

(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
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018389 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 1/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009169

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. August 2003 (19.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 026.0 20. August 2002 (20.08.2002) 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): WIEBELHAUS, Dag
[DE/DE]; Am Weissen Haus 37, 67435 Neustadt (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (national): 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, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

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

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF LINEAR ALPHA-OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LINEAREN ALPHA-OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of C₄-C₃₀-α-olefins from C₄-C₃₀-olefins which have internal double bonds, comprising the following steps: a) reacting an internal C₄-C₃₀-olefin with a trialkylaluminium compound in the presence of a nickel-free isomerisation/transalkylation catalyst containing at least one isomerisation active metal component and at least one displacement active metal component, by releasing an olefin which is derived from the initially bound alkyl radical, and forming a trialkylaluminium compound wherein at least one alkyl radical is derived from a C₄-C₃₀-?-olefin, b) reacting the trialkylaluminium compound formed in step a), which releases the desired C₄-C₃₀-?-olefin.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von C₄-C₃₀-α-Olefinen aus C₄-C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, umfassend die folgenden Schritte: a) Umsetzung eines internen C₄-C₃₀-Olefins mit einer Trialkylaluminiumverbindung in Anwesenheit eines nickelfreien Isomerisierungs/Transalkylierungs-Katalysators enthaltend mindestens eine isomerisierungsaktive Metallkomponente und mindestens eine verdrängungsaktive Metallkomponente, unter Freisetzung eines Olefins, das von dem ursprünglich gebundenen Alkylrest abgeleitet ist, und Ausbildung einer Trialkylaluminiumverbindung, in der wenigstens ein Alkylrest von einem C₄-C₃₀-α-Olefin abgeleitet ist, b) Umsetzen der in Schritt a) gebildeten Trialkylaluminiumverbindung unter Freisetzen des gewünschten C₄-C₃₀-α-Olefins.



WO 2004/018389 A1

Verfahren zur Herstellung von linearen alpha-Olefinen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen durch isomerisierende Transalkylierung von C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständiger Doppelbindung und anschließender Freisetzung des gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefins, wobei im ersten Schritt ein Katalysator eingesetzt wird, der eine Kombination von mindestens zwei Metallen enthält. Diese Metalle sind so ausgewählt, daß ein Metall vorwiegend die Transalkylierung katalysiert, das andere Metall vorwiegend die Isomerisierung.

15 Olefine stellen aufgrund ihrer Kohlenstoff-Doppelbindung, über die die Einführung einer Vielzahl funktioneller Gruppen möglich ist, die wichtigste Klasse von Grundchemikalien für die chemische Industrie dar. Für Olefine, die, wie dem Fachmann bekannt ist, in verschiedene Klassen unterteilt werden, beispielsweise in kurz- und langkettige, lineare und verzweigte Olefine oder Olefine mit innenständigen und terminalen Doppelbindungen (20 α -Olefine), existieren verschiedene Herstellungsverfahren. Ein häufig verwendetes Verfahren zur Darstellung von Olefinen stellt dabei das Cracken von gesättigten Kohlenwasserstoffen dar. Dieses eignet sich jedoch vor allem zur Herstellung kurzkettiger Olefine im Kohlenstoffzahlenbereich bis maximal 4.

25 Lineare höhere α -Olefine mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen stellen eine Klasse von Olefinen dar, die nach entsprechender Weiterverarbeitung zur Herstellung von Waschmitteln, Weichmachern und Schmierölen eingesetzt werden und für die somit ein breites Anwendungsgebiet existiert. Für diese Klasse von Olefinen existiert nur eine begrenzte Anzahl von Herstellungsverfahren. Dabei sind die Dehydratisierung natürlicher Alkohole und das Cracken höherer Paraffine (Wachsspaltung) unbedeutend. Die Mehrzahl linearer α -Olefine wird durch Übergangsmetall-katalysierte Oligomerisierung von Ethylen nach dem Ziegler-Verfahren oder nach dem sogenannten SHOP-Prozess der Shell hergestellt, wodurch sich hochlineare Olefinfraktionen mit einem α -Olefingehalt von > 95% erhalten lassen. Als Katalysatoren dienen beim Ziegler-Verfahren Aluminiumalkyle, beim SHOP-Prozess finden Phosphin-modifizierte Nickel-Komplexe als aktive Spezies bei der (35 Oligomerisierungsreaktion Anwendung.

Der Bedarf an Olefinen mit terminalen Doppelbindungen (α -Olefine) ist wesentlich größer als der für Olefine mit innenständigen Doppelbindungen (interne Olefine). So werden 1-Hexen und 1-Octen insbesondere als Comonomere für Polyethylen benötigt, während 1-Decen zur Herstellung von synthetischen Schmierstoffen eingesetzt wird. Da interne Olefine jedoch thermodynamisch stabiler sind als α -Olefine, werden in zahlreichen Verfahren zur Herstellung langkettiger Olefine wie der Dehydratisierung von Alkoholen oder Alkoholmischungen, der Dehydrierung von linearen Paraffinen, der Olefin-Metathese oder der Disproportionierung von Olefinen die internen Olefine gebildet, die anschließend in die gewünschten α -Olefine überführt werden müssen.

EP-A 0 525 760 und EP-A 0 505 834 betreffen ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumalkylen und linearen α -Olefinen aus Olefinen mit innenständiger Doppelbindung. Dabei wird ein internes Olefin mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen an einem homogenen Katalysator, insbesondere an Nickel, isomerisiert und dieses Olefin mit einer Trialkylaluminiumverbindung umgesetzt. Dabei verdrängt das zugeführte Olefin zumindest teilweise das ursprünglich an das Aluminium gebundene Olefin. Die gebildete Aluminiumtrialkylverbindung, in der mindestens ein Rest aus einem C_4 - bis C_{30} - α -Olefin gebildet wird, wird anschließend in eine Freisetzungsstufe überführt, die in Anwesenheit eines Verdrängungskatalysators durchgeführt wird. Hier wird das gewünschte C_4 - bis C_{30} - α -Olefin freigesetzt. Um eine Rückisomerisierung dieses Olefins zu einem internen Olefin zu vermeiden, muß der Verdrängungskatalysator, der im allgemeinen dem Katalysator der vorausgegangenen isomerisierenden Transalkylierung entspricht, durch Zugabe eines Inhibitors, insbesondere Blei, deaktiviert werden. Der desaktivierte Verdrängungskatalysator muß am Ende der Reaktion abgetrennt werden.

Zur Vermeidung einer Rückisomerisierung der gewünschten α -Olefine zu internen Olefinen ist es notwendig, die Freisetzung des gewünschten α -Olefins aus der Trialkylaluminiumverbindung mit deaktivierten Katalysatoren oder ganz in Abwesenheit von Katalysatoren durchzuführen. Die thermische Freisetzung von Olefinen aus Trialkylaluminiumverbindungen ist bekannt.

In den bisher bekannten Verfahren des Standes der Technik wird bei der Transalkylierung immer ein Nickelkatalysator eingesetzt. Bei der Verwendung von Nickel ergibt sich jedoch der Nachteil, daß die Standzeit nicht sehr hoch ist, die Katalysatorleistung also im Verlauf der Durchführung des Verfahrens deutlich sinkt. Weiterhin weist Nickel eine hohe

Isomerisierungsaktivität auf, wodurch in Verfahren, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 505 760 und der EP-A 525 834 beschrieben werden, - die in der letzten Stufe eine Verdrängungsreaktion umfassen, bei der keine Isomerisierung des freigesetzten Olefins mehr eintreten soll - das Ni unbedingt abgetrennt oder zumindest rechtzeitig deaktiviert werden muß, bevor die ungewünschte Isomerisierung in nennenswertem Maße eintreten kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Katalysators, der bei der isomerisierenden Transalkylierung aktiv ist und die Nachteile reiner Nickelkatalysatoren, die oben genannt wurden, vermeidet. Insbesondere sollen hohe Standzeiten erreicht werden. Weiterhin soll ein Desaktivieren des Katalysators vor der Verdrängungsreaktion überflüssig sein. Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung eines entsprechenden Verfahrens zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen aus C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, bei dem zunächst eine Isomerisierung der C₄- bis C₃₀-Olefine mit innenständigen Doppelbindungen an einem Katalysator erfolgt und die erhaltenen isomerisierten C₄- bis C₃₀- α -Olefine die in den Alkylresten enthaltenden Olefine aus einer im Reaktionsgemisch vorliegenden Trialkylaluminiumverbindung verdrängen, unter Bildung von Trialkylaluminiumverbindungen, in denen mindestens eine der an das Aluminium gebundenen Alkylgruppen eine von dem gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe ist, und anschließender Freisetzung des gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefins, gegebenenfalls unter Einsatz eines Katalysators, der die genannten Vorteile aufweist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von C₄-C₃₀- α -Olefinen aus C₄-C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Umsetzung eines internen C₄-C₃₀-Olefins mit einer Trialkylaluminiumverbindung in Anwesenheit eines Isomerisierungs/Transalkylierungs-Katalysators enthaltend mindestens eine isomerisierungsaktive Metallkomponente und mindestens eine verdrängungsaktive Metallkomponente, unter Freisetzung eines Olefins, das von dem ursprünglich gebundenen Alkylrest abgeleitet ist, und Ausbildung einer Trialkylaluminiumverbindung, in der wenigstens ein Alkylrest von dem eingesetzten C₄-C₃₀- α -Olefin abgeleitet ist,
- b) Umsetzen der in Schritt a) gebildeten Trialkylaluminiumverbindung mit einem geeigneten Olefin unter Freisetzen des gewünschten C₄-C₃₀- α -Olefins.

Der Schritt b) kann in Anwesenheit eines Katalysators, der gegebenenfalls deaktiviert werden muß, oder auch thermisch, in Abwesenheit eines Katalysators, erfolgen.

5 Diese Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Trialkylaluminiumverbindung, in der mindestens ein Alkylrest von einem C₄-C₃₀- α -Olefin abgeleitet ist, durch Umsetzung eines internen C₄-C₃₀-Olefins mit einer
10 Trialkylaluminiumverbindung in Anwesenheit eines Isomerisierungs/Transalkylierungs-Katalysators enthaltend mindestens eine isomerisierungsaktive Metallkomponente und mindestens eine verdrängungsaktive Metallkomponente, unter Freisetzung eines Olefins, das von dem ursprünglich gebundenen Alkylrest abgeleitet ist.

Unter α -Olefinen sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung Olefine mit einer terminalen Doppelbindung (endständigen Doppelbindung) zu verstehen.

15

Unter "erster Trialkylaluminiumverbindung (A)" ist die in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Trialkylaluminiumverbindung zu verstehen, während unter "zweiter Trialkylaluminiumverbindung (B)" die in Schritt a) erhaltene Trialkylaluminiumverbindung zu verstehen ist, in der mindestens eine der an das Aluminium gebundenen Alkylgruppen eine von dem gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe ist.

20

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens im folgenden als "isomerisierende Transalkylierung", Schritt b) als Verdrängung
25 bezeichnet.

25

Unter "isomerisierende Transalkylierung" wird im Sinne der vorliegenden Anmeldung die Umsetzung eines Olefins mit einer innenständigen Doppelbindung mit einer Trialkylaluminiumverbindung (A) unter isomerisierenden Bedingungen, das heißt in
30 Anwesenheit eines Isomerisierungs/Transalkylierungs-Katalysators, verstanden. Es erscheint, daß das Olefin mit innenständiger Doppelbindung sich unter Doppelbindungsisomerisierung zu einem Gemisch aus Olefinen mit innenständiger Doppelbindung und α -Olefinen (also Olefinen mit terminaler Doppelbindung) umlagert, wobei ausschließlich die α -Olefine unter Ausbildung einer Trialkylaluminiumverbindung
35 (B) reagieren. Es ist auch möglich, daß sich zuerst das interne Olefin an das Aluminium anlagert und danach eine Isomerisierung zum linear gebundenen Alkylrest eintritt. In

jedem Fall wird ein Olefin freigesetzt, das dem Alkylrest entspricht, der zuvor an das Aluminium gebunden war.

Die bei der Umsetzung in Schritt a) eingesetzten C₄- bis C₃₀-Olefine mit innenständigen
5 Doppelbindungen können in reiner Form oder im Gemisch mit C₄- bis C₃₀- α -Olefinen
und/oder mit Paraffinen vorliegen. Werden die C₄- bis C₃₀-Olefine mit innenständigen
Doppelbindungen im Gemisch mit C₄- bis C₃₀- α -Olefinen oder mit Paraffinen eingesetzt,
so enthält das Gemisch bevorzugt bis zu 5 Gew.-% C₄- bis C₃₀- α -Olefine und/oder weniger
als 50 Gew.-% Paraffine.

10

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren sind in einer Ausführungsform
Trialkylaluminiumverbindungen zugänglich, in denen mindestens einer der Alkylreste von
einem C₄-C₃₀- α -Olefin, vorzugsweise einem C₄-C₁₄- α -Olefin, insbesondere einem C₆-C₁₀-
 α -Olefin abgeleitet ist.

15

Weiterhin sind, in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, C₄- bis C₃₀- α -
Olefine, bevorzugt C₄- bis C₁₄- α -Olefine, besonders bevorzugt C₆- bis C₁₀- α -Olefine
zugänglich, die insbesondere linear sind. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind unter
den genannten α -Olefinen sowohl Olefine mit einer bestimmten definierten Zahl von
20 Kohlenstoffatomen zu verstehen als auch Mischungen aus Olefinen mit verschiedenen
Kohlenstoffzahlen. Ganz besonders bevorzugt werden mit Hilfe des erfindungsgemäßen
Verfahrens lineare α -Olefine, beispielsweise 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen hergestellt.

Geeignete Olefine mit innenständiger Doppelbindung sind die den gewünschten
25 α -Olefinen an Kohlenstoffzahl entsprechenden Olefine. Besonders geeignet sind cis- und
trans-2-Buten, cis- und trans-2-Hexen, cis und trans-3-Hexen, Mischungen von Hexenen
mit innenständiger Doppelbindung, 2-, 3- und 4-Octen sowie Mischungen von Octenen mit
innenständiger Doppelbindung sowie 2-, 3-, 4- und 5-Decen und Mischungen von Decenen
mit innenständiger Doppelbindung.

30

Verfahren zur Herstellung von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung sind dem
Fachmann bekannt. Geeignete Verfahren sind beispielsweise die Dehydratisierung von
Alkoholen oder Alkoholmischungen, die Dehydrierung von Paraffinen sowie die
Metathese oder Disproportionierung von Olefinen.

35

Die Olefine mit innenständigen Doppelbindungen sind vorzugsweise durch die Dehydrierung von linearen Paraffinen oder durch Olefin-Metathese erhältlich. Verfahren zur Herstellung der Olefine mit innenständigen Doppelbindungen durch Olefin-Metathese sind zum Beispiel in den nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen (amtliches Aktenzeichen: DE 101 36 048.7) und (amtliches Aktenzeichen: DE 101 03 309.5), die
5 integrale Bestandteile der vorliegenden Anmeldung sind, erhältlich.

Besonders bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Olefine mit innenständiger Doppelbindung sind Verfahren ausgehend von C₄-Fraktionen, die beim Steam- oder FCC-Cracken oder bei der Dehydrierung von Butan anfallen. Dabei wird als C₄-Fraktion vorzugsweise Raffinat II eingesetzt, wobei der C₄-Strom durch entsprechende Behandlung an Adsorber-Schutzbetten, bevorzugt hochoberflächigen Aluminiumoxiden und/oder Molsieben, von störenden Verunreinigungen, insbesondere Oxigenaten, befreit wird. Raffinat II wird aus der C₄-Fraktion gewonnen, in dem zunächst Butadien extrahiert und/oder einer Selektivhydrierung unterworfen wird. Nach Abtrennung von Isobuten wird
10 dann Raffinat II erhalten. Das erhaltene Raffinat II wird dann direkt oder nach weiteren Veredelungsstufen bevorzugt durch Metathese zu den gewünschten Olefinen mit innenständiger Doppelbindung umgesetzt.

20 **Herstellung der Trialkylaluminiumverbindung (A)**

Bei der isomerisierenden Transalkylierung bevorzugt eingesetzte erste Trialkylaluminiumverbindungen (A) sind solche, die weniger Kohlenstoffatome aufweisen als die eingesetzten Olefine mit innenständigen Doppelbindungen (falls ein Olefingemisch mit innenständigen Doppelbindungen eingesetzt wird, weisen die Trialkylaluminiumverbindungen bevorzugt weniger Kohlenstoffatome auf als der mittleren Kohlenstoffzahl des Olefingemisches mit innenständigen Doppelbindungen entspricht). Das aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) freigesetzte Olefin weist bevorzugt einen niedrigeren Siedepunkt auf als das gewünschte α -Olefin bzw. das als Ausgangsprodukt eingesetzte
25 Olefin mit innenständiger Doppelbindung. Dies erleichtert das Entfernen des aus Trialkylaluminiumverbindung (A) freigesetzten Olefins, das in einer Ausführungsform kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Das Entfernen führt zu einer Beschleunigung der Reaktion durch Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts. Geeignete Trialkylaluminiumverbindungen (A) weisen Alkylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen auf, wie Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Trineohexylaluminium.
30
35

Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen eingesetzt, deren Alkylketten geradkettig sind, besonders bevorzugt solche, deren Alkylgruppen nach Freisetzung nicht isomerisieren, wie Tri-n-propylaluminium.

5 In einer Ausführungsform weisen die Trialkylaluminiumverbindungen (A) einen geringen Hydridgehalt, von im allgemeinen weniger als 1,0 Gew.%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% auf, da der Isomerisierungskatalysator in Anwesenheit von Aluminiumhydriden schnell desaktiviert werden kann.

10 Katalysatoren, die bei der Transalkylierungsreaktion eingesetzt werden können (nachfolgend als Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysator bezeichnet), können sowohl homogen als auch heterogen vorliegen. Die Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysatoren enthalten mindestens ein verdrängungsaktives Metall oder eine Verbindung davon und mindestens ein isomerisierungsaktives Metall oder eine Verbindung davon.

15

Isomerisierungsaktive Metalle sind solche aus den Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems der Elemente. Bevorzugte Metalle sind ausgewählt aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, Cr, Fe, Co, Ru, Rh und Ir. Insbesondere sind die Metalle ausgewählt aus Cr, Fe, Ti und Zr oder einer Verbindung davon.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysator nickelfrei. Die mit nickelfreien Katalysatoren erhaltenen Ausbeuten und Umsätze liegen im Bereich der mit nickelhaltigen Katalysatoren erreichten. Jedoch werden durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren höhere
25 Standzeiten erreicht. Auch ist generell keine Desaktivierung des Katalysators in der Stufe b) notwendig.

Verdrängungsaktive Metalle sind solche aus den Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems der Elemente. Bevorzugte Metalle sind ausgewählt aus der
30 Gruppe La, Ti, Zr, Hf, Ta, Cr, Mo, Fe, Co, Rh, Ir und Ce. Insbesondere werden Co und/oder Rh oder eine Verbindung davon eingesetzt.

Die oben genannten Metalle bzw. Verbindungen davon können beliebig miteinander kombiniert werden. Bevorzugte Kombinationen umfassen Co/Cr, Rh/Cr, Co/Ti und Co/Zr bzw. Verbindungen davon.

35

Wird eine Verbindung der vorstehend genannten Metalle eingesetzt, eignen sich beispielsweise Chloride, Bromide, Iodide, Carboxylate, beispielsweise Acetate, 2-Ethylhexanoate oder Naphthenate, Acetonate, beispielsweise Acetylacetonat, Alkoxylate, Carbonyle, Olefinkomplexe, Komplexe enthaltend Amine, Phosphine, 5 beispielsweise Triphenylphosphin oder Trimethylphosphin, und Phosphite, beispielsweise Triphenylphosphit oder Trimethylphosphit. Weitere geeignete Verbindungen sind dem Fachmann bekannt. Da die eingesetzten Metallverbindungen vor der katalytischen Reaktion zu den elementaren Metallen reduziert werden, ist die Wahl des eingesetzten Salzes für die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell wenig kritisch. 10 Es ist allerdings darauf zu achten, dass die eingesetzte Metallverbindung eine leichte Reduktion zum elementaren Metall, der eigentlichen reaktiven Spezies, gestattet.

Die als Katalysator eingesetzten Metallverbindungen können als solche oder auf einem geeigneten Träger fixiert eingesetzt werden. Geeignete Träger sind dem Fachmann bekannt 15 und umschließen anorganische und organische Träger. Beispiele für anorganische Träger umfassen SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischungen, Aluminiumphosphate und Aktivkohlen sowie Mischungen der genannten Substanzen. Beispiele für organische Träger umfassen organische Polymere, vorzugsweise Polystyrol, das gegebenenfalls modifiziert sein kann (Merrifield-Resin, Wang-Resin, Aminomethyl-substituiertes Polystyrol), Tentagel und 20 Polyamidharze.

Wie bereits erwähnt, können in dem erfindungsgemäßen Verfahren homogene und heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Bei der homogenen Fahrweise wird die Katalysatorverbindung generell als solche zugegeben. Werden heterogene Katalysatoren 25 eingesetzt, sind diese vorzugsweise auf einem inerten Träger fixiert, insbesondere derart, daß ein Auswaschen der aktiven Metallkomponente während der Reaktion vermieden wird. Dies kann zum Beispiel durch den Einsatz der vorstehend genannten fixierten Katalysatoren erreicht werden.

30 Das Verhältnis der eingesetzten Olefine mit innenständigen Doppelbindungen zur Trialkylaluminiumverbindung (A) beträgt im allgemeinen von 1 bis 40:1, bevorzugt von 2 bis 15:1, besonders bevorzugt von 6 bis 10:1.

Der Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysator wird im allgemeinen in einer Menge von 35 jeweils 0,01 bis 5 mol% bezogen auf die eingesetzte Trialkylaluminiumverbindung (A), bevorzugt 0,02 bis 1,0 mol%, eingesetzt.

Bevorzugt wird der Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysator zunächst mit den eingesetzten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen gemischt, und diese Mischung wird anschließend zu der eingesetzten Trialkylaluminiumverbindung (A) gegeben. Es ist
5 jedoch auch möglich, den Katalysator zu einer Mischung aus Trialkylaluminium-Verbindung (A) und Olefin mit innenständiger Doppelbindung zu geben.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) freigesetzte Olefin gasförmig aus dem
10 Reaktionsgemisch entfernt, wodurch die Transalkylierung mit dem durch Isomerisierung gebildeten α -Olefin, das eine der ursprünglichen Alkylgruppen der Trialkylaluminiumverbindung (A) verdrängt, durch Verschiebung des Gleichgewichts beschleunigt wird. Die in Form eines Olefins aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) verdrängte Alkylgruppe kann in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens als Olefin
15 zur Freisetzung des gewünschten α -Olefins wieder eingesetzt werden. Nicht umgesetzte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen können aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden, zum Beispiel durch Destillation oder Strippen im Vakuum, und wieder in der isomerisierenden Transalkylierung (Schritt a)) eingesetzt werden.

20 Die Herstellung der Trialkylaluminiumverbindung (A) wird im allgemeinen bei Temperaturen von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20 bar, bevorzugt 0,5 bis 8 bar und die Reaktionsdauer ist im allgemeinen 0,1 bis 2 Stunden.

25 Die Herstellung der Trialkylaluminiumverbindung (A) kann diskontinuierlich, semi-kontinuierlich oder kontinuierlich vorgenommen werden.

Die Herstellung von (A) kann in Anwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden, was jedoch nicht erforderlich ist. Geeignete Lösungsmittel sind inerte aliphatische und
30 aromatische Kohlenwasserstoffe, die einen für die Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur) geeigneten Siedepunkt aufweisen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Isoheptan, Heptan, Octan, Isooctan, Dodecan und Isododecan.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysatoren
35 ermöglicht, durch die höhere Standzeit gegenüber den bisher eingesetzten Katalysatoren

beispielsweise die Abstände zwischen dem notwendigen Abschalten der Reaktoren zu verlängern bzw. erfordert geringe Mengen an aktiver Substanz.

Freisetzung des gewünschten α -Olefins

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt nach dem Schritt a) ein Schritt b), die Freisetzung (Verdrängung) des gewünschten C_4 - bis C_{30} - α -Olefins aus der gebildeten zweiten Trialkylaluminiumverbindung (B). Die Freisetzung erfolgt erfindungsgemäß thermisch, in Abwesenheit eines Katalysators, oder in Anwesenheit eines verdrängungsaktiven Katalysators, generell des gegebenenfalls desaktivierten Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysators aus Schritt a). Dazu wird die Trialuminiumalkylverbindung (B) mit einem Olefin in einem molaren Verhältnis von im allgemeinen 1:1 bis 1:20, bevorzugt 1:2 bis 1:10 umgesetzt. Geeignete Olefine sind α -Olefine mit im allgemeinen 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon. Bevorzugt wird das α -Olefin eingesetzt, das in Schritt a) aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) freigesetzt wurde. Damit wird in Schritt b) die in Schritt a) eingesetzte Trialkylaluminiumverbindung (A) zurückgebildet und kann wiederum in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

20 Die thermische Verdrängung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 150 bis 400°C, bevorzugt 200 bis 360°C, besonders bevorzugt 260 bis 340°C durchgeführt. Der Druck beträgt im allgemeinen von 4 bis 150 bar, bevorzugt 20 bis 120 bar, besonders bevorzugt 70 bis 100 bar. Der Freisetzungsschritt wird bei Verweilzeiten von im allgemeinen 0,01 bis 5 s, bevorzugt 0,1 bis 2 s, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 s.

25

Im Anschluß an die Freisetzung erfolgt die sofortige Kühlung der Reaktionsmischung auf Temperaturen, die im allgemeinen 20 bis 200°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter der Reaktionstemperatur liegen.

30 Die Umsetzung b) kann thermisch, in Abwesenheit von Katalysatoren, erfolgen, wobei der Isomerisierungs/Transalkylierungs-Katalysator zuvor abgetrennt wird. Es ist auch möglich, die Freisetzung der gewünschten C_4 - bis C_{30} - α -Olefine aus den Trialkylaluminiumverbindungen (B) mit Hilfe eines Verdrängungskatalysators durchzuführen.

35

Als Katalysator kann dabei der als Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysator eingesetzte Katalysator weiterverwendet werden. Dieser kann, falls notwendig, zur Durchführung der Freisetzungsstufe deaktiviert werden, um eine Rückisomerisierung der gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefine zu den entsprechenden Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen zu vermeiden. Es ist grundsätzlich auch möglich, einen von dem Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysator verschiedenen Verdrängungskatalysator einzusetzen. Geeignete Katalysatoren, die eine geringe Isomerisierungsaktivität aufweisen, sind solche auf Basis von Co, Cr, Mo, Fe, Rh und/oder Ir oder Verbindungen davon. Bei Einsatz von heterogenen Katalysatoren wird eine geringe Isomerisierung generell durch eine kurze Kontaktzeit erreicht. Wird die Freisetzungsstufe in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt, erfolgt die Freisetzung im allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 80 °C. Für die katalytische Freisetzungsstufe geeignete Olefine entsprechen den für die thermische Freisetzung geeigneten Olefinen und sind bereits vorstehend genannt.

Die in der Freisetzungsstufe eingesetzten Olefine werden im allgemeinen im stöchiometrischen Überschuß im Verhältnis zu den als gewünschte C₄- bis C₃₀- α -Olefine freizusetzenden Alkylgruppen in der Trialkylaluminiumverbindung (B) eingesetzt. Bevorzugt wird ein mindestens 200 mol-%-iger Überschuß eingesetzt, besonders bevorzugt ein mindestens 500 mol-%-iger Überschuß. Dadurch wird das Gleichgewicht der Freisetzungsstufe auf die Seite der Substitution mit den in der Freisetzungsstufe eingesetzten Olefinen verschoben, wobei die gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefine freigesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten nickelfreien Katalysatoren ist die Isomerisierungsaktivität geringer als bei reinen Nickelkatalysatoren. Deshalb ist häufig eine Desaktivierung oder ein Abtrennen des Katalysators vor der Freisetzung in Schritt b) nicht notwendig.

Aus der erhaltenen Reaktionsmischung wird anschließend das gewünschte C₄- bis C₃₀- α -Olefin nach dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert. Die in Schritt b) erhaltene Trialkylaluminiumverbindung, bevorzugt die Trialkylaluminiumverbindung (A), die bei Einsatz der in Schritt a) freigesetzten Olefine in Schritt b) erhalten werden, können in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zurückgeführt werden.

Die Verdrängung b) kann kontinuierlich, semi-kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist neben der Herstellung von C₄-C₃₀- α -Olefinen somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Trialkylaluminiumverbindungen (B), enthaltend mindestens eine von einem C₄- bis C₃₀- α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe, durch Umsetzung eines C₄-C₃₀-Olefins mit innenständiger Doppelbindung oder einer Mischung von C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen mit einer Trialkylaluminiumverbindung (A) in Gegenwart eines Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysators. Dabei werden aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) die entsprechenden Alkylreste verdrängt, die als den Alkylgruppen entsprechende Olefine freigesetzt werden. Das zugegebene Olefin lagert sich an das Aluminium unter Ausbildung entsprechender Trialkylaluminiumverbindungen (B) an. Ausgehend von den Trialkylaluminiumverbindungen (B) können durch Verdrängung die gewünschten α -Olefine erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysators, der mindestens ein verdrängungsaktives Metall oder eine Verbindung davon und mindestens ein isomerisierungsaktives Metall oder eine Verbindung davon enthält, bei der isomerisierenden Transalkylierung von Olefinen und der Herstellung von α -Olefinen aus internen Olefinen umfassend eine derartige Transalkylierung. Die genannten Olefine sind vorzugsweise C₄-C₃₀-Olefine, mehr bevorzugt C₄-C₁₄-Olefine, insbesondere C₆-C₁₀-Olefine. Bevorzugte Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysatoren sind vorstehend genannt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Beispiel 1

Es wurde eine isomerisierende Transalkylierung von 3-Hexen mit Tripropylaluminium durchgeführt.

Tripropylaluminium wird mit 10 Äquivalenten 3-Hexen gemischt und zum Rückfluß erhitzt (Normaldruck, ca. 70°C). Dann wird der homogene Katalysator in Form des

Acetylacetonats des jeweiligen Metalls in Toluol zügig zugetropft. Nach 2 Stunden wird eine Probe genommen und in wässriger HCl hydrolysiert. Die Ausbeute der Reaktion wird gaschromatographisch bestimmt.

5

Versuch	Metall	Konzentration (ppm)	Al(hexyl) ₃ aus Al(propyl) ₃ (%)
A (Vergleich)	Cobalt	500	6,1
B (Vergleich)	Chrom	500	0,0
C	Co + Cr	500 + 500	35,1

Beispiel 2

- 10 Es wurde eine isomerisierende Transalkylierung von 3-Hexen mit Tripropylaluminium unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Versuch	Metall	Konzentration (ppm)	Ausbeute Al(hexyl) ₃ aus Al(propyl) ₃ (%)
A (Vergleich)	Co	100	3,9
B (Vergleich)	Fe	1000	0
C	Co + Fe	100 + 100	5,3
B	Co + Rh	100 + 100	9,4

15

Beispiel 3

Versuch	Metall	Konzentration (ppm)	Ausbeute Al(hexyl) ₃ aus Al(propyl) ₃ (%)
A (Vergleich)	Rh	1000	0
B	Co + Rh	100 + 100	9,4

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von C_4 - C_{30} - α -Olefinen aus C_4 - C_{30} -Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, umfassend die folgenden Schritte:
- 10 a) Umsetzung eines internen C_4 - C_{30} -Olefins mit einer Trialkylaluminiumverbindung in Anwesenheit eines Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysators enthaltend mindestens eine isomerisierungsaktive Metallkomponente und mindestens eine verdrängungsaktive Metallkomponente, unter Freisetzung eines Olefins, das von dem ursprünglich gebundenen Alkylrest abgeleitet ist, und Ausbildung einer Trialkylaluminiumverbindung, in der wenigstens ein Alkylrest von einem
- 15 C_4 - C_{30} - α -Olefin abgeleitet ist,
- b) Umsetzen der in Schritt a) gebildeten Trialkylaluminiumverbindung mit einem geeigneten Olefin unter Freisetzen des gewünschten C_4 - C_{30} - α -Olefins.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das α -Olefin ein C_4 - C_{30} - α -Olefin, vorzugsweise ein C_4 - C_{14} - α -Olefin, insbesondere ein C_6 - C_{10} - α -Olefin ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Olefin ausgewählt
- 25 ist aus der Gruppe 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt a) eingesetzte Katalysator als isomerisierungsaktive Komponente mindestens ein Metall oder eine Verbindung davon ausgewählt aus den Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, und VIII des Periodensystems der Elemente,
- 30 vorzugsweise aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, Cr, Fe, Co, Ru, Rh und Ir, und als verdrängungsaktive Komponente mindestens ein Metall oder eine Verbindung davon ausgewählt aus den Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise aus der Gruppe La, Ti, Zr, Hf, Ta, Cr,
- 35 Mo, Fe, Co, Rh, Ir und Ce enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das isomerisierungsaktive Metall ausgewählt ist aus der Gruppe Cr, Fe, Ti und Zr und das verdrängungsaktive Metall aus der Gruppe Co und Rh.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Kombination von Metallen aus der Gruppe Co/Cr, Rh/Cr, Co/Ti und Co/Zr oder Verbindungen davon enthält.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt a) eingesetzte Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe Chloride, Bromide, Iodide, Carboxylate, Acetate, Alkoxylate, Carbonyle, Olefinkomplexe, Aminokomplexe, Phosphin- und Phosphitkomplexe des jeweiligen Metalls.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt a) eingesetzte Katalysator entweder in heterogener Form auf einem organischen oder anorganischen Träger fixiert oder in homogener Form eingesetzt wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Trialkylaluminiumverbindung (A) Alkylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen aufweist, vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium und Trineohexylaluminium
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) in Anwesenheit eines Katalysators, der gegebenenfalls deaktiviert wurde, oder thermisch, in Abwesenheit eines Katalysators, erfolgt.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Trialkylaluminiumverbindung (A) bei Temperaturen von -20°C bis 200°C, bevorzugt 30°C bis 100°C, bei einem Reaktionsdruck von im allgemeinen 0,1 bis 20 bar, bevorzugt 0,5 bis 8 bar und einer Reaktionsdauer von 0,1 bis 2 Stunden durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 5 mol% bezogen auf die eingesetzte Trialkylaluminiumverbindung (A), bevorzugt 0,02 bis 1,0 mol%, eingesetzt wird.
- 5
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Olefin/Olefinmisch ausgehend von C₄-Fraktionen, die beim Steam- oder FCC-Cracken oder bei der Dehydrierung von Butan anfallen, erhalten wird, wobei diese Fraktionen bevorzugt durch Metathese zu den gewünschten Olefinen mit innenständiger Doppelbindung umgesetzt werden.
- 10
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nickelfrei ist.
- 15
15. Verfahren zur Herstellung einer Trialkylaluminiumverbindung, in der mindestens ein Alkylrest von einem C₄-C₃₀- α -Olefin abgeleitet ist, durch Umsetzung eines internen C₄-C₃₀-Olefins mit einer Trialkylaluminiumverbindung in Anwesenheit eines Isomerisierungs/Transalkylierungs-Katalysators enthaltend mindestens eine isomerisierungsaktive Metallkomponente und mindestens eine verdrängungsaktive Metallkomponente, unter Freisetzung eines Olefins, das von dem ursprünglich gebundenen Alkylrest abgeleitet ist.
- 20
16. Verwendung eines Isomerisierungs/Verdrängungs-Katalysators, der mindestens ein verdrängungsaktives Metall oder eine Verbindung davon und mindestens ein isomerisierungsaktives Metall oder eine Verbindung davon enthält, bei der isomerisierenden Transalkylierung von Olefinen und der Herstellung von α -Olefinen aus internen Olefinen umfassend eine derartige Tansalkylierung.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C1/32

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 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 525 760 A (ETHYL CORP) 3 February 1993 (1993-02-03) cited in the application claims examples	1-4, 7-12, 15, 16
A	EP 0 382 072 A (ETHYL CORP) 16 August 1990 (1990-08-16) page 2, line 22 - line 25 claims	1-16
A	US 5 597 937 A (SAMSEL EDWARD G) 28 January 1997 (1997-01-28) claims	1-16

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

11 December 2003

Date of mailing of the international search report

02/01/2004

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

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09169

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0525760	A	03-02-1993	US 5191145 A	02-03-1993
			CA 2074231 A1	03-02-1993
			DE 69231490 D1	09-11-2000
			DE 69231490 T2	10-05-2001
			EP 0525760 A1	03-02-1993
			JP 3192493 B2	30-07-2001
			JP 5271107 A	19-10-1993
			US 5274153 A	28-12-1993
EP 0382072	A	16-08-1990	US 4918254 A	17-04-1990
			CA 2008133 A1	06-08-1990
			DE 69002468 D1	09-09-1993
			DE 69002468 T2	02-12-1993
			EP 0382072 A1	16-08-1990
			JP 2270884 A	05-11-1990
			JP 2845335 B2	13-01-1999
			KR 152985 B1	01-12-1998
US 5597937	A	28-01-1997	CA 2221970 A1	14-11-1996
			DE 69610307 D1	19-10-2000
			DE 69610307 T2	26-04-2001
			EP 0828745 A1	18-03-1998
			WO 9635693 A1	14-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/09169

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C1/32

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 525 760 A (ETHYL CORP) 3. Februar 1993 (1993-02-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele ---	1-4, 7-12, 15, 16
A	EP 0 382 072 A (ETHYL CORP) 16. August 1990 (1990-08-16) Seite 2, Zeile 22 - Zeile 25 Ansprüche ---	1-16
A	US 5 597 937 A (SAMSEL EDWARD G) 28. Januar 1997 (1997-01-28) Ansprüche -----	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2004

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

O'Sullivan, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentsymbol

PCT/EP 03/09169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 0525760	A	03-02-1993	US 5191145 A	02-03-1993
			CA 2074231 A1	03-02-1993
			DE 69231490 D1	09-11-2000
			DE 69231490 T2	10-05-2001
			EP 0525760 A1	03-02-1993
			JP 3192493 B2	30-07-2001
			JP 5271107 A	19-10-1993
			US 5274153 A	28-12-1993
EP 0382072	A	16-08-1990	US 4918254 A	17-04-1990
			CA 2008133 A1	06-08-1990
			DE 69002468 D1	09-09-1993
			DE 69002468 T2	02-12-1993
			EP 0382072 A1	16-08-1990
			JP 2270884 A	05-11-1990
			JP 2845335 B2	13-01-1999
			KR 152985 B1	01-12-1998
US 5597937	A	28-01-1997	CA 2221970 A1	14-11-1996
			DE 69610307 D1	19-10-2000
			DE 69610307 T2	26-04-2001
			EP 0828745 A1	18-03-1998
			WO 9635693 A1	14-11-1996