

(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
23. Dezember 2010 (23.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/146009 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 207/327 (2006.01) C07C 211/14 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/058287
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2010 (14.06.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
09163055.8 18. Juni 2009 (18.06.2009) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUGO, Randolph** [DE/DE]; Martin-Luther-Str. 7, 67246 Dirnstein (DE). **MELDER, Johann-Peter** [DE/DE]; Fichtenstr. 2, 67459 Boehl-Iggelheim (DE). **BAUMANN, Robert** [DE/DE]; Koernerstr. 42, 68259 Mannheim (DE). **OFTRING, Alfred** [DE/DE]; Im Roerich 49, 67098 Bad Duerkheim (DE). **BUSCHHAUS, Boris** [DE/DE]; U 6 / 24, 68161 Mannheim (DE). **BRASCHE, Gordon** [DE/DE]; Danneckerstr. 22, 60594 Frankfurt (DE). **AHRENS, Sebastian** [DE/DE]; Sofienstr. 33, 69168 Wiesloch (DE). **PFAB, Peter** [DE/DE]; An der Althart 17, 67433 Neustadt (DE).
- (74) Anwalt: **ELLWANGER & KERN PATENTANWÄLTE**; Friedrichsplatz 9, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHYL-SUBSTITUTED TETA COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : METHYL-SUBSTITUIERTE TETA-VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing triethylenetetramine that is substituted with at least one methyl group (Me-TETA or methyl-substituted TETA compounds). Me-TETA is produced by hydrogenating biscyanomethyl imidazolidine (BCMI) in the presence of a catalyst. The present invention further relates to methyl-substituted TETA compounds as such. The present invention further relates to the use of methyl-substituted TETA compounds as an educt or intermediate product in the production of, for example, coatings or adhesives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triäthylentetraamin, das mit mindestens einer Methylgruppe substituiert ist (Me-TETA bzw. Methyl-substituierte TETA-Verbindungen). Me-TETA wird hergestellt durch Hydrierung von Biscyanomethylimidazolidin (BCMI) in Gegenwart eines Katalysators. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Methyl-substituierte TETA-Verbindungen als solche. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Methyl-substituierten TETA-Verbindungen als Edukt beziehungsweise Zwischenprodukt bei der Herstellung von beispielsweise Beschichtungen oder Haftmitteln.



WO 2010/146009 A1

Methyl-substituierte TETA-Verbindungen

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triethylentetraamin, das mit mindestens einer Methylgruppe substituiert ist (Me-TETA beziehungsweise Methyl-substituierte TETA-Verbindungen). Me-TETA wird hergestellt durch Hydrierung von Biscyanomethylimidazolidin (BCMI) in Gegenwart eines Katalysators. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Methyl-substituierte TETA-Verbindungen als solche. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Methyl-substituierten TETA-Verbindungen als Edukt beziehungsweise Zwischenprodukt bei der Herstellung von beispielsweise Beschichtungen oder Haftmitteln.

15 Die Herstellung von (unsubstituierten) Triethylentetraamin (TETA) ist generell bekannt. TETA gehört zu der Gruppe der Ethylenamine, deren bekannteste Vertreter die kurzkettigen Ethylendiamin (EDA) und Diethylentriamin (DETA) sind. Ethylenamine eignen sich als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von zahlreichen Endprodukten unterschiedlicher Industriezweige, beispielsweise im Epoxy-Bereich. So eignen sich Ethylenamine zur Herstellung von Beschichtungen, Haftmitteln, Haftvermittlern, Plastik oder Kunststoffen. Die chemische Zusammensetzung sowie die Eigenschaften der so hergestellten Endprodukte werden stark von der Auswahl des Ethylenamins als Edukt beziehungsweise Zwischenprodukt für die Herstellung solcher Endprodukte beeinflusst.

25 TETA fällt unter anderem als Nebenprodukt bei der Herstellung von kurzkettigen Ethylenaminen wie EDA und DETA an. So betrifft EP-A 222 934 ein Verfahren zur Herstellung von höheren Alkylenpolyaminen durch Umsetzung eines vicinalen Dihaloalkans mit einem Überschuss an Ammoniak in wässrige Phase unter Zugabe einer starken Base, wobei ein Imin-Zwischenprodukt gebildet wird, das anschließend mit einem Alkylenpolyamin unter Ausbildung des höheren Alkylenpolyamins umgesetzt wird. Als vicinales Dihaloalkan eignet sich insbesondere Ethylendichlorid (EDC oder 1,2-Dichlorethan). Als Alkylenpolyamine werden insbesondere Ethylendiamin oder höhere Ethylenamine wie DETA, aber auch TETA und Tetraethylenpentaamin (TEPA) eingesetzt. Bei diesen Verfahren (EDC-Verfahren) fällt ein Gemisch verschiedener Ethylenamine (lineare Ethylenamine wie EDA, DETA, TETA, TEPA oder höhere Ethylenamine sowie cyclische Derivate wie Piperazin (Pip) oder Aminoethyl-Piperazin (AEPip)) an. Je nachdem, welches Ethylenamin zu den Edukten EDC und NH_3 zugegeben wird, enthält das Reaktionsgemisch einen entsprechenden Anteil an höheren Ethylenaminen.

40

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Triethyltetraamin, das mit mindestens einer Methylgruppe substituiert ist (Me-TETA), umfassend die Hydrierung von Biscyanomethylimidazolidin (BCMI) in Gegenwart eines Katalysators.

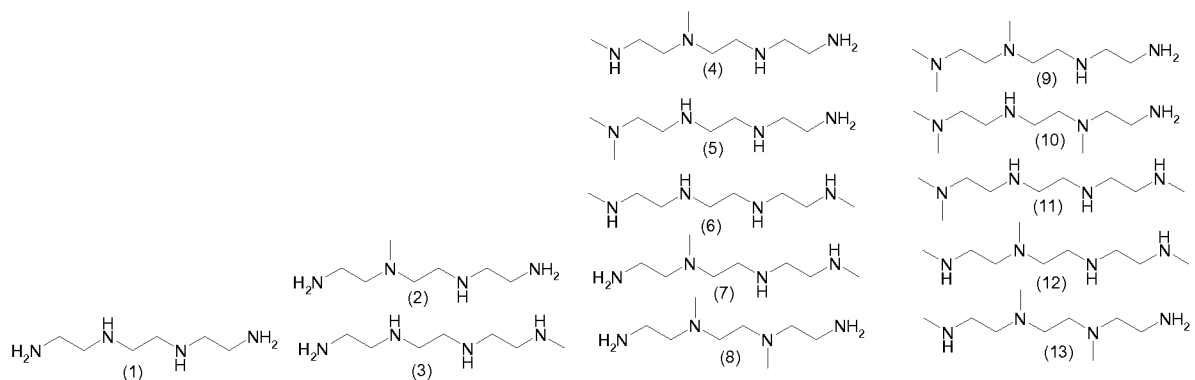
- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass damit gezielt eine neue Substanzklasse von TETA-Derivaten (also Methyl-substituierte TETA-Verbindungen/Me-TETA) hergestellt werden können. Me-TETA fällt dabei mit hohem Umsatz und/oder hoher Selektivität an. Mit den erfindungsgemäßen Methyl-substituierten TETA-Verbindungen können wiederum Folgeprodukte mit einer neuen chemischen Zusammensetzung und somit auch modifizierten Eigenschaften gezielt hergestellt werden.

- 10 Unter einem Triethyltetraamin, das mit mindestens einer Methylgruppe substituiert ist (Me-TETA), wird im Rahmen der vorliegenden Verbindung jedes Triethyltetraamin (TETA)-Derivat verstanden, in dem ein, zwei oder mehrere der Wasserstoffatome, die an die vier Aminofunktionen des unsubstituierten TETA gebunden sind, durch die entsprechende Anzahl an Methylgruppen (CH_3 -) substituiert sind.

Me-TETAs gemäß der vorliegenden Erfindung sind im nachfolgenden Schema 2 als Verbindungen (2) bis (13) beispielhaft aufgeführt.

20

Schema 2



TETA

mono-Me-TETAs

bis-Me-TETAs

tris-Me-TETAs

25

In Abhängigkeit von den gewählten Hydrierbedingungen wie Druck, Temperatur oder Katalysator, können im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Hydrierung von BCMI Me-TETAs mit einer unterschiedlichen Anzahl an Methylgruppen gebildet werden. Darüber hinaus fällt als Nebenprodukt auch unsubstituiertes TETA (Schema 2: Verbindung 1) an. Wie Schema 2 zu entnehmen ist, können im erfindungsgemäßen Verfahren Me-TETAs mit einer (Mono-Me-TETA; Verbindungen 2 und 3), zwei (Bis-Me-TETA; Verbindungen 4 bis 8) und drei Methylsubstituenten (tris-Me-TETA; Verbindungen 9 bis

30

13) gebildet werden. Darüber hinaus können auch Me-TETAs, bei denen vier, fünf oder alle sechs Wasserstoffatome des unsubstituierten TETAs mit Methylgruppen substituiert sind, als Nebenprodukte gebildet werden.

- 5 Bei der Hydrierung von BCMI im erfindungsgemäßen Verfahren fällt in der Regel ein Gemisch aus mindestens zwei Me-TETAs gemäß vorstehendem Schema 2 an. Das Verhältnis der einzelnen Me-TETA-Verbindungen ist variabel, da es von den sonstigen Hydrierparametern wie Druck, Temperatur oder Katalysator stark beeinflusst wird. Die Hydrierparameter können so gewählt werden, dass selektiv eines oder mehrere der in
- 10 Schema 2 aufgeführten Me-TETAs hergestellt werden. Dies bedeutet wiederum, dass je nach Wahl der Hydrierparameter einige der in Schema 2 aufgeführten Me-TETAs gar nicht gebildet werden, sofern gezielt eines oder mehrere der übrigen Me-TETAs hergestellt wird. Sofern im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Hydrierung von BCMI ein Gemisch enthaltend mindestens 2 Me-TETAs anfällt, können die einzelnen Me-
- 15 TETAs nach dem Fachmann bekannten Methoden voneinander getrennt beziehungsweise aus dem Me-TETA-Gemisch isoliert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit sowohl das nachfolgend näher beschriebene Verfahren zur Herstellung von Triethylentetraamin, das mit mindestens

20 einer Methylgruppe substituiert ist (Me-TETA), als auch das entsprechende Me-TETA als solches. Vorzugsweise ist das Me-TETA ausgewählt aus Triethylentetraamin, das mit einer Methylgruppe substituiert ist (mono-Me-TETA), Triethylentetraamin, das mit zwei Methylgruppen substituiert ist (bis-Me-TETA) oder Triethylentetraamin, das mit drei Methylgruppen (tris-Me-TETA) substituiert ist.

25 Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Me-TETA ein mono-Me-TETA. Insbesondere ist das Me-TETA ausgewählt aus N-2-Aminoethyl-N'-(2-N''-methylaminoethyl)-1,2-ethandiamin (sek-Me-TETA) oder N-2-Aminoethyl-N-methyl-N'-2-aminoethyl-1,2-ethandiamin (tert-Me-TETA). Sek-Me-TETA und tert-Me-TETA sind in Schema 2 als

30 Verbindungen 2 beziehungsweise 3 abgebildet.

Hydrieren (Hydrierung) im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet die Reaktion des Aminonitrils BCMI mit Wasserstoff. Verfahren zur Herstellung von Biscyanomethylimidazolidin (BCMI) sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Vorzugsweise wird BCMI

35 hergestellt durch Umsetzung von Ethylendiamindiacetonitril (EDDN) und Formaldehyd. Vorzugsweise erfolgt diese Umsetzung in Batch-Fahrweise. Gegebenenfalls kann BCMI auch in kontinuierlicher Fahrweise hergestellt werden, beispielsweise mit einem Überschuss an Formaldehyd. Hierbei kann Wasser als Lösungsmittel verwendet werden, eine typische Temperatur ist 60°C sowie eine Verweilzeit von 6 Minuten.

40

Vorzugsweise kann das im BCMI-haltigen Reaktionsgemisch enthaltene Wasser durch eine Destillation abgetrennt werden. Zur Durchführung einer solchen Destillation können neben Füllkörper- oder Bodenkolonnen auch Dünnschichtverdampfer (Dünnschichtverdampfer) eingesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt die Destillation von Wasser im

5 einem Dünnschichtverdampfer. Geeignete Dünnschichtverdampfer sind dem Fachmann bekannt (siehe auch Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 2, vierte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1972), Seite 656-657). Bevorzugte Dünnschichtverdampfer sind vom Typ „Sambay“, „Luwa“ oder „Sako“, besonders bevorzugt ist ein Sambay-Dünnschichtverdampfer. Gegebenenfalls können zur Abtrennung von

10 Wasser aus dem BCMI-haltigen Reaktionsgemisch außer der Destillation noch weitere Wasserabtrennungsschritte wie Extraktion, Trocknung, Filtration etc. durchgeführt werden.

Als Katalysatoren zur Hydrierung der beiden Nitril-Funktionen vom BCMI zum Amin

15 können Katalysatoren eingesetzt werden, die als aktive Spezies ein oder mehrere Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), bevorzugt Fe, Co, Ni, Ru oder Rh, besonders bevorzugt Co oder Ni enthalten. Darin eingeschlossen sind so genannte Skelett-Katalysatoren (auch als Raney®-Typ bezeichnet; nachfolgend auch: Raney-Katalysator), die durch Auslaugen (Aktivierung)

20 einer Legierung aus hydrieraktivem Metall und einer weiteren Komponente (bevorzugt Al) erhalten werden. Die Katalysatoren können zusätzlich einen oder mehrere Promotoren enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Raney-Katalysatoren eingesetzt, bevorzugt Raney-Kobalt- oder Raney-Nickel-Katalysatoren und besonders bevorzugt mit mindestens einem der Elemente Cr,

25 Ni oder Fe dotierte Raney-Kobalt- oder mit einem der Elemente Mo, Cr oder Fe dotierte Raney-Nickel-Katalysatoren.

Die Katalysatoren können als Vollkatalysatoren oder geträgert eingesetzt werden. Als Träger kommen bevorzugt Metalloxide wie Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Gemische von Metalloxiden oder Kohlenstoff (Aktivkohlen, Ruße, Graphit) zur Anwendung.

30

Die oxidischen Katalysatoren werden vor dem Einsatz außerhalb des Reaktors oder im Reaktor durch Reduktion der Metalloxide in einem Wasserstoff enthaltendem Gasstrom bei erhöhter Temperatur aktiviert. Wenn die Katalysatoren außerhalb des Reaktors reduziert werden, kann danach eine Passivierung durch einen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom oder die Einbettung in ein inertes Material erfolgen, um eine unkontrollierte Oxidation an Luft zu vermeiden und einen sicheren Umgang zu ermöglichen.

35

Als inertes Material können organische Lösungsmittel wie Alkohole aber auch Wasser oder ein Amin, bevorzugt das Reaktionsprodukt, verwendet werden. Eine Ausnahme

bei der Aktivierung stellen die Skelett-Katalysatoren dar, die durch Laugung mit wässriger Base, wie zum Beispiel in EP-A 1 209 146 beschrieben, aktiviert werden können.

5 Je nach durchgeführtem Verfahren (Suspensionshydrierung, Wirbelschichtverfahren, Festbetthydrierung) werden die Katalysatoren als Pulver, Splitt oder Formkörper (bevorzugt Extrudate oder Tabletten) eingesetzt.

10 Besonders bevorzugte Festbettkatalysatoren sind die in EP-A1 742 045 offenbarten Cobalt-Vollkontakte, dotiert mit Mn, P, und Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs). Die katalytisch aktive Masse dieser Katalysatoren besteht vor der Reduktion mit Wasserstoff aus 55 bis 98 Gew.-%, insbesondere 75 bis 95 Gew.-%, Cobalt, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan und 0,05 bis 5 Gew.-% Alkalimetall, insbesondere Natrium, jeweils berechnet als Oxid.

15 Weitere geeignete Katalysatoren sind die in EP-A 963 975 offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 22 bis 40 Gew.-% ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei das molare Ni : Cu-Verhältnis größer 1 ist, 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 beziehungsweise MnO_2 , und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns enthält, beispielsweise der in diesem Dokument offenbarte Katalysator A mit der Zusammensetzung 33 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO_2 , 28 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, 11 Gew.-% Cu, berechnet als CuO und 28 Gew.-% Co, berechnet als CoO.

Weiterhin geeignet sind die in EP-A 696 572 offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO_3 , und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 beziehungsweise MnO_2 enthält. Beispielsweise der in dieser Schrift konkret offenbarte Katalysator mit der Zusammensetzung 31,5 Gew.-% ZrO_2 , 50 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO und 1,5 Gew.-% MoO_3 . Ebenso geeignet sind die in WO-A 99/44984 beschriebenen Katalysatoren enthaltend (a) Eisen oder eine Verbindung auf der Basis von Eisen oder deren Gemische, (b) von 0,001 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf (a) eines Promoters auf der Basis von 2, 3, 4 oder 5 Elementen ausgewählt aus der Gruppe Al, Si, Zr, Ti, V, (c) von 0 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf (a) einer Verbindung auf

der Basis eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls, sowie (d) von 0,001 bis 1 Gew.-% bezogen auf (a) Mangan.

5 Für Suspensionsverfahren werden bevorzugt Raney-Katalysatoren eingesetzt. Bei den Raney-Katalysatoren wird der aktive Katalysator als ‚Metallschwamm‘ aus einer binären Legierung (Nickel, Eisen, Kobalt, mit Aluminium oder Silicium) durch Herauslösen eines Partners mit Säure oder Lauge hergestellt. Reste des ursprünglichen Legierungspartners wirken oft synergetisch.

10 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Raney-Katalysatoren werden bevorzugt ausgehend von einer Legierung aus Kobalt oder Nickel, besonders bevorzugt Kobalt, und einer weiteren Legierungskomponente, die in Alkalien löslich ist, hergestellt. Bei dieser löslichen Legierungskomponente wird bevorzugt Aluminium verwendet, es können aber auch andere Komponenten wie Zink und Silicium oder Gemische
15 aus solchen Komponenten eingesetzt werden.

Zur Aktivierung des Raney-Katalysators wird die lösliche Legierungskomponente ganz oder teilweise mit Alkali extrahiert, wofür zum Beispiel wässrige Natronlauge verwendet werden kann. Der Katalysator kann danach zum Beispiel mit Wasser oder organischen
20 Lösungsmittel gewaschen werden.

In dem Katalysator können einzelne oder mehrere weitere Elemente als Promotoren anwesend sein. Beispiele für Promotoren sind Metalle der Nebengruppen IB, VIB und/oder VIII des Periodensystems, wie Chrom, Eisen, Molybdän, Nickel, Kupfer usw.
25

Die Aktivierung der Katalysatoren durch Auslaugen der löslichen Komponente (typischerweise Aluminium) kann entweder im Reaktor selbst oder vor Einfüllen in den Reaktor erfolgen. Die voraktivierten Katalysatoren sind luftempfindlich und pyrophor und werden deshalb in der Regel unter einem Medium wie zum Beispiel Wasser, einem
30 organischen Lösungsmittel oder einem Stoff, der bei der erfindungsgemäßen Reaktion zugegen ist (Lösungsmittel, Edukt, Produkt) aufbewahrt und gehandhabt oder in eine organische Verbindung, die bei Raumtemperatur fest ist, eingebettet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird erfindungsgemäß ein Raney-Kobalt-Skelett-Katalysator eingesetzt, der aus einer Co/Al-Legierung durch Laugung mit wässriger Alkalimetallhydroxid-Lösung, zum Beispiel Natronlauge, und nachfolgender
35 Wäsche mit Wasser erhalten wurde, und bevorzugt als Promotoren mindestens eines der Elemente Fe, Ni oder Cr enthält.

- Solche Katalysatoren enthalten typischerweise neben Kobalt noch 1 bis 30 Gew.-% Al, besonders 2 bis 12 Gew.-% Al, ganz besonders 3 bis 6 Gew.-% Al, 0 bis 10 Gew.-% Cr, besonders 0,1 bis 7 Gew.-% Cr, ganz besonders 0,5 bis 5 Gew.-% Cr, insbesondere 1,5 bis 3,5 Gew.-% Cr, 0 bis 10 Gew.-% Fe, besonders 0,1 bis 3 Gew.-% Fe, ganz besonders 0,2 bis 1 Gew.-% Fe, und/oder 0 bis 10 Gew.-% Ni, besonders 0,1 bis 7 Gew.-% Ni, ganz besonders 0,5 bis 5 Gew.-% Ni, insbesondere 1 bis 4 Gew.-% Ni, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Katalysatorgesamtgewicht bezogen sind.
- Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren kann zum Beispiel vorteilhaft ein Kobalt-Skelett-Katalysator „Raney 2724“ der Firma W. R. Grace & Co. eingesetzt werden. Dieser Katalysator weist folgende Zusammensetzung auf:
Al: 2 bis 6 Gew.-%, Co: ≥ 86 Gew.-%, Fe: 0 bis 1 Gew.-%, Ni: 1 bis 4 Gew.-%, Cr: 1,5 bis 3,5 Gew.-%.
- Ebenfalls kann erfindungsgemäß ein Nickel-Skelett-Katalysator eingesetzt werden, der aus einer Ni/Al-Legierung durch Laugung mit wässriger Alkalimetallhydroxid-Lösung, zum Beispiel Natronlauge, und nachfolgender Waschung mit Wasser erhalten wurde, und bevorzugt als Promotoren mindestens eines der Elemente Fe, Cr enthält.
- Solche Katalysatoren enthalten typischerweise neben Nickel noch 1 bis 30 Gew.-% Al, besonders 2 bis 20 Gew.-% Al, ganz besonders 5 bis 14 Gew.-% Al, 0 bis 10 Gew.-% Cr, besonders 0,1 bis 7 Gew.-% Cr, ganz besonders 1 bis 4 Gew.-% Cr, und/oder 0 bis 10 Gew.-% Fe, besonders 0,1 bis 7 Gew.-% Fe, ganz besonders 1 bis 4 Gew.-% Fe, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Katalysatorgesamtgewicht bezogen sind.
- Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren kann zum Beispiel vorteilhaft ein Nickel-Skelett-Katalysator A 4000 der Firma Johnson Matthey eingesetzt werden. Dieser Katalysator weist folgende Zusammensetzung auf
Al: ≤ 14 Gew.-%, Ni: ≥ 80 Gew.-%, Fe: 1 bis 4 Gew.-%, Cr: 1 bis 4 Gew.-%.
- Die Katalysatoren können gegebenenfalls bei nachlassender Aktivität und/oder Selektivität mit den dem Fachmann bekannten Methoden, wie zum Beispiel in WO 99/33561 und den darin zitierten Schriften veröffentlicht, regeneriert werden.

Die Regenerierung des Katalysators kann im eigentlichen Reaktor (in situ) oder am ausgebauten Katalysator (ex situ) durchgeführt werden. Bei Festbettverfahren wird bevorzugt in situ regeneriert, bei Suspensionsverfahren wird bevorzugt ein Teil des Katalysators kontinuierlich oder diskontinuierlich entnommen, ex situ regeneriert und
5 zurückgeführt.

Die Temperaturen, bei denen die Hydrierung durchgeführt wird, liegen in einem Bereich von 40 bis 150°C, bevorzugt von 70 bis 140°C, insbesondere bei 80 bis 140°C.

10 Der bei der Hydrierung herrschende Druck liegt im Allgemeinen bei 5 bis 300 bar, bevorzugt bei 30 bis 250 bar, besonders bevorzugt bei 40 bis 160 bar.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird BCMI mit einer Rate der Hydrierung zugeführt, die nicht größer ist als die Rate, mit der BCMI mit Wasserstoff bei der Hydrierung reagiert. Die Zuführrate ist bevorzugt so einzustellen, dass quasi Vollumsatz erreicht
15 wird. Dieses wird durch Temperatur, Druck, Art des Gemisches, Menge und Art des Katalysators, des Reaktionsmediums, Durchmischungsgüte des Reaktorinhalts, Verweilzeit etc. beeinflusst.

20 Die Hydrierung wird vorzugsweise in Gegenwart von einem Lösungsmittel, beispielsweise einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Gegebenenfalls kann die Hydrierung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden, da eine vollständige Wasserabtrennung vor der Hydrierung nicht notwendig ist. Beispielsweise kann die Hydrierung in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden, das Wasser in
25 Spuren oder als Nebenkomponente enthält. Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel alleine oder von Lösungsmittelgemischen mit einem Wasserüberschuss ist zwar möglich, aber weniger geeignet als die Verwendung eines organischen Lösungsmittels alleine oder im Überschuss.

30 Ein geeignetes Lösungsmittel, welches ein oder mehrere Komponenten umfassen kann, sollte bevorzugt folgende Eigenschaften aufweisen:

- (a) das Lösungsmittel sollte stabilisierend auf BCMI wirken, insbesondere deren Zersetzung bei den herrschenden Temperaturen verhindern;
- 35 (b) das Lösungsmittel sollte eine gute Wasserstofflöslichkeit zeigen;
- (c) das Lösungsmittel sollte bei den Reaktionsbedingungen inert sein;
- (d) das Reaktionsgemisch (BCMI, gegebenenfalls Wasser sowie Lösungsmittel) sollte unter Reaktionsbedingungen einphasig sein;
- (e) die Lösemittelauswahl sollte im Hinblick auf eine bevorzugt destillative Abtrennung des Produktes im Anschluss an die Hydrierung aus dem Produktstrom er-
40

folgen. Wobei energie- oder apparativ-aufwändige (zum Beispiel engsiedende Gemische oder schwierig zu trennende Azeotrope) Trennungen zu vermeiden sind.

- 5 (f) das Lösungsmittel sollte gut von den Produkten abtrennbar sein, d.h. die Siedetemperatur sollte sich hinreichend von der der Produkte unterscheiden. Hierbei wird eine niedrigere Siedetemperatur als die der Produkte bevorzugt.

10 Bevorzugte Lösungsmittel sind organische Lösungsmittel, beispielsweise Amide, wie N-Methylpyrrolidon (NMP) und Dimethylformamid (DMF), aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sekundäres Butanol und tertiäres Butanol, Amine, Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester und Ether, wie Diisopropylether, Diisobutylether, Glykoldimethylether, Diglykoldimethylether, Dioxan und Tetrahydrofuran (THF). Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Ether
15 verwendet, mehr bevorzugt cyclische Ether und besonders bevorzugt Tetrahydrofuran oder 2-Methyl-Tetrahydrofuran (2-Me-THF). In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Alkohole, insbesondere Methanol, als organisches Lösungsmittel verwendet.

20 Die Verwendung eines organischen Lösungsmittels (inerten organischen Verbindung) erweist sich als vorteilhaft, da dadurch eine Stabilisierung der einzelnen Komponenten des (gegebenenfalls wässrigen) Aminonitrilgemisches, insbesondere in Gegenwart der resultierenden Amine, erzielt werden kann. Außerdem lässt sich durch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln ein Spüleffekt (Reduzierung der Spülzyklen, Vermin-
25 derung der Katalysatorausschleusung) an dem eingesetzten Katalysator erzielen, wodurch dessen Standzeit erhöht beziehungsweise dessen Verbrauch erniedrigt (längere Katalysatorlebensdauer) sowie die Katalysatorbelastung verbessert werden kann. Durch die Verwendung geeigneter Lösungsmittel kann weiterhin die Bildung von weiteren Nebenprodukten wie AEPip vermindert werden.

30 Das Lösungsmittel wird im Gewichtsverhältnis zu dem eingesetzten Aminonitril (BCMI) von 0,1 : 1 bis 15 : 1 eingesetzt. Die Konzentration des Aminonitrilgemisches in der Lösung, in der die Hydrierung durchgeführt wird, sollte so gewählt werden, dass eine geeignete Zuführtrate beziehungsweise Verweilzeit eingestellt werden kann. Es ist be-
35 vorzugt, das Aminonitril zu 5 bis 50 Gew.-% mit dem Lösungsmittel zu vermischen. Bezogen auf die besonders bevorzugten Lösungsmittel Methanol beziehungsweise THF oder 2-Me-THF ist es beispielsweise vorteilhaft, das Aminonitril zu 20 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Lösungsmittel einzusetzen.

Der Anteil an Wasser in der Lösung liegt normalerweise in einem Bereich von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere ≤ 5 Gew.-%. Besonders bevorzugt wird die Hydrierung wasserfrei durchgeführt (Wassergehalt ≤ 0.1 Gew.-%). Die Mengenangaben des Wassers beziehen sich dabei auf das Aminonitril.

5

Gegebenenfalls können in der Lösung, in der die Hydrierung durchgeführt wird, zusätzliche Additive enthalten sein. Als Additive kommen prinzipiell Hydroxide wie Alkalimetallhydroxide, Alkoholate, Amide, Amine in Frage. Vorzugsweise eignen sich als Additive Amine, besonders EDA und Ammoniak, insbesondere EDA. Weiterhin können auch saure Additive, wie zum Beispiel Silikate zusätzlich in der Lösung enthalten sein. Diese Substanzen können als Reinstoff oder gelöst in einem Lösungsmittel zugesetzt werden. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Zusatz von Additiven durchgeführt.

10

15

In einer Ausführungsform des Verfahrens wird der Lösung, in der die Hydrierung durchgeführt wird, kein Ammoniak zugesetzt. Sofern noch Ammoniak in den Edukten beziehungsweise in der gegebenenfalls eingesetzten wässrigen Lösung gelöst ist beziehungsweise als Nebenprodukt bei der Hydrierung freigesetzt wird, ist dies nicht störend. Gegebenenfalls vorhandener Ammoniak kann nach dem Fachmann bekannten Methoden, beispielsweise destillativ, entfernt werden. Sofern auf Ammoniak verzichtet wird, hat dies den Vorteil, dass der Eigendruck des Systems verringert ist.

20

Im erfindungsgemäßen Verfahren können ein (oder mehrere) Lösungsmittel verwendet werden, wobei das Lösungsmittel zunächst mit BCMI vermischt wird. Die erhaltene Lösung, die gegebenenfalls auch Additive enthalten kann, wird anschließend in das den Katalysator enthaltende Reaktionsgefäß zugeführt. Gegebenenfalls kann, beispielsweise bei Semibatch-Verfahren, ein Teil des Lösungsmittels zusammen mit dem Katalysator im Reaktionsgefäß vorgelegt werden, worauf die Lösung zudosiert wird. Bei kontinuierlichen Verfahren kann eine Teilmenge des Lösungsmittels auch separat von der Lösung, die BCMI, das Lösungsmittel und gegebenenfalls das Additiv enthält, in das Reaktionsgefäß zugegeben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zuführung des in der Lösung enthaltenen BCMI mit einer Rate, die nicht größer ist als die Rate, mit der BCMI mit Wasserstoff bei der Hydrierung reagiert. Gegebenenfalls kann, beispielsweise bei Semibatch-Verfahren, ein Teil des Lösungsmittels zusammen mit dem Katalysator im Reaktionsgefäß vorgelegt werden, worauf die Lösung zudosiert wird.

25

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Hydrierung von BCMI im Semibatch-Verfahren mit einem Raney-Cobalt-Katalysator. Vorzugsweise wird als Lösungsmittel 2-Me-THF eingesetzt, die Temperatur beträgt 120°C

40

und der Druck 100 bar. Der Katalysator wird dabei in 2-Me-THF vorgelegt und das Aminonitril (BCMI) in 2h als 18%-ige Lösung zudosiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Me-TETA durch Hydrierung von BCMI kann in üblichen für die Katalyse geeigneten Reaktionsgefäßen in einer Festbett-, Wirbelschicht-, oder Suspensionsfahrweise kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Zur Durchführung der Hydrierung eignen sich Reaktionsgefäße, in denen eine Kontaktierung des Aminonitrils und des Katalysators mit dem gasförmigen Wasserstoff unter Druck möglich ist.

10

Die Hydrierung in Suspensionsfahrweise kann in einem Rührreaktor, Strahlschlaufenreaktor, Strahldüsenreaktor, Blasensäulenreaktor, beziehungsweise in einer Kaskade derartiger gleicher oder verschiedener Reaktoren durchgeführt werden. Für die Hydrierung an einem Festbettkatalysator sind Rohrreaktoren aber auch Rohrbündelreaktoren denkbar.

15

Im Fall eines Festbettkatalysators wird in Sumpf- oder Rieselfahrweise mit dem Aminonitril beaufschlagt. Bevorzugt wird allerdings die Suspensionsfahrweise in semikontinuierlicher und bevorzugt in kontinuierlicher Fahrweise eingesetzt.

20

Die Hydrierung der Nitrilgruppen findet unter Freisetzung von Wärme statt, die in der Regel abgeführt werden muss. Die Wärmeabfuhr kann durch eingebaute Wärmeüberträgerflächen, Kühlmantel oder außenliegende Wärmeüberträger in einem Umlaufkreis um den Reaktor erfolgen. Der Hydrierreaktor beziehungsweise eine Hydrierreaktorkaskade kann in geradem Durchgang gefahren werden. Alternativ ist auch eine Kreislauf-fahrweise möglich, bei der ein Teil des Reaktorausstrages an den Reaktoreingang zurückgeführt wird, bevorzugt ohne vorherige Aufarbeitung des Kreislaufstromes. Damit lässt sich eine optimale Verdünnung der Reaktionslösung erreichen. Insbesondere kann der Kreislaufstrom mittels eines externen Wärmeübertragers auf einfache und kostengünstige Weise gekühlt und somit die Reaktionswärme abgeführt werden. Der Reaktor lässt sich dadurch auch adiabatisch betreiben, wobei der Temperaturanstieg der Reaktionslösung durch den gekühlten Kreislaufstrom begrenzt werden kann. Da der Reaktor selbst dann nicht gekühlt werden muss, ist eine einfache und kostengünstige Bauform möglich. Eine Alternative stellt ein gekühlter Rohrbündelreaktor (nur im Fall des Festbetts) dar. Auch eine Kombination der beiden Fahrweisen ist denkbar. Hierbei wird bevorzugt ein Festbett- einem Suspensionsreaktor nachgeschaltet.

25

30

35

Wie vorstehend bereits ausgeführt, wird im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Hydrierung mindestens ein Me-TETA als Hauptprodukt hergestellt. Darüber hinaus können im erfindungsgemäßen Verfahren im Hydrierungs-Reaktionsgemisch auch Nebenpro-

40

dukte enthalten sein, wie kürzere Ethylenamine (beispielsweise Diethylentriamin/DETA), Hochsieder, cyclische Verbindung (wie AEPip – Aminoethylenpiperazin) oder (unsubstituiertes) TETA als solches. Verfahren zur Abtrennung dieser Nebenprodukte sowie Verfahren zur Auftrennung eines Me-TETA-Gemisches, das eines oder
5 mehrere der in Schema 2 dargestellten Me-TETAs enthält, sind dem Fachmann bekannt. Die Nebenproduktabtrennung und/oder die Auftrennung eines Me-TETA-Gemischs kann beispielsweise durch Destillation oder als chromatographisches Trennverfahren erfolgen. Dies kann gegebenenfalls in Kombination und/oder mehrstufig erfolgen.

10

Das zur Herstellung von BCMI verwendete EDDN kann prinzipiell nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden, siehe beispielsweise WO 2008/104582. Normalerweise wird EDDN hergestellt durch Umsetzung von EDA mit Formaldehyd und Blausäure (HCN). Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von EDA zu Formaldehyd zu HCN 1 : 1,5 : 1,5 bis 1 : 2 : 2 [mol/mol/mol].
15

Sofern nachstehend nicht anders angegeben (Option i) bis iv)), können die Eduktkomponenten von zur EDDN-Herstellung in beliebiger Reihenfolge in das jeweilige Reaktionsgefäß gegeben werden. Beispielsweise kann ein Edukt vollständig vorgelegt werden und ein zweites Edukt zugegeben werden. Vorzugsweise kann EDDN gemäß einer der nachfolgend aufgeführten Optionen i) bis iv) hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird EDDN nach Option i) hergestellt.
20

Gemäß Option i) wird Formaldehyd und HCN zunächst zu Formaldehydcyanhydrin (FACH) umgesetzt, wobei anschließend EDA wiederum mit FACH umgesetzt wird und das molare Verhältnis von EDA zu FACH 1 : 1,5 bis 1 : 2 [mol/mol] beträgt. EDA, Formaldehyd und HCN sind kommerziell erhältliche Produkte oder können prinzipiell nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Vorzugsweise wird EDA im erfindungsgemäßen Verfahren in Form seiner freien Base eingesetzt, gegebenenfalls
25 können jedoch auch Salze wie das Dihydrochlorid von EDA als Edukt verwendet werden.
30

Die Umsetzung von Formaldehyd und HCN ist dem Fachmann bekannt. Die Herstellung von FACH kann durch Umsetzung von wässrigem Formaldehyd mit Blausäure
35 erfolgen. Vorzugsweise liegt Formaldehyd als 30 bis 50 %ige wässrige Lösung vor, Blausäure wird vorzugsweise in 90 bis 100 %iger Reinheit eingesetzt. Diese Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei einem pH-Wert von 5,5, der vorzugsweise mit Natronlauge oder Ammoniak eingestellt wird. Die Umsetzung kann bei Temperaturen von 20 bis 70°C beispielsweise im Schlaufen- und/oder Rohrreaktor erfolgen.
40

Anstelle von aufgereinigter Blausäure (HCN) kann auch HCN-Rohgas in wässriger Formaldehyd-Lösung unter den oben genannten Bedingungen zu FACH chemisobiert werden. Das HCN-Rohgas wird vorzugsweise durch Pyrolyse von Formamid hergestellt und enthält neben Wasser insbesondere geringe Anteile an Ammoniak.

5

Gegebenenfalls kann die erhaltene wässrige FACH-Lösung durch schonende Vakuumeindampfung, beispielsweise mit einem Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfer, aufkonzentriert und von Leichtsiedern, insbesondere von Blausäure befreit werden. Vorzugsweise erfolgt eine Aufkonzentrierung auf eine 50-80 %ige FACH-Lösung. Vor der

10 Aufkonzentrierung ist eine Stabilisierung der FACH-Lösung durch Erniedrigung des pH-Wertes auf ≤ 4 , bevorzugt auf ≤ 3 vorteilhaft, beispielsweise durch Säurezugabe, zum Beispiel durch Zugabe von Phosphorsäure oder vorzugsweise von Schwefelsäure.

15 Vorzugsweise beträgt in Option i) das molare Verhältnis von EDA zu FACH ungefähr 1 : 1,8 bis 1 : 2 [mol/mol], insbesondere ca. 1 : 2 [mol/mol].

Nach Option ii) wird EDDN durch Umsetzung eines Ethylendiamin-Formaldehyd-Addukt (EDFA) mit Blausäure (HCN) umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von ED-

20 FA zu HCN 1 : 1,5 bis 1 : 2 [mol/mol] beträgt. Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von EDFA zu HCN 1 : 1,8 bis 1 : 2 [mol/mol], insbesondere ca. 1 : 2 [mol/mol]. EDFA wird vorzugsweise durch Vermischen von in etwa äquimolaren Mengen an EDA und Formaldehyd hergestellt.

25 Gemäß Option iii) wird EDA mit einem Gemisch aus Formaldehyd und Blausäure (GFB) umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von EDA zu GFB 1 : 1,5 bis 1 : 2 [mol/mol] beträgt. Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von EDA zu GFB 1 : 1,8 bis 1 : 2 [mol/mol], insbesondere ca. 1 : 2 [mol/mol]. Vorzugsweise wird das GFB durch

30 Vermischen von in etwa äquimolaren Mengen aus Formaldehyd und Blausäure hergestellt.

Gemäß Option iv) wird EDA mit Formaldehyd und Blausäure (HCN) zeitlich (parallel) umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von EDA zu Formaldehyd zu HCN 1 : 1,5 : 1,5 bis 1 : 2 : 2 [mol/mol/mol] beträgt. Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von

35 EDA zu Formaldehyd zu HCN 1 : 1,8 : 1,8 bis 1 : 2 : 2 [mol/mol/mol], insbesondere ca. 1 : 2 : 2 [mol/mol/mol]. Vorzugsweise werden in dieser Ausführungsform die drei Eduktkomponenten zeitgleich oder schrittweise in gleichen molaren Teilmengen bezogen auf die jeweilige Eduktgesamtmenge in das Reaktionsgefäß zugegeben.

Unter Umständen können die jeweiligen Edukte beziehungsweise Zwischenprodukte direkt im Anschluss an ihre Herstellung im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Beispielsweise kann in Option i) FACH ohne vorherige Isolierung im erfindungsgemäßen Verfahren als Edukt eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann jedoch
5 FACH im Anschluss an dessen Herstellung zuerst isoliert werden, um anschließend im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt zu werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die EDDN-Herstellung frei oder zumindest im Wesentlichen frei von Cyanosalzen, wie KCN, durchgeführt.
10

Die EDDN-Herstellung wird normalerweise in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von EDDN die Edukte in wässriger Phase umgesetzt. Gegebenenfalls können neben Wasser noch weitere, dem Fachmann bekannte Lösungsmittel verwendet werden, die mit
15 Wasser mischbar sind. Weniger bevorzugt werden jedoch Alkohole, insbesondere Methanol als Lösungsmittel verwendet.

Die EDDN-Herstellung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 10 bis 90°C, insbesondere bei 30 bis 70°C durchgeführt. Die Reaktion kann bei Normaldruck oder gegebenenfalls auch bei erhöhtem Druck (Überdruck) durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die EDDN-Herstellung in einem Rohrreaktor oder einer Rührkesselkaskade durchgeführt. Vorzugsweise kann die EDDN-Herstellung auch als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden, insbesondere als großtechnisches Verfahren.
20

Sofern bei der Herstellung von EDDN das entsprechende Mononitril Ethylendiaminmonooxonitril (EDMN) als Nebenprodukt gebildet wird, kann dieses vorzugsweise im Anschluss an die EDDN-Synthese nach dem Fachmann bekannten Methoden abgetrennt werden. Gegebenenfalls kann aber auch ein Aminonitrilgemisch enthaltend EDDN und EDMN im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Die aus
30 EDMN gebildeten Folgeprodukte bei der anschließenden Umsetzung mit Formaldehyd oder der Hydrierung können ebenfalls nach dem Fachmann bekannten Methoden von BCMI beziehungsweise Me-TETA abgetrennt werden. Vorzugsweise erfolgt die EDDN-Herstellung jedoch so, dass ein geringer Anteil an EDMN vorliegt. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an EDMN sowie eventuell an noch weiteren Nebenprodukten, beispielsweise sonstigen Aminonitrilen, ≤ 10 Gew.-%, insbesondere ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf EDDN.
35

Im Anschluss an die EDDN-Herstellung oder gegebenenfalls im Anschluss an die BCMI-Herstellung kann im erfindungsgemäßen Verfahren vor der Hydrierung eine
40 Leichtsieder-Abtrennung durchgeführt werden. Sofern zur Herstellung von EDDN

FACH verwendet wird, kann die Leichtsiederabtrennung bereits vor der Umsetzung von FACH mit EDA erfolgen. Vorzugsweise werden als Leichtsieder Blausäure (HCN) abgetrennt. HCN kann dabei auch als Zersetzungsprodukt von FACH auftreten. Weiterhin kann an dieser Stelle eventuell von Ammoniak abgetrennt werden. Vorzugsweise erfolgt die Abtrennung durch Destillation, beispielsweise in Form einer Dünnschichtverdampfung wie zum Beispiel einer Sambahy-Destillation. Gegebenenfalls kann das Reaktionsgemisch auch mit Stickstoff gestrippt werden.

Außer der Leichtsiederabtrennung kann mit dem EDDN und/oder dem BCMI ein Reinigungsschritt durch Adsorption von Verunreinigungen an einem Absorbens, zum Beispiel Aktivkohle oder Ionenaustauscher, durchgeführt werden. Dies kann zum Beispiel in einer mit dem Absorbens gefüllten Absorptionskolonne erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Me-TETAs, insbesondere die Verwendung von Mono-Me-TETAs. Die erfindungsgemäßen Me-TETAs können zur Herstellung von Beschichtungen, Haftvermittlern, Haftmittel, Verbundstoffen, Plastik, auf Cellulose basierenden Chemikalien, Papierhilfsstoffen oder Hilfsstoffe zur Gewinnung oder Förderung von Öl, Kohle oder Gas verwendet werden.

20

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die vorliegende Erfindung.

Aminonitrilsynthese

25 **Beispiel 1:** BCMI Synthese

Eine Lösung von EDDN (50.0 g, 360 mmol) in Formaldehyd (36.0 g, 360 mmol, 30 Gew.-% in H₂O) in einem Dreihalskolben wird für 15 min bei 90°C gerührt und anschließend im Eisbad abgekühlt. Mittels Sambahy wird bei 75°C und 50 mbar das Wasser bis zu einem Restgehalt von 1.5 Gew.-% abgetrennt. Zur weiteren Wasserabtrennung wird das Destillat in CH₂Cl₂ (60 mL) aufgenommen, die Lösung über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Zielverbindung BCMI (46.0 g, 307 mmol, 0.1 Gew.-% Restwassergehalt) wird als orangenes Öl analysenrein erhalten.

35 **Hydrierung**

Generelles:

Die Hydrierung erfolgt in 2-Me-THF als Lösungsmittel bei 120°C und 100bar im Semi-batch-Verfahren. Dazu wird der Katalysator Raney-Cobalt 2724 der Firma Grace Division in 2-Me-THF vorgelegt und eine Lösung der jeweiligen Aminonitrile in 2-Me-THF

40

über 120 min zudosiert und für weitere 60 min nachgerührt. Für die Auswertung der Versuche wird ein interner Standard (DEGDME) mit zudosiert. Zur Analyse wird der zweiphasige Reaktionsaustrag mit Methanol homogenisiert. Die Auswertung erfolgt in Gew.%.

5

Analysenmethode zur Identifizierung der Komponenten der jeweiligen Reaktionsgemische :

	Säule:	DB 1, 60 m, 0,32 mm, 1,0 µm
10	Gaschromatograph:	HP 5890 mit Autosampler
	Injektortemperatur:	250°C
	Detektortemperatur:	300°C
	Temperaturprogramm:	200°C - 15 min isotherm – 5°C/min – 280°C
	Interner Standard:	DE GDME
15	Auswertung:	HP ChemStation

Beispiel 2: Hydrierung BCMI

In einem 300 mL Miniplantautoklav mit Einrichtungen zur Absicherung von Druck und Temperatur wurden 4,7 g Ra-Co 2724 der Firma Grace Division in 40 g 2-Me-THF vor-
20 gelegt. Der Autoklav wird auf 120°C hochgeheizt und Wasserstoff bis zu einem Gesamtdruck von 100 bar aufgespresst. Innerhalb von 120 min wird eine Mischung aus 18 g BCMI, 1,8 g DEGDME und 98 g 2-Me-THF zudosiert. Die Reaktionsmischung wird für weitere 60 min unter Reaktionsbedingungen gerührt. Der Austrag wird mittels Methanol homogenisiert und über GC analysiert. Folgende Selektivitäten werden ge-
25 funden: 44,5% tert.-Me-TETA, 47,2% sek.-Me-TETA, 6,4% TETA und 1,3% AEPIP.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Triethylentetraamin, das mit mindestens einer Methylgruppe substituiert ist (Me-TETA), umfassend die Hydrierung von Biscyanomethylimidazolidin (BCMI) in Gegenwart eines Katalysators.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Me-TETA ausgewählt ist aus Triethylentetraamin, das mit einer Methylgruppe substituiert ist (mono-Me-TETA), Triethylentetraamin, das mit zwei Methylgruppen substituiert ist (bis-Me-TETA), oder Triethylentetraamin, das mit drei Methylgruppen substituiert ist (tris-Me-TETA).
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Me-TETA ausgewählt ist aus N-2-Aminoethyl-N'-(2-N''-methylaminoethyl)-1,2-ethandiamin (sek-Me-TETA) oder N-2-Aminoethyl-N-methyl-N'-2-aminoethyl-1,2-ethandiamin (tert-Me-TETA).
15
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Hydrierung von BCMI ein Gemisch enthaltend mindestens 2 Me-TETAs anfällt.
20
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Me-TETA aus dem bei der Hydrierung anfallenden Me-TETA-Gemisch isoliert wird.
25
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Raney-Katalysator eingesetzt wird, bevorzugt ein Raney-Nickel- oder ein Raney-Kobalt-Katalysator, insbesondere ein Raney-Kobalt-Skelett-Katalysator, der aus einer Co/Al-Legierung durch Laugung mit wässriger Alkalimetallhydroxid-Lösung erhalten wurde und der als Promotor mindestens eines der Elemente Fe, Ni oder Cr enthält.
30
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels, insbesondere 2-Methyl-Tetrahydrofuran (2-Me-THF), Tetrahydrofuran (THF) oder Methanol, durchgeführt wird.
35
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 30 bis 250 bar und/oder die Temperatur 80°C bis 140°C beträgt.
40

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart eines Additivs, insbesondere in Gegenwart von Ethylendiamin (EDA) oder Ammoniak, durchgeführt wird.
- 5 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass BCMI hergestellt wird durch Umsetzung von Ethylendiamindiacetonitril (EDDN) und Formaldehyd.
- 10 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass im BCMI-haltigen Reaktionsgemisch enthaltenes Wasser durch eine Destillation abgetrennt wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur Destillation von Wasser ein Dünnschichtverdampfer, insbesondere ein Sambahy, eingesetzt wird.
- 15 13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass EDDN hergestellt wird durch Umsetzung von EDA mit Formaldehyd und Blausäure (HCN).
- 20 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die EDDN-Herstellung gemäß einer der Optionen i) bis iv) durchgeführt wird, wobei
- 25 i) Formaldehyd und HCN zunächst zu Formaldehydcyanhydrin (FACH) und anschließend Ethylendiamin (EDA) mit FACH umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von EDA zu FACH 1 : 1,5 bis 1 : 2 [mol/mol] beträgt, oder
- 30 ii) ein Ethylendiamin-Formaldehyd-Addukt (EDFA) mit HCN umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von EDFA zu HCN 1 : 1,5 bis 1 : 2 [mol/mol] beträgt, oder
- 35 iii) EDA mit einem Gemisch aus Formaldehyd und Blausäure (GFB) umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von EDA zu GFB 1 : 1,5 bis 1 : 2 [mol/mol] beträgt, oder
- 40 iv) EDA zeitgleich mit Formaldehyd und HCN umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von EDA zu Formaldehyd zu HCN 1 : 1,5 : 1,5 bis 1 : 2 : 2 [mol/mol/mol] beträgt.

15. Triethylentetraamin, das mit mindestens einer Methylgruppe substituiert ist (Me-TETA).
- 5 16. Triethylentetraamin gemäß Anspruch 15 ausgewählt aus Triethylentetraamin, das mit einer Methylgruppe substituiert ist (mono-Me-TETA), Triethylentetraamin, das mit zwei Methylgruppen substituiert ist (bis-Me-TETA) oder Triethylentetraamin, das mit drei Methylgruppen substituiert ist (tris-Me-TETA).
- 10 17. Triethylentetraamin gemäß Anspruch 15 oder 16, wobei das Me-TETA ausgewählt ist aus N-2-Aminoethyl-N'-(2-N''-methylaminoethyl)-1,2-ethandiamin (sek-Me-TETA) oder N-2-Aminoethyl-N-methyl-N'-2-aminoethyl-1,2-ethandiamin.
- 15 18. Verwendung von Me-TETA gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17 zur Herstellung von Beschichtungen, Haftvermittlern, Haftmittel, Verbundstoffen, Plastik, auf Cellulose basierenden Chemikalien, Papierhilfsstoffen oder Hilfsstoffe zur Gewinnung oder Förderung von Öl, Kohle oder Gas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/058287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D207/327 C07C211/14
ADD.

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)
C07D 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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 044 053 A (BRENNAN MICHAEL E ET AL) 23 August 1977 (1977-08-23) Verbindung mit RN:62246-47-6; column 11, line 16; example VI	15,16
X	US 3 026 203 A (CHAMBERS JR VAUGHAN CRANDALL ET AL) 20 March 1962 (1962-03-20)	15,16
A	column 1, line 70 - column 2, line 3	1-14
X	US 2 828 276 A (DE GROOTE MELVIN ET AL) 25 March 1958 (1958-03-25) column 20, line 30 - line 35	15,16
X	US 3 240 664 A (EARLE JR RALPH H) 15 March 1966 (1966-03-15) claims 1,5	15,16,18
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2010

Date of mailing of the international search report

17/09/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/058287

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 839 480 A (HEINRICH OTT GUSTAV ET AL) 17 June 1958 (1958-06-17) claim 8 -----	15,16,18
X	DATABASE REGISTRY [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 16 November 1984 (1984-11-16), XP002598988 Database accession no. RN:65379-59-1 * abstract -----	15-17
A	DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1966, XP002598989 Database accession no. RID:4054501 & Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 31,1966,2915-2926 -----	1-14
A	US 2006/041170 A1 (JONAS MARCO [CH] ET AL) 23 February 2006 (2006-02-23) figures 1,2 -----	1-14
X	US 3 825 521 A (MIZUSHIRO K ET AL) 23 July 1974 (1974-07-23) example 285; table 4 -----	15,16
X	US 2 743 243 A (DE GROOTE MELVIN) 24 April 1956 (1956-04-24) column 12 - line 10 -----	15,16
X	DE 11 48 866 B (WOLFEN FILMFAB VEB) 16 May 1963 (1963-05-16) line 28 - column 2 -----	15,16
X	DATABASE WPI Week 200827 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-D75610 XP002599095 & JP 2008 056849 A (TOSOH CORP) 13 March 2008 (2008-03-13) * abstract -----	15,16,18
X	DATABASE REGISTRY [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1 October 2004 (2004-10-01), XP002599096 Database accession no. RN:755713-79-2 * abstract -----	15,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/058287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4044053	A	23-08-1977	AU 498162 B2	15-02-1979
			AU 1444076 A	08-12-1977
			CA 1069136 A1	31-12-1979
			DE 2624135 A1	23-12-1976
			ES 448409 A1	16-11-1977
			FR 2313352 A1	31-12-1976
			GB 1492014 A	16-11-1977
			IT 1063357 B	11-02-1985
			JP 1131267 C	17-01-1983
			JP 52000209 A	05-01-1977
			JP 57014662 B	25-03-1982
			NL 7605637 A	06-12-1976
			NO 761858 A	03-12-1976
			SE 437264 B	18-02-1985
SE 7606173 A	03-12-1976			
US 3026203	A	20-03-1962	NONE	
US 2828276	A	25-03-1958	NONE	
US 3240664	A	15-03-1966	AU 113966 A	03-08-1967
			DE 1595791 A1	12-02-1970
			GB 1088625 A	25-10-1967
			NL 6601585 A	09-08-1967
US 2839480	A	17-06-1958	BE 540444 A	
			CH 338024 A	30-04-1959
			DE 966281 C	18-07-1957
			FR 1135818 A	03-05-1957
			GB 811310 A	02-04-1959
			NL 95628 C	
NL 199568 A				
US 2006041170	A1	23-02-2006	US 2010173994 A1	08-07-2010
US 3825521	A	23-07-1974	NONE	
US 2743243	A	24-04-1956	NONE	
DE 1148866	B	16-05-1963	BE 581936 A	
JP 2008056849	A	13-03-2008	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/058287

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D207/327 C07C211/14
 ADD.

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D 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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 044 053 A (BRENNAN MICHAEL E ET AL) 23. August 1977 (1977-08-23) Verbindung mit RN:62246-47-6; Spalte 11, Zeile 16; Beispiel VI -----	15,16
X	US 3 026 203 A (CHAMBERS JR VAUGHAN CRANDALL ET AL) 20. März 1962 (1962-03-20) Spalte 1, Zeile 70 - Spalte 2, Zeile 3 -----	15,16
A		1-14
X	US 2 828 276 A (DE GROOTE MELVIN ET AL) 25. März 1958 (1958-03-25) Spalte 20, Zeile 30 - Zeile 35 -----	15,16
X	US 3 240 664 A (EARLE JR RALPH H) 15. März 1966 (1966-03-15) Ansprüche 1,5 -----	15,16,18
	-/--	

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2010	17/09/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Voyiazoglou, D
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/058287

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 839 480 A (HEINRICH OTT GUSTAV ET AL) 17. Juni 1958 (1958-06-17) Anspruch 8 -----	15,16,18
X	DATABASE REGISTRY [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 16. November 1984 (1984-11-16), XP002598988 Database accession no. RN:65379-59-1 * Zusammenfassung -----	15-17
A	DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1966, XP002598989 Database accession no. RID:4054501 & Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 31,1966,2915-2926 -----	1-14
A	US 2006/041170 A1 (JONAS MARCO [CH] ET AL) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Abbildungen 1,2 -----	1-14
X	US 3 825 521 A (MIZUSHIRO K ET AL) 23. Juli 1974 (1974-07-23) Beispiel 285; Tabelle 4 -----	15,16
X	US 2 743 243 A (DE GROOTE MELVIN) 24. April 1956 (1956-04-24) Spalte 12 - Zeile 10 -----	15,16
X	DE 11 48 866 B (WOLFEN FILMFAB VEB) 16. Mai 1963 (1963-05-16) Zeile 28 - Spalte 2 -----	15,16
X	DATABASE WPI Week 200827 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-D75610 XP002599095 & JP 2008 056849 A (TOSOH CORP) 13. März 2008 (2008-03-13) * Zusammenfassung -----	15,16,18
X	DATABASE REGISTRY [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1. Oktober 2004 (2004-10-01), XP002599096 Database accession no. RN:755713-79-2 * Zusammenfassung -----	15,16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/058287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4044053	A	23-08-1977	AU 498162 B2	15-02-1979
			AU 1444076 A	08-12-1977
			CA 1069136 A1	31-12-1979
			DE 2624135 A1	23-12-1976
			ES 448409 A1	16-11-1977
			FR 2313352 A1	31-12-1976
			GB 1492014 A	16-11-1977
			IT 1063357 B	11-02-1985
			JP 1131267 C	17-01-1983
			JP 52000209 A	05-01-1977
			JP 57014662 B	25-03-1982
			NL 7605637 A	06-12-1976
			NO 761858 A	03-12-1976
			SE 437264 B	18-02-1985
			SE 7606173 A	03-12-1976
US 3026203	A	20-03-1962	KEINE	
US 2828276	A	25-03-1958	KEINE	
US 3240664	A	15-03-1966	AU 113966 A	03-08-1967
			DE 1595791 A1	12-02-1970
			GB 1088625 A	25-10-1967
			NL 6601585 A	09-08-1967
US 2839480	A	17-06-1958	BE 540444 A	
			CH 338024 A	30-04-1959
			DE 966281 C	18-07-1957
			FR 1135818 A	03-05-1957
			GB 811310 A	02-04-1959
			NL 95628 C	
NL 199568 A				
US 2006041170	A1	23-02-2006	US 2010173994 A1	08-07-2010
US 3825521	A	23-07-1974	KEINE	
US 2743243	A	24-04-1956	KEINE	
DE 1148866	B	16-05-1963	BE 581936 A	
JP 2008056849	A	13-03-2008	KEINE	