

(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  
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/07447 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 9/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07003

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Juli 2000 (21.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 34 599.6 23. Juli 1999 (23.07.1999) 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): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE).  
MERKLE, Hans, Rupert [DE/DE]; Brahmsstr. 4, 67061 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg  
Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, 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.



**WO 01/07447 A1**

(54) Title: METHOD OF PRODUCING GLYPHOSATE OR A SALT THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GLYPHOSATE ODER EINES SALZES DAVON

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing N-phosphonomethylglycine or a salt thereof by contacting phosphonomethyliminodiacetic acid or a salt thereof with at least one oxygenous oxidant in the presence of a heterogeneous catalyst, said catalyst containing at least one silicate.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat enthält.

5

---

## Verfahren zur Herstellung von Glyphosate oder eines Salzes davon

---

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate) oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure (PMIDE) mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, der Silicate enthält.

15

Verfahren zur Herstellung von Glyphosate sowie dessen Salze sind an sich bekannt. Dabei wird stets PMIDE oder ein Salz davon mittels eines Oxidationsmittels, wie z.B. eines ein Hydroperoxid oder ein Sauerstoff enthaltenden Gases in An- oder Abwesenheit eines Katalysators zu Glyphosate oder einem Salz davon  
20 umgesetzt. So beschreibt die US 3 954 848 die oben beschriebene Umsetzung in Abwesenheit eines Katalysators unter Verwendung von darin definierten Oxidationsmitteln bei Temperaturen von ungefähr 70 bis 100 °C.

Die Umsetzung in Gegenwart von freien Sauerstoff enthaltenden Gasen unter  
25 Verwendung von Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium oder Osmium als metallischem Katalysator wird in der US 3 950 402 beschrieben.

Die US 3 969 398 beschreibt eine eben solche Umsetzung in Gegenwart von Aktivkohle. Die US 4 582 650 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von N-  
30 Phosphonomethylglycin durch oxidative Spaltung von N-Phosphonomethyliminodiessigsäure unter gleichzeitiger Oxidation des als Nebenprodukt anfallenden Formaldehyds in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das neben Aktivkohle ein mikroporöses säurebeständiges Aluminosilicat mit einem Verhält-

nis Si zu Al von mindestens 2 als Träger mit einem Edelmetall als Aktivkomponente umfaßt. Ausweislich dieser Schrift wird das Verfahren so durchgeführt bzw. der Katalysator so präpariert, daß sich das Edelmetall in den Poren des Trägermaterials befindet und somit durch N-Phosphonomethylamine nicht vergiftet werden kann.

Die Herstellung von Salzen des Glyphosats in Gegenwart von Platin auf aktiviertem Kohlenstoff unter Verwendung eines Sauerstoff enthaltenden Gases wird in der US 4 147 719 beschrieben.

10

Die ungarische Patentanmeldung HU 187 347 beschreibt eine derartige Umsetzung unter Verwendung von Peroxiden in Gegenwart einer katalytischen Menge von Silber, Eisen, Zinn, Blei, Mangan oder Molybdän.

15 Eine derartige Umsetzung in wäßriger Suspension wird in der EP-A 0 019 445 beschrieben. Ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art unter Verwendung von molekularem Sauerstoff in Anwesenheit eines Katalysators, der ausgewählt wird aus Salzen und Salzkomplexen von Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel, Brom, Ruthenium, Aluminium, Molybdän, Palladium und Cer bei Temperaturen im Bereich  
20 von ungefähr 25 bis 150 °C bei Atmosphären- oder Subatmosphärendruck wird in der EP-B 0 314 662 und den entsprechenden Parallelpatenten beschrieben.

Ein Verfahren zur selektiven Herstellung von sekundären Aminen, ausgehend von tertiären Aminen, bzw. von primären Aminen, ausgehend von sekundären Aminen  
25 mittels Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas in Anwesenheit eines Aktivkohlekatalysators, dessen Oberfläche frei von Oxiden ist, wird in der EP-B 0 162 035 und deren Parallelpatenten beschrieben. Die EP-A 0 464 017 sowie deren Parallelpatente betreffen ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch Oxidation von PMIDE mittels eines Peroxids in Gegenwart einer katalytischen  
30 Menge von Eisen, Zink, Aluminium, Palladium oder Kupfer oder wasserlöslichen V-, Fe- oder Cu-Verbindungen.

Die Verwendung von wasserlöslichen Wolfram-Verbindungen oder eines Gemischs aus einer wasserlöslichen Wolfram- und einer wasserlöslichen Molybdän-Verbindung innerhalb eines Verfahrens der hier in Rede stehenden Art wird in der EP-A 0 464 018 beschrieben.

5

Ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch Oxidation von PMIDE unter Druck mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltendem Gas in Gegenwart eines Katalysators aus Edelmetall, welches auf Aktivkohle als Träger vorliegt, beschreibt die EP-B 0 472 693, wobei dort die Konzentration des Edelmetalls im Reaktionsmedium auf weniger als 1 ppm vermindert wird.

10

Ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art unter Verwendung von mit Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff angereicherter Luft bei Drücken von 100 bis 1000 bar beschreibt die WO 96/19485.

15

Die Umsetzung von PMIDE zu Glyphosate in Gegenwart von  $H_2O_2$  und aktiviertem Kohlenstoff wird in der WO 96/27602 sowie in der WO 96/38455 beschrieben.

20 In Anbetracht des Standes der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch oxidative Behandlung von PMIDE bereitzustellen, das die Zielverbindung Glyphosate in hoher Ausbeute liefern sollte.

25 Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat enthält.

30

Wie oben ausgeführt, wird im Rahmen des vorliegenden Verfahrens PMIDE, das nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden

kann, zu Glyphosate umgesetzt. Darüber hinaus können Salze des PMIDE zu den entsprechenden Glyphosatesalzen umgesetzt werden. Geeignete salzbildende Kationen schließen Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Trimethylsulfonium, Guanidinium, Harnstoff, Ammonium und organische Ammoniumsalze, wie z.B. Isopropylammoniumsalz ein. Letztere können z.B. ausgehend von organischen Aminen, wie z.B. Alkylaminen, Alkylenaminen und Alkanolaminen mit nicht mehr als zwei Amingruppen erhalten werden. Geeignete, Glyphosatesalze sind beispielsweise in der US 4 147 719 sowie der WO 96/38455 beschrieben, deren diesbezügliche Inhalte vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird. Diese Glyphosatesalze werden ausgehend von den entsprechenden PMIDE-Salzen wie nachfolgend beschrieben erhalten, wobei die als Ausgangsmaterialien verwendeten PMIDE-Salze ebenfalls nach allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, wie z.B. der Umsetzung von PMIDE mit z.B. NaOH, erhalten werden können. Erfindungsgemäß können dabei sowohl die Monosalze als auch die Disalze des PMIDE als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, die dann wiederum zu den entsprechenden Mono- bzw. Diglyphosatesalzen umgesetzt werden.

Als Oxidationsmittel kann im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell jedes sauerstoffhaltige Oxidationsmittel eingesetzt werden. Insbesondere zu nennen sind organische Peroxide, Wasserstoffperoxid, Sauerstoff, Sauerstoff liefernde Verbindungen und Stickoxide, wie z.B.  $N_2O$ . Organische Peroxide schließen beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid, Cumoylhydroperoxid, Peressigsäure, Perbenzoesäure, Peroxidtrifluoressigsäure, m-Chlorperbenzoesäure, Benzoylperoxid, Benzolpersulfonsäure ein. Neben reinem Sauerstoff können auch alle Sauerstoff enthaltenden Gase, wie z.B. Luft oder Gemische aus Sauerstoff und verdünnenden inerten Gasen, wie z.B. Helium, Argon oder Stickstoff eingesetzt werden. Als Sauerstoff liefernde Verbindungen sind folgende bevorzugt:  $H_2O_2$  und in-situ aus  $O_2$  und  $H_2$  hergestelltes  $H_2O_2$ . Insbesondere wird eine wäßrige  $H_2O_2$ -Lösung eingesetzt; weiter bevorzugt hat diese Lösung einen Gehalt an  $H_2O_2$  von 5 bis 60 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Heterogenkatalysator enthält mindestens ein Silicat, wobei auch hier alle denkbaren Silicate eingesetzt werden können. Insbesondere werden als Silicate Schichtsilicate, natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Tonmineralien, Zeolithe, Clathrasile oder Gemische aus zwei oder mehreren davon eingesetzt.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen kleiner 0,9 nm liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4^-$  und  $\text{AlO}_4^-$  - Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei M. W. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher „Atlas of Zeolite Structure Types“ 4. Auflage, Elsevier, London, 1996.

Zum Ausgleich der negativen Elektrovalenz, die durch den Einbau von Al(III) in das Si(IV)-Silicatgitter entsteht, findet man bei Zeolithen austauschfähige Kationen; insbesondere kann es sich dabei je nach Herstellungsverfahren um Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Cäsiumkationen handeln. Ersetzt man diese Kationen gegen Protonen, beispielsweise durch einen Ionenaustausch, so erhält man die entsprechend aziden Festkörper mit Zeolithstruktur in der sogenannten H-Form.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silicatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu Ihrer Herstellung sind, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 405 978 beschrieben. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In den in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und

Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

5 Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa  $960\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können.

10 Vorzugsweise werden Ti-, Ge-, Te-, V-, Cr-, Nb-, Zr-Zeolithe und insbesondere Ti-Zeolithe eingesetzt.

Dabei sind im einzelnen titan-, vanadium-, chrom-, niob-, zirkoniumhaltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-,  
15 AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-,  
20 LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MCM-22, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WEI-, WEN-, YUG-, ZON-  
25 und ITQ-4-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehreren der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

Als besonders bevorzugte Katalysatoren sind im einzelnen die Titan-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3", „ZSM-48“ und „ZSM-12“ bezeichnet werden, jeweils mit Ti, TTM-1, Ti-RUT, titanhaltige Zeolithe des Typs „UTD-1“, „CIT-5“ und „SSZ-24“ sowie Ti-Zeolithe mit einer zu  
5  $\beta$ -Zeolith-isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Zum Beispiel werden Titanzeolithe eingesetzt, wie sie beispielsweise aus der US 3 329 481 bekannt sind. Bei derartigen Titanzeolithen wird ein Teil des ursprünglich im Silicatgitter vorhandenen Si(IV) durch Titan als Ti(IV) ersetzt. Weitere  
10 Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind u.a. in der US 4 410 501, EP-A 0 311 983, US 4 666 692, DE-A 3 047 798 oder in der BE 1 001 038 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird. Weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut ein-  
15 setzbare titanhaltige Zeolithe, die eine von der MFI-Struktur verschiedene Struktur aufweisen, sind beispielsweise in der EP-A 0 405 978 beschrieben. Außer Sili- cium und Titan können derartige Zeolithe auch zusätzliche Elemente wie Alumi- nium (beschrieben u.a. in der DE-A 31 41 283), Gallium (EP-A 0 266 825), Bor (US 4 666 692) oder geringe Mengen an Fluor (EP-A 0 292 363) enthalten. Be-  
20 züglich der dort beschriebenen Zeolithe wird auch der Inhalt der vorstehend be- schriebenen Druckschriften vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden An- meldung übernommen.

Weitere im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung verwendbare Zeo-  
25 lith-Katalysatoren sind u. a. in der US-A 5,430,000 und der WO 94/29408 beschrie- ben, deren diesbezüglicher Inhalt durch Inbezugnahme in die vorliegende Anmel- dung übernommen wird.

Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48-Typs,  
30 ZSM-12-Typs, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith und des Mordenits zu nennen.



Ferner lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Zeolith-Katalysatoren verwenden:

5 Katalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, deren Inhalt hiermit bezüglich der darin beschriebenen Katalysatoren durch Inbezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird.

10 Dabei handelt es sich um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilicaten mit Zeolith-Struktur, wobei bzgl. der Zeolith-Struktur auf die vorstehend als bevorzugt angegebenen Strukturen verwiesen wird. Diese Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, wie in obiger Anmeldung detailliert beschrieben, durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden.

15

Darüber hinaus lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren verwenden, wobei der Katalysator mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe der Elemente des Periodensystems Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIIIa, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb umfaßt.

20

Ferner können Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilicaten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, die ebenfalls dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, verwendet werden. Derartige Katalysatoren sind in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, deren Inhalt bezüglich der dort beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich durch Inbezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird.

Bezüglich der verfestigenden Formgebungsprozesse, der Bindemittel sowie der Hilfsmittel und der Struktur der Oxidationskatalysatoren wird auf die DE-A 196 23 611.8 Bezug genommen.

5

Der in der DE-A 196 23 609.6 beschriebene Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadiumzeolithe, der genannten Edelmetalle auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht werden.

- Ferner können die folgenden Katalysatoren erfindungsgemäß verwendet werden:
- 15 Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Schritte umfaßt:
    - (I) Versetzen eines Gemischs, enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, mit einer Mischung, enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
    - 20 (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.

Details bezüglich dieses Katalysators sind der DE-A 197 23 751.7 zu entnehmen, deren Inhalt durch Inbezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden  
25 Anmeldung übernommen wird.

Ferner können erfindungsgemäß Siliciumdioxid enthaltende Feststoffe eingesetzt werden, die herstellbar sind durch ein Verfahren, das den folgenden Schritt (I) umfaßt:

- (I) In-Kontakt-Bringen mindestens eines Vorläufers von Siliciumdioxid mit mindestens einem Strukturbildner in einem flüssigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Strukturbildner ein Polyethylenimin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

Details bezüglich dieses Feststoffs sind der DE-A 197 32 865.2 zu entnehmen, deren Inhalt hiermit vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird.

10

Weitere gut einsetzbare Katalysatoren stellen Formkörper dar, die einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein Silicat, vorzugsweise ein kristallines Silicat, umfassen, und die erhältlich sind durch Aufbringen eines Gemischs, enthaltend mindestens ein Silicat und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon, auf den inerten Träger, wie sie in der DE-A 197 54 924.1 beschrieben sind, deren Inhalt durch Inbezugnahme vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung übernommen wird.

20 Ferner können erfindungsgemäß Formkörper verwendet werden, die mindestens ein Silicat und mindestens ein Metalloxid umfassen, und herstellbar sind durch ein Verfahren, das den folgenden Schritt (i) umfaßt:

- (i) Vermischen des mindestens einen Silicats mit mindestens einem Metalloxid-Sol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist,

wie sie in der DE-A 198 15 879.3 beschrieben sind.

30 Der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung wird ebenfalls durch Inbezugnahme vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung übernommen.

Ferner lassen sich erfindungsgemäß Titansilicalite mit RUT-Struktur verwenden, die herstellbar sind durch ein Verfahren, das die Schritte (i) und (ii) umfaßt:

- 5 (i) Herstellen einer Mischung aus mindestens einer SiO<sub>2</sub>-Quelle und mindestens einer Titan-Quelle;
- (ii) Kristallisation der Mischung aus (i) in einem Druckbehälter unter Zugabe mindestens einer Schablonenverbindung, wobei eine Suspension erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Schablonenverbindung Amine oder
- 10 Ammoniumsalze eingesetzt werden, die zur Stabilisierung von Käfigen der Silicatstruktur [4<sup>4</sup>5<sup>4</sup>6<sup>2</sup>] und [4<sup>4</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>8<sup>1</sup>] geeignet sind.

Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der DE-A 198 39 792.5 entnehmen.

15

Darüber hinaus lassen sich erfindungsgemäß die in der DE-A 198 47 630.2 beschriebenen Siliciumdioxide mit Meso- und Mikroporen verwenden, die vorzugsweise ein oder mehrere der folgenden Merkmale (i) bis (iii) aufweisen:

- 20 (i) Summe der spezifischen Oberflächen der Meso- und Mikroporen von mindestens 300 m<sup>2</sup>/g;
- (ii) Summe der Porenvolumen der Meso- und Mikroporen von mindestens 0,2 ml/g;
- 25 (iii) Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen bei mindestens 3 nm.

Weitere Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der oben erwähnten

30 Anmeldung entnehmen, deren Inhalt durch Inbezugnahme vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung übernommen wird.

Schichtsilicate sind Silicate mit einem zweidimensional verknüpften Silicatnetzwerk und werden beispielsweise in R. M. Barrer „Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves“, Academic Press 1978, Seiten 407 ff, insbesondere Seiten 413, 421 und 430 beschrieben. Dabei sind insbesondere Attapulgit und  
5 Sepiolit, Pyrophyllit, Talk, Muscovit, Paragonit, Phlogopit, Biotit, Lepidolit, Zinnwaldit, Margarit, Chloritoid, Seyberit, Vermiculite, Smectite, wie z.B. Montmorillonit, Saponit, Nontronit, Beidellit, Sauconit, Hectorit, Fluorhectorit, Seladonit, Glauconit, dioctahedraler Illit, trioctahedraler Illit, Beidellit I und Beidellit II zu nennen.

10

Bei Clathrasilen handelt es sich wiederum um dreidimensional verknüpfte Silicatstrukturen, deren Netzwerk in der Regel jedoch so eng ist, daß keine Moleküle mit einem kinetischen Durchmesser oberhalb 0,4 nm aufgenommen werden können, wie dies beispielsweise in B. Marler, H. Gies „Zeolites“, 15. Auflage, Seiten  
15 5/7 (1995) beschrieben wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens werden die vorstehend beschriebenen Silicat enthaltenden Katalysatoren nach vollständigem oder teilweisem Aktivitätsverlust regeneriert und vorzugsweise  
20 wieder bei der erfindungsgemäßen Umsetzung eingesetzt. Für die Regenerierung des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators können prinzipiell alle aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Regenerierung von Silicat umfassenden Katalysatoren, insbesondere Zeolithkatalysatoren, verwendet werden. Dabei wird im allgemeinen der gebrauchte Katalysator bei Temperaturen im Bereich von  
25 20 bis 700 °C in An- oder Abwesenheit von Sauerstoff oder Sauerstoff liefernden Substanzen so behandelt, daß die Aktivität des regenerierten Katalysators höher ist als die des gebrauchten Katalysators.

Im einzelnen sind dabei die bislang lediglich für Zeolithkatalysatoren beschriebenen Verfahren zu nennen:  
30

1. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators, das das Erhitzen des verbrauchten Katalysators bei einer Temperatur von weniger als 400 °C, aber höher als 150 °C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff für einen Zeitraum, der ausreichend zur Er-  
5 höhung der Aktivität des verbrauchten Katalysators ist, umfaßt, wie es in der EP-A 0 743 094 beschrieben ist;
2. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators, das das Erhitzen des verbrauchten Katalysators bei einer  
10 Temperatur von 150 °C bis 700 °C in Gegenwart eines Gasstroms, der höchstens 5 Vol.-% molekularen Sauerstoffs enthält, über einen Zeitraum, der ausreicht, um die Aktivität des verbrauchten Katalysators zu verbessern, umfaßt, wie es in der EP-A 0 790 075 beschrieben ist;
- 15 3. ein Verfahren zur Regenerierung von (Zeolith)-Katalysatoren, wobei der verbrauchte Katalysator durch Erhitzen bei 400 bis 500 °C in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases oder durch Waschen mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise bei einer Temperatur, die 5 bis 150 °C höher ist, als die während der Umsetzung verwendete Temperatur, wie es in der JP 3  
20 11 45 36 beschrieben wird;
4. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators durch Calcinieren desselben bei 550 °C an Luft oder durch Waschen mit Lösungsmitteln, wobei die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt  
25 wird, wie dies in „Proc. 7<sup>th</sup> Intern. Zeolite Conf. 1986 (Tokio)“ beschrieben wird;
5. ein Verfahren zur Regenerierung eines (Zeolith)-Katalysators, das die folgenden Schritte (I) und (II) umfaßt:

- (I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250 °C bis 600 °C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und
- 5 (II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist,
- 10 wobei das Verfahren auch die weiteren Stufen (III) und (IV),
- (III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der
- 15 einen Gehalt an einer sauerstoffliefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist,
- (IV) Abkühlen des in Stufe (III) erhaltenen regenerierten Katalysators in
- 20 einem Inertgasstrom, der bis zu 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,
- 25
- umfassen kann. Details bezüglich dieses Verfahrens sind der DE-A 197 23 949.8 zu entnehmen.

Bezüglich der Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt es keine besonderen Beschränkungen. Die Umsetzung kann bei subatmosphärischen, atmosphärischen oder superatmosphärischen Drücken durchgeführt werden, je nach der verwendeten Umsetzungstemperatur. Diese liegt im allgemeinen bei un-  
5 ungefähr 25 bis ungefähr 150 °C, vorzugsweise bei ungefähr 50 bis ungefähr 120 °C und insbesondere bei ungefähr 70 bis ungefähr 100 °C.

Als Lösungsmittel können sowohl organische Lösungsmittel als auch Wasser oder auch Gemische davon eingesetzt werden. Vorzugsweise wird in wäßriger Lösung  
10 oder Suspension gearbeitet.

Die Reaktionsdauer liegt im Bereich von einer Minute bis zu mehreren Stunden. Bezüglich des molaren Verhältnisses von Oxidationsmittel zu PMIDE existieren keinerlei Beschränkungen, wobei vorzugsweise mindestens 0,5 mol, weiter be-  
15 vorzugt mindestens 1 mol Oxidationsmittel pro Mol PMIDE eingesetzt wird.

Wie bereits erwähnt, kann das Reaktionsgemisch mit dem Katalysator sowohl in Suspensions- als auch in Festbettfahrweise in Kontakt gebracht werden. Die Um-  
setzung kann in Form eines Batch-Betriebes diskontinuierlich oder kontinuierlich  
20 erfolgen.

Insbesondere zur Vermeidung von Sicherheitsrisiken wird der Sauerstoffgehalt während der Umsetzung so eingestellt, daß man sicher außerhalb der Explosions-  
grenzen arbeitet. Dies geschieht beispielsweise durch Zumischen von geeigneten  
25 Inertgasen, wie z.B. Stickstoff.

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden:



**Beispiele:****Beispiel 1**

- 5 In einem 250 ml fassenden Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 20 g Katalysator (Cr/Zeolith mit BEA-Struktur und einem Chromgehalt von 2,8 Gew.-%) in 100 ml deionisiertem Wasser mit 34 g PMDIE zusammengegeben und unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 70 ml einer 30 Gew.-%-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugesetzt und man ließ  
10 die Lösung für die Dauer von 1 Stunde reagieren. Nach dem Erkalten wurde der Katalysator abgetrennt und die klare Reaktionslösung analysiert. Der Gehalt an Glyphosate wurde mittels HPLC unter UV-Detektion zu 3,2 Gew.-% bestimmt, entsprechend einer Ausbeute von 18 Mol-% auf eingesetztes PMIDE.

15

**Beispiel 2**

- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei als Katalysator 20 g Montmorillonit (Schüttgewicht 670 g/l; spezifische Oberfläche 230 m<sup>2</sup>/g) zum Einsatz kamen. Der Gehalt an Glyphosate im Reaktionsaustrag betrug 6,6 Gew.-%, entsprechend einer  
20 Ausbeute von 44 % auf eingesetztes PMIDE.

**Patentansprüche**

- 5
1. Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethylimino-
- diessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhal-
- tigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei
- 10 der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine sauerstoffhaltige
- Oxidationsmittel ausgewählt wird aus einem Hydroperoxid, einem mole-
- kularen Sauerstoff enthaltenden Gas, einer Sauerstoff liefernden Verbin-
- 15 dung, einem Stickoxid und Gemischen aus zwei oder mehreren davon.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Silicat ein
- Zeolith, ein Schichtsilicat, ein natürlich vorkommendes oder synthetisch
- hergestelltes Tonmineral, ein Clathrasil oder ein Gemisch aus zwei oder
- 20 mehreren davon ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das mindestens eine kristalline Silicat
- ein Zeolith des Struktur-Typs ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-,
- 25 AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-,
- APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-,
- BEA, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-,
- CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-
- , EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-,
- HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-,
- 30 LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MCM-22, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-,
- MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-,
- NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-,
- RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-,
- STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WEI-,

WEN-, YUG-, ZON- und ITQ-4 oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der mindestens eine Heterogenkatalysator zusätzlich mindestens ein Element aus der Gruppe der Elemente des Periodensystems Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIIIa, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb umfaßt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Heterogenkatalysator nach vollständigem oder teilweisem Aktivitätsverlust regeneriert wird und der regenerierte Heterogenkatalysator wieder zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon ausgehend von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon eingesetzt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07003

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/38

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 C07F

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)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 11, 13 March 1995 (1995-03-13) Columbus, Ohio, US; abstract no. 133413. OBESO CACERES R M ET AL: "Preparation of N-phosphonomethylglycine from N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid" XP002154752 abstract & ES 2 050 624 A (ARAGONESAS AGRO, S.A.; SPAIN) 16 May 1994 (1994-05-16) ---	1-6
A	US 4 582 650 A (TIMOTHY R. FELTHOUSE ) 15 April 1986 (1986-04-15) cited in the application the whole document --- -/--	1-6



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

6 December 2000

Date of mailing of the international search report

21/12/2000

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

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07003

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 019 445 A (NITROKEMIA IPARTELEPEK) 26 November 1980 (1980-11-26) cited in the application the whole document ----	1-6
A	EP 0 472 693 A (ERCROS S.A.) 4 March 1992 (1992-03-04) cited in the application the whole document -----	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2050624 A	16-05-1994	NONE	
US 4582650 A	15-04-1986	NONE	
EP 19445 A	26-11-1980	HU 184168 B	30-07-1984
		AT 380687 B	25-06-1986
		AT 247280 A	15-11-1985
		AT 3428 T	15-06-1983
		AU 542716 B	07-03-1985
		AU 5828580 A	13-11-1980
		BE 883222 A	01-09-1980
		BG 33276 A	14-01-1983
		BR 8002886 A	23-12-1980
		CA 1155138 A	11-10-1983
		CH 642379 A	13-04-1984
		CS 221969 B	29-04-1983
		DD 150614 A	09-09-1981
		DE 3017518 A	13-11-1980
		DE 3063274 D	07-07-1983
		DK 204080 A, B,	12-11-1980
		EG 14671 A	30-09-1986
		ES 491296 D	01-04-1981
		ES 8104312 A	01-07-1981
		FI 801363 A, B,	12-11-1980
		FR 2456115 A	05-12-1980
		GB 2049697 A, B	31-12-1980
		GR 68515 A	11-01-1982
		IE 50347 B	02-04-1986
		IL 59903 A	30-09-1983
		IN 151845 A	13-08-1983
		IT 1148860 B	03-12-1986
		JP 1592832 C	14-12-1990
		JP 2005759 B	05-02-1990
		JP 56018994 A	23-02-1981
		LU 82380 A	31-07-1980
		MX 6329 E	11-04-1985
		NL 8002674 A	13-11-1980
		NO 801381 A, B,	12-11-1980
		NZ 193573 A	23-11-1982
		PL 224125 A	13-02-1981
		PT 71151 A	01-05-1980
		SE 447901 B	22-12-1986
		SE 8003396 A	12-11-1980
		SU 927121 A	07-05-1982
		TR 21105 A	01-09-1983
		YU 124580 A	28-02-1983
		ZA 8002456 A	29-04-1981
EP 472693 A	04-03-1992	ES 2021229 A	16-10-1991
		DE 69114610 D	21-12-1995
		DE 69114610 T	02-05-1996
		GR 3018731 T	30-04-1996
		AU 637896 B	10-06-1993
		AU 7497391 A	10-10-1991
		DK 472693 T	02-01-1996
		WO 9113893 A	19-09-1991
		US 5179228 A	12-01-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07003

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/38

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

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)

CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 11, 13. März 1995 (1995-03-13) Columbus, Ohio, US; abstract no. 133413, OBESO CACERES R M ET AL: "Preparation of N-phosphonomethylglycine from N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid" XP002154752 Zusammenfassung & ES 2 050 624 A (ARAGONESAS AGRO, S.A.; SPAIN) 16. Mai 1994 (1994-05-16) ---	1-6
A	US 4 582 650 A (TIMOTHY R. FELTHOUSE ) 15. April 1986 (1986-04-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- -/--	1-6

☒ 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

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/12/2000

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

Beslier, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07003

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 019 445 A (NITROKEMIA IPARTELEPEK) 26. November 1980 (1980-11-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-6
A	EP 0 472 693 A (ERCROS S.A.) 4. März 1992 (1992-03-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-6



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
ES 2050624 A	16-05-1994	KEINE	
US 4582650 A	15-04-1986	KEINE	
EP 19445 A	26-11-1980	HU 184168 B	30-07-1984
		AT 380687 B	25-06-1986
		AT 247280 A	15-11-1985
		AT 3428 T	15-06-1983
		AU 542716 B	07-03-1985
		AU 5828580 A	13-11-1980
		BE 883222 A	01-09-1980
		BG 33276 A	14-01-1983
		BR 8002886 A	23-12-1980
		CA 1155138 A	11-10-1983
		CH 642379 A	13-04-1984
		CS 221969 B	29-04-1983
		DD 150614 A	09-09-1981
		DE 3017518 A	13-11-1980
		DE 3063274 D	07-07-1983
		DK 204080 A,B,	12-11-1980
		EG 14671 A	30-09-1986
		ES 491296 D	01-04-1981
		ES 8104312 A	01-07-1981
		FI 801363 A,B,	12-11-1980
		FR 2456115 A	05-12-1980
		GB 2049697 A,B	31-12-1980
		GR 68515 A	11-01-1982
		IE 50347 B	02-04-1986
		IL 59903 A	30-09-1983
		IN 151845 A	13-08-1983
		IT 1148860 B	03-12-1986
		JP 1592832 C	14-12-1990
		JP 2005759 B	05-02-1990
		JP 56018994 A	23-02-1981
		LU 82380 A	31-07-1980
		MX 6329 E	11-04-1985
		NL 8002674 A	13-11-1980
		NO 801381 A,B,	12-11-1980
		NZ 193573 A	23-11-1982
		PL 224125 A	13-02-1981
		PT 71151 A	01-05-1980
		SE 447901 B	22-12-1986
		SE 8003396 A	12-11-1980
		SU 927121 A	07-05-1982
		TR 21105 A	01-09-1983
		YU 124580 A	28-02-1983
		ZA 8002456 A	29-04-1981
EP 472693 A	04-03-1992	ES 2021229 A	16-10-1991
		DE 69114610 D	21-12-1995
		DE 69114610 T	02-05-1996
		GR 3018731 T	30-04-1996
		AU 637896 B	10-06-1993
		AU 7497391 A	10-10-1991
		DK 472693 T	02-01-1996
		WO 9113893 A	19-09-1991
		US 5179228 A	12-01-1993