

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 201/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/36600 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. November 1996 (21.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01891 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Mai 1996 (07.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 17 821.1 18. Mai 1995 (18.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUCHS, Eberhard [DE/DE]; Bensheimer Ring 5c, D-67227 Frankenthal (DE). WITZEL, Tom [DE/DE]; Kriemhildstrasse 34, D-67069 Ludwigshafen (DE). FLICK, Klemens [DE/DE]; Am Bildstöckel 16, D-76863 Herxheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: TITANIUM DIOXIDE-CATALYSED CYCLISATION IN THE LIQUID PHASE OF 6-AMINO CAPROIC ACID NITRILE TO CAPROLACTAM (54) Bezeichnung: TITANDIOXIDKATALYSIERTE CYCLISIERUNG IN FLÜSSIGER PHASE VON 6-AMINOCAPRONSÄURENITRIL ZU CAPROLACTAM (57) Abstract Production of cyclic lactams by the reaction of amino carboxylic acid nitriles with water, performed in the liquid phase in the presence of heterogeneous catalysts based on titanium dioxide with a rutile content in the range from 0.1 to 95 wt.% and an anatase content in the range from 99.9 to 5 wt.% in relation to the total titanium dioxide content. (57) Zusammenfassung Herstellung cyclischer Lactame durch Umsetzung von Aminocarbonsäurenitrilen mit Wasser, wobei in flüssiger Phase in Gegenwart heterogener Katalysatoren auf der Basis von Titandioxid mit einem Rutil-Gehalt im Bereich von 0,1 bis 95 Gew.-% und einem Anatas-Gehalt im Bereich von 99,9 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt an Titandioxid, gearbeitet wird.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

TITANDIOXIDKATALYSIERTE CYCLISIERUNG IN FLÜSSIGER PHASE VON 6-AMINOCAPRONSAURENITRIL ZU CAPROLACTAM

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von cyclischen Lactamen durch Umsetzung von Aminocarbon-säurenitrilen mit Wasser in Gegenwart von Katalysatoren.

- 10 Aus der US-A 4 628 085 ist die Umsetzung von 6-Aminocapronsäure-nitril mit Wasser in der Gasphase an saurem Kieselgel bei 300°C bekannt. Als Produkt der quantitativ verlaufenden Umsetzung wird mit einer anfänglichen Selektivität von 95 % Caprolactam er-
halten, doch ist ein schneller Produktivitäts- und Selektivitäts-
15 rückgang festzustellen. Ein ähnliches Verfahren wird in der US-A 4 625 023 beschrieben, nach der ein hochverdünnter Gasstrom aus 6-Aminocapronsäurenitril, Adipinsäuredinitril, Ammoniak, Wasser und Trägergas über ein Kieselgel- und ein Kupfer/Chrom/Barium-Titanoxid Katalysatorbett geleitet wird. Bei 85 % Umsatz
20 wird Caprolactam mit einer Selektivität von 91 % erhalten. Auch hier ist eine schnelle Katalysatordesaktivierung zu beobachten.

- Gegenstand der US-A 2 301 964 ist die nicht katalysierte Um-
setzung von 6-Aminocapronsäurenitril zu Caprolactam in wäßriger
25 Lösung bei 285°C. Die Ausbeuten liegen unter 80 %.

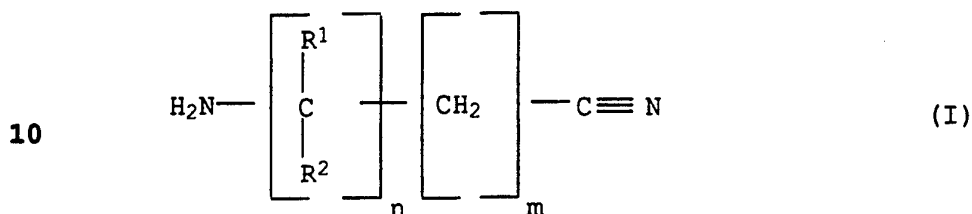
- Die FR-A 2 029 540 beschreibt ein Verfahren zur Cyclisierung von 6-Aminocapronsäurenitril zu Caprolactam mittels homogener Metall-katalysatoren aus der Zink- und Kupfergruppe in wäßriger Lösung,
30 wobei Caprolactam in Ausbeuten bis zu 83 % erhalten wird. Die vollständige Abtrennung des Katalysators vom Wertprodukt Capro-lactam bereitet jedoch Probleme, da dieses Komplexe mit den ver-wendeten Metallen bildet.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung cyclischer Lactame durch Umsetzung von Amino-carbonsäurenitrilen mit Wasser zur Verfügung zu stellen, das die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht mit sich bringt.
- 40 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Um-setzung in flüssiger Phase in Gegenwart heterogener Katalysatoren auf der Basis von Titandioxid mit einem Rutil-Gehalt im Bereich von 0,1 bis 95 Gew.-% und einem Anatas-Gehalt von 99,9 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt an Titandioxid,
45 durchgeführt wird.

2

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

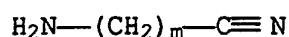
Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren werden Amino-
5 carbonsäurenitrile, vorzugsweise solche der allgemeinen Formel I



15 eingesetzt, wobei n und m jeweils die Werte 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 haben können und die Summe aus n + m mindestens 3, vorzugsweise mindestens 4 beträgt.

R¹ und R² können prinzipiell Substituenten jeglicher Art sein,
20 wobei lediglich sichergestellt sein sollte, daß die gewünschte Cyclisierungsreaktion durch die Substituenten nicht beeinflußt wird. Vorzugsweise sind R¹ und R² unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl- oder C₅-C₇-Cycloalkylgruppen oder C₆-C₁₂-Arylgruppen.

25 Besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen sind Aminocarbonsäurenitrile der allgemeinen Formel

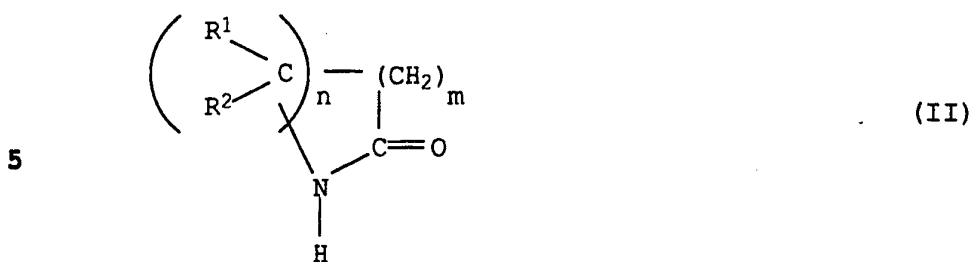


30 wobei m einen Wert von 3, 4, 5 oder 6, insbesondere 5 aufweist. Für m = 5 ergibt sich als Ausgangsverbindung 6-Aminocapronsäurenitril.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die vorstehend be-
35 schriebenen Aminocarbonsäurenitrile mit Wasser in flüssiger Phase unter Verwendung heterogener Katalysatoren zu cyclischen Lactamen umgesetzt. Bei Verwendung von Aminocarbonsäurenitrilen der Formel I erhält man die entsprechenden cyclischen Lactame der Formel II

40

45



- 10 wobei n, m, R¹ und R² die vorstehend genannte Bedeutung haben. Besonders bevorzugte Lactame sind solche, in denen n = 0 ist und m einen Wert von 4, 5 oder 6 hat, insbesondere 5 (im letzteren Fall erhält man Caprolactam).
- 15 Die Umsetzung wird in flüssiger Phase bei Temperaturen von im allgemeinen 140 bis 320°C, vorzugsweise 160 bis 280°C, durchgeführt; der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 250 bar, vorzugsweise von 5 bis 150 bar, wobei darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch unter den angewandten Bedingungen
- 20 zum überwiegenden Teil, d.h. ohne den in fester Phase vorliegenden Katalysator, flüssig ist. Die Verweilzeiten liegen im allgemeinen im Bereich von 1 bis 120, vorzugsweise 1 bis 90 und insbesondere 1 bis 60 min. In einigen Fällen haben sich Verweilzeiten von 1 bis 10 min als völlig ausreichend erwiesen.
- 25 Pro mol Aminocarbonsäurenitril werden im allgemeinen mindestens 0,01 mol, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 1 bis 5 mol Wasser eingesetzt.
- 30 Vorteilhaft wird das Aminocarbonsäurenitril in Form einer 1 bis 50 gew.-%igen, insbesondere 5 bis 50 gew.-%igen, besonders vorzugsweise 5 bis 30 gew.-%igen Lösung in Wasser (wobei dann das Lösungsmittel gleichzeitig Reaktionspartner ist) oder in Wasser/Lösungsmittel-Gemischen eingesetzt. Als Lösungsmittel seien bei-
- 35 spielhaft Alkanole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t-Butanol und Polyole wie Diethylenglykol und Tetraethylenglykol, Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol, Lactame wie Pyrrolidon oder Caprolactam oder alkylsubstituierte Lactame wie N-Methylpyrrolidon, N-Methylcapro-
- 40 lactam oder N-Ethylcaprolactam sowie Carbonsäureester, vorzugsweise von Carbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen genannt. Auch Ammoniak kann bei der Reaktion anwesend sein. Selbstverständlich können auch Mischungen organischer Lösungsmittel Anwendung finden. Mischungen aus Wasser und Alkanolen im Gewichtsverhältnis
- 45 Wasser/Alkanol von 1 bis 75 zu 25 bis 99, vorzugsweise 1 bis 50

zu 50 bis 99 haben sich in einigen Fällen als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt man in Gegenwart von Titan-
5 dioxid-Katalysatoren aus, die einen Rutil-Gehalt im Bereich von 0,1 bis 95, bevorzugt von 1 bis 90 Gew.-% und einen Anatas-Gehalt im Bereich von 99,9 bis 5, bevorzugt von 99 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt an Titandioxid, aufweisen.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Umsetzung in einem Festbett durch, wobei die Katalysatoren in Form von Strängen oder Tabletten eingesetzt werden, bevorzugt weisen dabei die Tabletten und Stränge einen Durchmesser zwischen 1 und 10 mm auf.
- 15 Zur Herstellung der Stränge und Tabletten, die man nach üblichen Methoden herstellen kann, verwendet man Titandioxid-Pulver, das bereits den gewünschten Gehalt an Anatas und Rutil aufweist oder das man durch Pyrolyse entweder ausgehend von einer reinen Anatas-Modifikation oder einer Mischform enthaltend Anatas- und Ru-
20 til-Phasen oder einer Mischung von reinen Anatas- und Rutil-Modifikationen erhält, indem man bei entsprechender Temperatur und Verweilzeit (beides ist dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus Catalysis Today 14, (1992) 225 - 242) solange pyrolysiert, bis das gewünschte Anatas-zu-Rutil-Verhältnis erreicht ist.
- 25 Entsprechende Pulver sind auf dem Markt erhältlich, beispielsweise die Titandioxid-Pulver P25® (20 bis 30 Gew.-% Rutil und 80 bis 70 Gew.-% Anatas) von Degussa sowie S150® und S140® (jeweils 100 Gew.-% Anatas) von Finti-Kemira.
- 30 Das Titandioxid kann als solches oder als Trägerkatalysator, wobei es auf einen mechanisch und chemisch stabilen Träger meist mit hoher Oberfläche aufgebracht werden kann, verwendet werden.
- 35 Das Titandioxid kann durch Fällung aus wäßrigen Lösungen hergestellt worden sein, z.B. nach dem Sulfatprozeß oder durch andere Verfahren wie die pyrogene Herstellung von feinen Titandioxid-Pulvern, die käuflich zu erhalten sind.
- 40 Gewünschtenfalls kann man das Rutil-/Anatas-haltige Titandioxid mit anderen Oxiden wie Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder Ceroxid abmischen. Zur Herstellung von Gemischen der verschiedenen Oxide stehen mehrere Methoden zur Wahl. Die Oxide oder deren Vorläufer-
45 sind, können z.B. durch eine gemeinsame Fällung aus Lösung hergestellt werden. Dabei wird im allgemeinen eine sehr gute Verteilung der beiden verwendeten Oxide erhalten. Die Oxid- oder

5

Vorläufergemische können auch durch eine Fällung des einen Oxids oder Vorläufers in Gegenwart des als Suspension von fein verteilten Teilchen vorliegenden zweiten Oxids oder Vorläufers ausgefällt werden. Eine weitere Methode besteht im mechanischen Mischen der Oxid- oder Vorläuferpulver, wobei dieses Gemisch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Strängen oder Tabletten Verwendung finden kann.

Zur Herstellung von Trägerkatalysatoren bieten sich verschiedene Methoden an. So kann man das Titandioxid in Form eines Sols durch einfaches Tränken auf den Träger aufbringen. Durch Trocknen und Calzinieren werden die flüchtigen Bestandteile des Sols üblicherweise aus dem Katalysator entfernt. Solche Sole sind für Titandioxid käuflich erhältlich.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbringen von Schichten des aktiven Titandioxids besteht in der Hydrolyse oder Pyrolyse von organischen oder anorganischen Verbindungen. So kann ein keramischer Träger mit Titandioxid durch Hydrolyse von Titan-Isopropylat oder anderen Ti-Alkoxiden in dünner Schicht belegt werden. Eine weitere geeignete Verbindung ist $TiCl_4$. Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten des Titandioxids selbst oder anderer stabiler Oxide wie Siliciumdioxid. Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftransports makroporös ausgestaltet sein. Wichtig ist, daß man bei der Pyrolyse des Titandioxids darauf achtet, daß sowohl Rutil- als auch Anatasphasen in den oben genannten Bereichen entstehen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man cyclische Lactame, insbesondere Caprolactam in hoher Ausbeute bei guten Selektivitäten und guter Konstanz der Katalysatoraktivität.

Beispiele

Beispiele 1 bis 7

In einen geheizten Rohrreaktor von 25 ml Inhalt (Durchmesser 6 mm; Länge 800 mm), der mit Titandioxid in Form von Tabletten oder Strängen gefüllt war, wurde bei 100 bar eine Lösung von 6-Aminocapronsäurenitril (ACN) in Wasser und Ethanol in den in der Tabelle angegebenen Gewichtsverhältnissen geleitet. Der den Reaktor verlassende Produktstrom wurde gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind ebenfalls der Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

Bsp.	Katalysator	Form	Sulfat-Gehalt [%]	Rutil [%]	Anatas [%]	BET [m ² /g]	A	U	S
1	P25	3 mm Strang	0,01	93	7	15	92	95	97
2	P25/DT51 ¹	3 mm Strang	0,5	18	82	41	90	98	93
3	P25/S150 ²	3 mm Strang	0,06	16	84	50	89	97	92
4	P25	1,5 mm Strang	n.b.	20	80	48	91	99	93
zum Vergleich									
5	VKR611® ³	1,5 mm Strang	n.b.	100	0	5	5	10	53
6	DT51	4 mm Strang	n.b.	0	100	36	78	90	85
7	S150	3 mm Strang	0,17	0	100	108	90	99	91

¹ Mischung aus 2/3 Gew.-Teilen P25®-Pulver, Rest DT51® (Rhône-Poulenc)

² Mischung aus 2/3 Gew.-Teilen P25®-Pulver, Rest S150® (Fintti-Kemira)

³ Rutil von Fa. Sachtleben, behandelt durch 2h Tempern bei 875°C

n.b.= nicht bestimmt

A= Ausbeute; S = Selektivität; U = Umsatz

BET= Oberfläche nach BET gemäß DIN 66 131

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cyclischer Lactame durch Umsetzung
5 von Aminocarbonsäurenitrilen mit Wasser in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in flüssiger Phase in Gegenwart heterogener Katalysatoren auf der Basis von Titandioxid mit einem Rutil-Gehalt im Bereich von 0,1 bis 95 Gew.-% und einem Anatas-Gehalt im Bereich von
10 99,9 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt an Titandioxid, durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis
15 320°C durchführt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminocarbonsäurenitrile der Formel
20
$$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{N}$$
wobei
m 3, 4, 5 oder 6 ist, einsetzt.
25
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aminocarbonsäurenitril 6-Aminocaprinsäurenitril einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 1 bis 50 gew.-%ige Lösung des Aminocarbonsäurenitrils in Wasser oder in Wasser/org. Lösungsmittel-Gemischen einsetzt.
30
35
40
45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 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 6 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 and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE,A,43 39 648 (BASF A.-G., GERMANY) 24 May 1995 see the whole document ---	1-5
A	US,A,4 628 085 (MARES FRANK ET AL) 9 December 1986 cited in the application see the whole document ---	1-5
A	US,A,2 301 964 (E. LOUIS MARTIN) 17 November 1942 cited in the application see the whole document ---	1-5
X	FR,A,2 029 540 (ASAHI KASEI KOGYO) 23 October 1970 cited in the application see claims 1,3,6 --- -/--	1-5

☒ 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
- "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

26 July 1996

Date of mailing of the international search report

-7.08.96

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

Kissler, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 96/01891

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 625 023 (MARES, FRANK ET AL) 25 November 1986 cited in the application see the whole document ---	1-5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 71, no. 19, 10 November 1969 Columbus, Ohio, US; abstract no. 90878, FUKADA, TOSHIO ET AL: ".omega.-Aminoalkanenitriles" XP002009482 see abstract & JP,A,44 015 766 (TEIJIN LTD.) -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/01891

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4339648	24-05-95	AU-B- 1065095	13-06-95
		AU-B- 8143594	13-06-95
		WO-A- 9514664	01-06-95
		WO-A- 9514665	01-06-95
		NO-A- 962021	15-05-96
US-A-4628085	09-12-86	NONE	
US-A-2301964	17-11-42	NONE	
FR-A-2029540	23-10-70	NONE	
US-A-4625023	25-11-86	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01891

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D201/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE,A,43 39 648 (BASF A.-G., GERMANY) 24.Mai 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-5
A	US,A,4 628 085 (MARES FRANK ET AL) 9.Dezember 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5
A	US,A,2 301 964 (E. LOUIS MARTIN) 17.November 1942 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5
X	FR,A,2 029 540 (ASAHI KASEI KOGYO) 23.Oktober 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3,6 ---	1-5
-/-		

☒ 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

26.Juli 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

-7.08.96

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

Kissler, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 625 023 (MARES, FRANK ET AL) 25.November 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 71, no. 19, 10.November 1969 Columbus, Ohio, US; abstract no. 90878, FUKADA, TOSHIO ET AL: ".omega.-Aminoalkanenitriles" XP002009482 siehe Zusammenfassung & JP,A,44 015 766 (TEIJIN LTD.) -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01891

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4339648	24-05-95	AU-B- 1065095	13-06-95
		AU-B- 8143594	13-06-95
		WO-A- 9514664	01-06-95
		WO-A- 9514665	01-06-95
		NO-A- 962021	15-05-96
US-A-4628085	09-12-86	KEINE	
US-A-2301964	17-11-42	KEINE	
FR-A-2029540	23-10-70	KEINE	
US-A-4625023	25-11-86	KEINE	