationskolonne in die dritte und die vierte Fraktion aufgetrennt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und die zweite Fraktion in die Umsetzung zurückgeführt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die vierte Fraktion in die Umsetzung zurückgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Destillationskolonne bei einem Druck von 0,5 bis 1,5 bar, die zweite

Destillationskolonne bei einem Druck von 0,05 bis 1 bar und die dritte Destillationskolonne bei einem Druck von 0,001 bis 0,5 bar betrieben wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die in das Reaktionsgemisch eingebrachte Wassermenge < 0,2 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der saure Katalysator ein homogener oder heterogener Katalysator, ausgewählt aus Mineralsäuren, Sulfonsäuren, Heteropolysäuren, sauren Ionenaustauscherharzen, Zeolithen, Aluminosilikaten, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und Zirkondioxid, ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck von 1 bis 20 bar und einer Temperatur von 50 bis 200 °C durchgeführt wird.

FIG.1

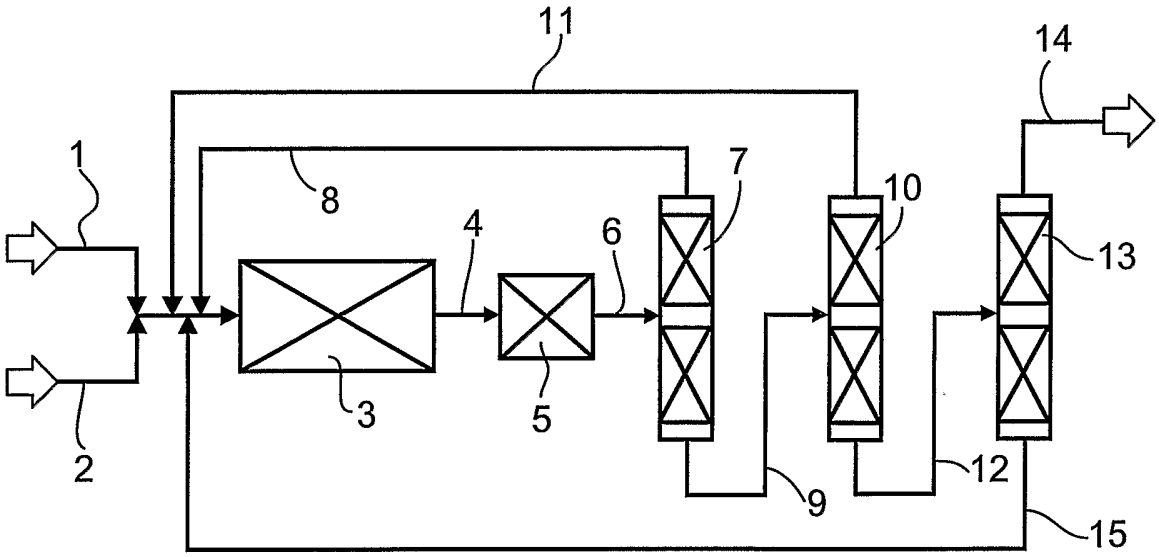
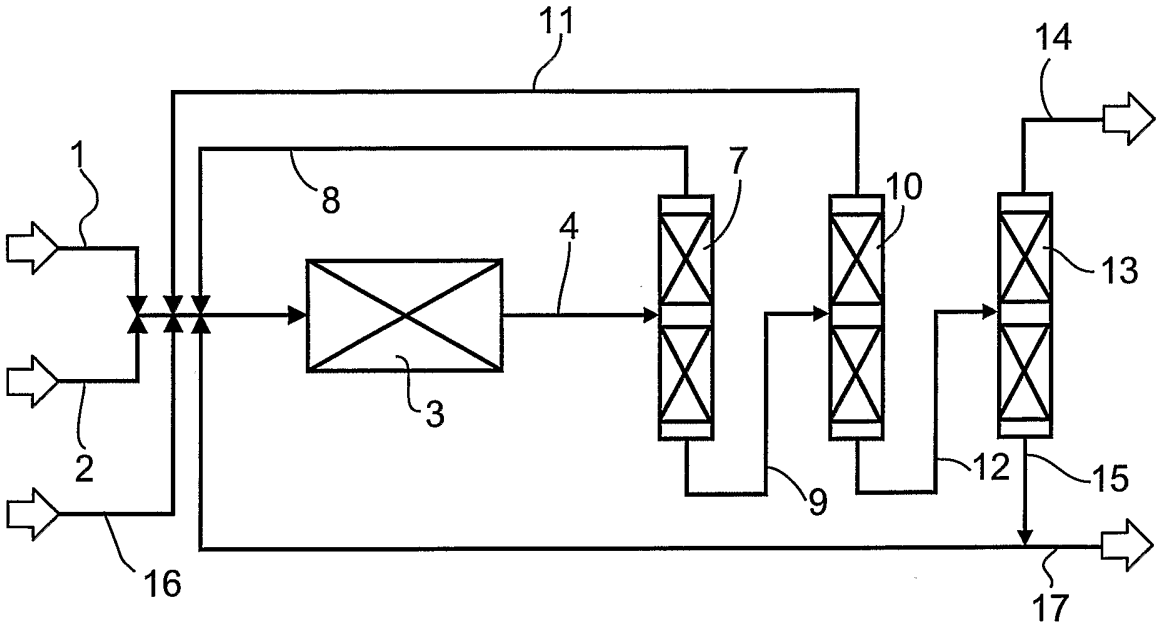


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/011234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C41/56 C07C43/30 C07C43/303 C08G2/08

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)
C07C C08G

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.
X	SU 259 859 A (ROMANOV LM GRUSNOV AG PUS) 22 December 1969 (1969-12-22) Anspruch 1; Beispiele 1-4; Tabelle	1-12
X	GB 603 872 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 24 June 1948 (1948-06-24) Anspruch 1,7,14; Beispiel 4; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 71-75; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 24-43	1-12
X	EP 1 070 755 A (SNAMPROGETTI S.P.A) 24 January 2001 (2001-01-24) cited in the application Seite 4, Zeilen 1-21 und 33-34; Beispiele 1-13	1-10

-/--

[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
24 March 2006	03/04/2006

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	Grammenoudi, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/011234

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/29365 A (BP AMOCO CORPORATION) 25 May 2000 (2000-05-25) Anspruch 1-10; Seite 20, Zeile 16-Seite 21, zeile 9	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2005/011234

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
SU 259859	A	--	--		
GB 603872	A	24-06-1948	NONE		
EP 1070755	A	24-01-2001	CA	2314043 A1	22-01-2001
			DE	60017510 D1	24-02-2005
			DE	60017510 T2	23-03-2006
			FR	2796650 A1	26-01-2001
			IT	MI991614 A1	22-01-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2005/011234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1070755 A		US 6534685 B1	18-03-2003
WO 0029365 A	25-05-2000	AU 6032499 A	05-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/011234

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C07C41/56 C07C43/30 C07C43/303 C08G2/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C08G

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.
X	SU 259 859 A (ROMANOV LM GRUSNOV AG PUS) 22. Dezember 1969 (1969-12-22) Anspruch 1; Beispiele 1-4; Tabelle	1-12
X	GB 603 872 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 24. Juni 1948 (1948-06-24) Anspruch 1,7,14; Beispiel 4; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 71-75; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 24-43	1-12
X	EP 1 070 755 A (SNAMPROGETTI S.P.A) 24. Januar 2001 (2001-01-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeilen 1-21 und 33-34; Beispiele 1-13	1-10

-/--

[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
24. März 2006	03/04/2006

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	Grammenoudi, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/011234

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/29365 A (BP AMOCO CORPORATION) 25. Mai 2000 (2000-05-25) Anspruch 1-10; Seite 20, Zeile 16-Seite 21, zeile 9 _____	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/011234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
SU 259859 A	--	--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
		--	
GB 603872 A	24-06-1948	KEINE	
EP 1070755 A	24-01-2001	CA 2314043 A1	22-01-2001
		DE 60017510 D1	24-02-2005
		DE 60017510 T2	23-03-2006
		FR 2796650 A1	26-01-2001
		IT MI991614 A1	22-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/011234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1070755 A		US 6534685 B1	18-03-2003
WO 0029365 A	25-05-2000	AU 6032499 A	05-06-2000