

(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
17. Januar 2008 (17.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/006748 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 23/89 (2006.01) **C07D 295/02** (2006.01)
C07C 209/26 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/056723

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2007 (04.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06117251.6 14. Juli 2006 (14.07.2006) EP

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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*): **KUBANEK, Petr** [DE/DE]; Gontardstr. 31, 68163 Mannheim (DE). **HOFFER, Bram Willem** [NL/DE]; Werderstr. 17, 69120 Heidelberg (DE). **SCHWAB, Ekkehard** [DE/DE]; Berwartsteinstr.4, 67434 Neustadt (DE). **MELDER, Johann-Peter** [DE/DE]; Fichtenstr. 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **EVERS, Holger** [DE/DE]; Werinherstr. 101, 81541 München (DE). **GERLACH, Till** [DE/DE]; Karl-Dillinger Str. 31, 67071 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES AMINS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an amine by reacting a primary or secondary alcohol, aldehyde and/or ketone with hydrogen and a nitrogen compound, selected from the group comprising ammonia, primary and secondary amines, in the presence of a zirconium dioxide-containing catalyst and a nickel-containing catalyst. The catalytically active weight of the catalyst, prior to reduction with hydrogen, contains oxygen-containing compounds of zirconium, copper, nickel and cobalt and 0,5 to 6 wt.-% oxygen-containing compounds of silver, calculated as AgO.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, in Gegenwart eines zirkoniumdioxid- und nickelhaltigen Katalysators, wobei die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Kobalts und im Bereich von 0,5 bis 6 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers, berechnet als AgO, enthält.

WO 2008/006748 A1

Verfahren zur Herstellung eines Amins

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft zirkoniumdioxid- und nickelhaltige Katalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, in Gegenwart eines zirkoniumdioxid- und nickelhaltigen Katalysators.
- 10 Die Verfahrensprodukte finden u.a. Verwendung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kraftstoffadditiven (US-A-3,275,554; DE-A-21 25 039 und DE-A-36 11 230), Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern und/oder Emulgatoren.
- 15 US 4,153,581 (Habermann) betrifft die Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mittels spezifischer Co/Cu – Katalysatoren, die Fe, Zn und/oder Zr enthalten.
- 20 US 4,152,353 (Dow) betrifft die Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mittels spezifischer Ni/Cu – Katalysatoren, die Fe, Zn und/oder Zr enthalten.
- 25 Aus der EP-A1-382 049 (BASF AG) sind Katalysatoren, die sauerstoffhaltige Zirkonium-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelverbindungen enthalten, und Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen bekannt. Der bevorzugte Zirkoniumoxidgehalt dieser Katalysatoren beträgt 70 bis 80 Gew.-% (loc. cit.: Seite 2, letzter Absatz; Seite 3, 3. Absatz; Beispiele). Diese Katalysatoren zeichnen sich zwar durch eine gute Aktivität und Selektivität aus, zeigen allerdings verbesserungswürdige Standzeiten.
- 30 Aus der EP-A2-514 692 (BASF AG) sind Kupfer-, Nickel- und/oder Kobalt-, Zirkonium- und/oder Aluminiumoxid enthaltende Katalysatoren zur katalytischen Aminierung von Alkoholen in der Gasphase mit Ammoniak oder primären Aminen und Wasserstoff bekannt. Diese Patentanmeldung lehrt, dass bei diesen Katalysatoren das Atomverhältnis von Nickel zu Kupfer 0,1 bis 1,0, bevorzugt 0,2 bis 0,5 (vgl. loc. cit.: Beispiel 1) betragen muss, da ansonsten bei der Aminierung von Alkoholen in erhöhtem Maße ausbeutemindernde Nebenprodukte auftreten (loc. cit.: Beispiele 6 und 12). Als Träger wird bevorzugt Aluminiumoxid (loc. cit.: Beispiele 1 bis 5 und 7 bis 11) verwendet.
- 35 Aus der EP-A1-696 572 und der EP-A-697 395 (beide BASF AG) sind Nickel-, Kupfer-, Zirkoniumoxid und Molybdänoxid enthaltende Katalysatoren zur katalytischen Aminierung von Alkoholen mit Stickstoffverbindungen und Wasserstoff bekannt. Mit diesen
- 40

Katalysatoren werden zwar hohe Umsätze erzielt, aber es können sich Nebenprodukte bilden, die selbst bzw. deren Folgeprodukte in der Aufarbeitung stören.

5 EP-A2-905 122 (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen und Stickstoffverbindungen unter Verwendung eines Katalysators, dessen katalytisch aktive Masse sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers und Nickels und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kobalts oder Molybdäns enthält.

10 EP-A-1 035 106 (BASF AG) betrifft die Verwendung von Katalysatoren enthaltend sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers und Nickels zur Herstellung von Aminen durch aminierende Hydrierung von Aldehyden oder Ketonen.

15 EP-A1-963 975 und EP-A2-1 106 600 (beide BASF AG) beschreiben Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen bzw. Aldehyden oder Ketonen und Stickstoffverbindungen unter Verwendung eines Katalysators, dessen katalytisch aktive Masse 22-40 Gew.-% (bzw. 22-45 Gew.-%) sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, 1-30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers und jeweils 15-50 Gew.-% (bzw. 5-50 Gew.-%) sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels und Kobalts enthält.
20 Auch WO-A-03/076386 und EP-A1-1 431 271 (beide BASF AG) lehren Katalysatoren des o.g. Typs für Aminierungen.

25 WO-A1-03/051508 (Huntsman Petrochemical Corp.) betrifft Verfahren zur Aminierung von Alkoholen unter Verwendung von spezifischen Cu/Ni/Zr/Sn – haltigen Katalysatoren, die in einer weiteren Ausgestaltung Cr statt Zr enthalten (siehe Seite 4, Zeilen 10-16).

30 Die europäische Patentanmeldung Nr. 06101339.7 vom 06.02.06 (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aminodiglykol (ADG) und Morpholin durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammoniak in Gegenwart eines Übergangsmetall-Heterogenkatalysators, wobei die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor der Behandlung mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Kobalts enthält und der Katalysatorformkörper spezifische Dimensionen aufweist.

35

Vier parallele europäische Patentanmeldungen mit gleichem Anmeldetag (alle BASF AG) betreffen bestimmte dotierte, zirkoniumdioxid-, kupfer- und nickelhaltige Katalysatoren und ihre Verwendung in Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff
40 und Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin.

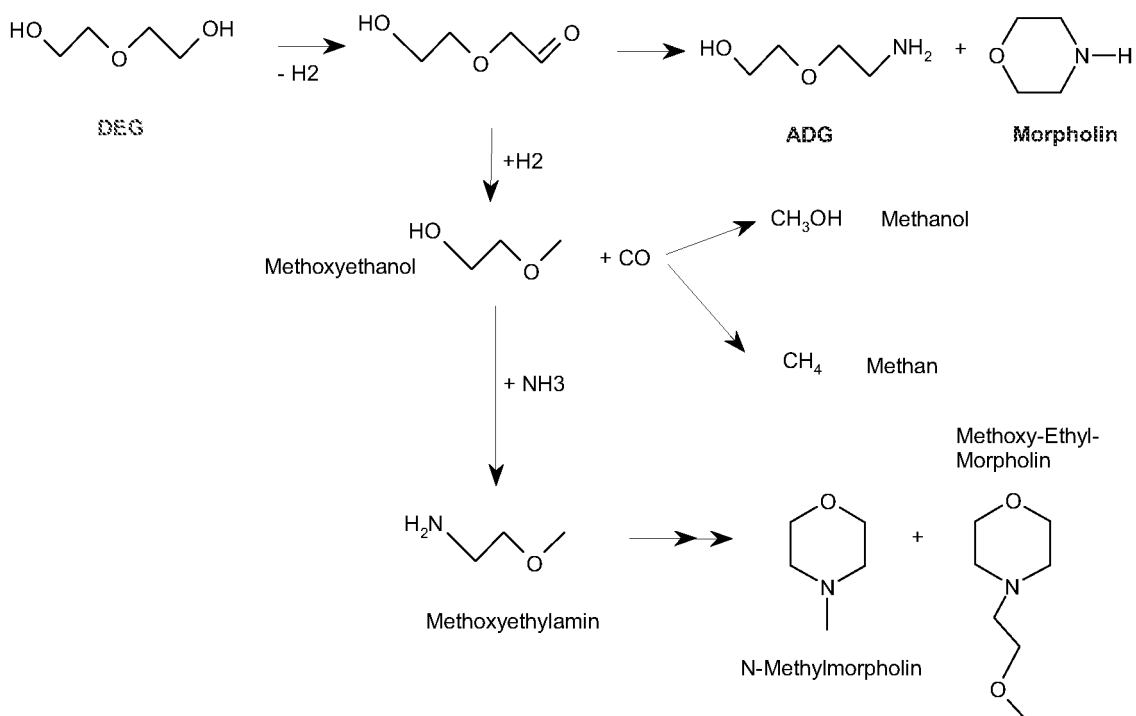
Beim Einsatz der sehr aktiven Katalysatoren des Stands der Technik, insbesondere auch der Katalysatoren gemäß EP-A1-696 572, EP-A1-963 975 und EP-A2-1 106 600 (s.o.) kann es bei den Edukten (Alkohole, Aldehyd, Keton) bei erhöhter Temperatur verstärkt zur Decarbonylierung der (gegebenenfalls intermediär entstandenen) Carbo-

5 nylfunktion kommen. Die Bildung von Methan durch Hydrierung von Kohlenmonoxid (CO) führt aufgrund der großen freiwerdenden Hydrierwärme zu einer ‚Durchgefahr‘, d.h. einem unkontrollierten Temperaturanstieg im Reaktor. Wird CO durch Amine abgefangen, kommt es zur Bildung von Methylgruppen-haltigen Nebenkomponenten.

10 Bei der Aminierung von Diethylenglykol (DEG) kommt es beispielsweise verstärkt zur Bildung von unerwünschtem Methoxyethanol bzw. Methoxyethylamin.

Beim Beispiel der Aminierung von Diethylenglykol (DEG) wird die „Decarbonylierung“ insbesondere als die Summe von unerwünschten Komponenten (Methanol, Methoxyethanol, Methoxyethylamin, N-Methylmorpholin und Methoxy-Ethyl-Morpholin) betrachtet, die gemäß dem Reaktionsnetzwerk aus DEG über Methoxyethanol entstehen:

15



20 Als Reaktionsmechanismus der Aminierung von primären oder sekundären Alkoholen wird angenommen, dass der Alkohol zunächst an einem Metallzentrum zum entsprechenden Aldehyd dehydriert wird. Hierbei kommt dem Kupfer als Dehydrierkomponente vermutlich besondere Bedeutung zu. Werden Aldehyde zur Aminierung eingesetzt, entfällt dieser Schritt.

25

Der gebildete bzw. eingesetzte Aldehyd kann durch Reaktion mit Ammoniak oder primärem oder sekundärem Amin unter Wasserabspaltung und anschließender Hydrie-

5
10
15
20
25
30

rung aminiert werden. Diese Kondensation des Aldehyds mit der o.g. Stickstoffverbin-
dung wird vermutlich durch saure Zentren des Katalysators katalysiert. In einer uner-
wünschten Nebenreaktion kann der Aldehyd aber auch decarbonyliert werden, d.h.
dass die Aldehydfunktion als CO abgespalten wird. Die Decarbonylierung bzw. Metha-
nisierung findet vermutlich an einem metallischen Zentrum statt. Das CO wird an dem
Hydrierkatalysator zu Methan hydriert, so dass die Methanbildung das Ausmaß der
Decarbonylierung anzeigt. Durch die Decarbonylierung entstehen die oben erwähnten
unerwünschten Nebenprodukte wie z.B. im o.g. Fall Methoxyethanol und/oder Metho-
xyethylamin.

10
15
20
25
30

Es handelt sich bei der erwünschten Kondensation des Aldehyds mit Ammoniak oder
primärem oder sekundärem Amin und bei der unerwünschten Decarbonylierung des
Aldehyds um Parallelreaktionen, von denen die erwünschte Kondensation vermutlich
säurekatalysiert ist, während die unerwünschte Decarbonylierung durch metallische
Zentren katalysiert ist.

20
25
30
35
40

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Wirtschaftlichkeit bisheriger
Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Aldehyden oder Ketonen und der Aminie-
rung von Alkoholen zu verbessern und einem Nachteil oder mehreren Nachteilen des
Standes der Technik, insbesondere den o.g. Nachteilen, abzuhelpen. Es sollten Kataly-
satoren gefunden werden, die technisch in einfacher Weise herzustellen sind und die
es erlauben, die o.g. Aminierungen mit hohem Umsatz, hoher Ausbeute, Raum-Zeit-
Ausbeuten (RZA), Selektivität, Katalysatorstandzeit bei gleichzeitig hoher mechani-
scher Stabilität des Katalysatorformkörpers und geringer ‚Durchgehgefahr‘, durchzu-
führen. Die Katalysatoren sollen demnach eine hohe Aktivität und unter den Reakti-
onsbedingungen eine hohe chemische und mechanische Stabilität aufweisen.

30
35
40

[Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ‚Produktmenge / (Katalysatorvolumen •
Zeit)‘ (kg/(l_{Kat.} • h)) und/oder ‚Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)‘ (kg/(l_{Reaktor} • h)).

35
40

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einesamins durch Umsetzung eines
primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und
einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und se-
kundäre Amine, in Gegenwart eines zirkoniumdioxid- und nickelhaltigen Katalysators
gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die katalytisch aktive Masse des
Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff
sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Kobalts und im
Bereich von 0,5 bis 6 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers, berechnet
als AgO, enthält.

Darüber hinaus wurden Katalysatoren gefunden, die sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Kobalts und im Bereich von 0,5 bis 6 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers, berechnet als AgO, enthalten.

- 5 Insbesondere wurden Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor deren Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von
10 bis 75 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO₂,
1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,
10 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und
10 10 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, und
0,5 bis 6 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers, berechnet als AgO, enthält
und ihre Verwendung im o.g. Aminierungsverfahren, insbesondere im Verfahren zur Umsetzung von DEG mit Ammoniak, gefunden.

15

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die Aktivität des Katalysators zur Aminierung von primären oder sekundären Alkoholen, Aldehyden und/oder Ketonen in Gegenwart von H₂, z.B. die Aminierung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammoniak zu Aminodiglykol und Morpholin, durch den zusätzlichen Gehalt der Zirkonium-Kupfer-Nickel-Kobalt-
20 Katalysatoren an Ag, im wesentlichen zumindest gleich bleibt, gleichzeitig aber das Ausmaß der unerwünschten Decarbonylierungsreaktion abnimmt und damit die Selektivität der Aminierungsreaktion zunimmt.

25

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist eine kontinuierliche Fahrweise.

30

Für die Synthese in der Gasphase werden die Edukte gezielt, bevorzugt in einem Kreisgasstrom, verdampft und gasförmig dem Reaktor zugeführt. Geeignete Amine für eine Gasphasensynthese sind Amine, die aufgrund ihrer Siedepunkte und der Siedepunkte ihrer Edukte verfahrenstechnisch im Rahmen der Prozessparameter in der Gasphase gehalten werden können. Das Kreisgas dient zum einen der Verdampfung der Edukte und zum anderen als Reaktionspartner für die Aminierung.

35

In der Kreisgasfahrweise werden die Ausgangsstoffe (Alkohol, Aldehyd und/oder Keton, Wasserstoff und die Stickstoffverbindung) in einem Kreisgasstrom verdampft und gasförmig dem Reaktor zugeführt.

Die Edukte (Alkohol, Aldehyd und/oder Keton, die Stickstoffverbindung) können auch als wässrige Lösungen verdampft und mit dem Kreisgasstrom auf das Katalysatorbett geleitet werden.

40

Bevorzugte Reaktoren sind Rohrreaktoren. Beispiele für geeignete Reaktoren mit Kreisgasstrom finden sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. B 4, Seiten 199-238, „Fixed-Bed Reactors“.

- 5 Alternativ erfolgt die Umsetzung vorteilhaft in einem Rohrbündelreaktor oder in einer Monostranganlage.

Bei einer Monostranganlage kann der Rohrreaktor, in dem die Umsetzung erfolgt, aus einer Hintereinanderschaltung mehrerer (z.B. zweier oder dreier) einzelner Rohrreakto-
10 ren bestehen. Optional ist hier vorteilhaft eine Zwischeneinspeisung von Feed (enthaltend das Edukt und/oder Ammoniak und/oder H₂) und/oder Kreisgas und/oder Reaktoraustrag aus einem nachgeschalteten Reaktor möglich.

Die Kreisgasmenge liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 1500 m³ (bei Betriebsdruck) /
15 [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h], insbesondere im Bereich von 100 bis 700 m³ (bei Betriebsdruck) / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h].

Das Kreisgas enthält bevorzugt mindestens 10, besonders 50 bis 100, ganz besonders
20 80 bis 100, Vol.% H₂.

Für die Synthese in der Flüssigphase sind alle Edukte und Produkte geeignet, welche
schwer verdampfbar oder thermisch labil sind. In diesen Fällen kommt als weiterer Vor-
teil hinzu, dass das auf eine Verdampfung und Rekondensation des Amins im Prozess
verzichtet werden kann.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch aktiven
30 Begleitstoffe enthalten.

In diesem Zusammenhang wird das oxidische Trägermaterial Zirkoniumdioxid (ZrO₂) als zur katalytisch aktiven Masse gehörig gewertet.

Die Katalysatoren werden dergestalt eingesetzt, dass man die katalytisch aktive, zu
35 Pulver vermahlene Masse in das Reaktionsgefäß einbringt oder, dass man die katalytisch aktive Masse nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung als Katalysatorformkörper — beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z. B. Stränge) — im Reaktor anordnet.

40 Die Konzentrationsangaben (in Gew.-%) der Komponenten des Katalysators beziehen sich jeweils — falls nicht anders angegeben — auf die katalytisch aktive Masse des

fertigen Katalysators nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff.

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators, nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff, ist als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile und der o. g. Katalysatorträgermaterialien definiert und enthält im wesentlichen die folgenden Bestandteile:

Zirkoniumdioxid (ZrO_2), sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, Nickels und Kobalts und sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers.

10

Die Summe der o. g. Bestandteile der katalytisch aktiven Masse beträgt üblicherweise 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, besonders > 95 Gew.-%, ganz besonders > 98 Gew.-%, insbesondere > 99 Gew.-%, z.B. besonders bevorzugt 100 Gew.-%.

15

Die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen I A bis VI A und I B bis VII B und VIII des Periodensystems, enthalten.

20

Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind:

Übergangsmetalle, wie Re bzw. Rheniumoxide, Mn bzw. MnO_2 , W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw. Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat; Lanthanide, wie Ce bzw. CeO_2 oder Pr bzw. Pr_2O_3 ; Alkalimetalloxide, wie Na_2O ; Alkalimetallcarbonate, wie Na_2CO_3 ; Erdalkalimetalloxide, wie SrO; Erdalkalimetallcarbonate, wie $MgCO_3$, $CaCO_3$ und $BaCO_3$; Boroxid (B_2O_3).

25

Bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kein Ruthenium, kein Eisen und/oder kein Zink.

30

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators enthält vor dessen Reduktion mit Wasserstoff bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 4 Gew.-%, besonders im Bereich von 1,3 bis 3 Gew.-%, weiter besonders im Bereich von 1,5 bis 2,5 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers, berechnet als AgO.

35

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators enthält vor dessen Reduktion mit Wasserstoff weiterhin bevorzugt im Bereich von

10 bis 75 Gew.-%, besonders 25 bis 65 Gew.-%, weiter besonders 30 bis 55 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 ,

40

1 bis 30 Gew.-%, besonders 2 bis 25 Gew.-%, weiter besonders 5 bis 15 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

10 bis 50 Gew.-%, besonders 13 bis 40 Gew.-%, weiter besonders 16 bis 35 Gew.-%,

sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und 10 bis 50 Gew.-%, besonders 13 bis 40 Gew.-%, weiter besonders 16 bis 35 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO.

- 5 Das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer beträgt bevorzugt größer 1, besonders bevorzugt größer 1,2, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 8,5.

Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren sind verschiedene Verfahren möglich. Sie sind beispielsweise durch Peptisieren pulvriger
10 Mischungen der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Komponenten mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern (Wärmebehandlung) der so erhaltenen Masse erhältlich.

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren Fällungsmethoden angewandt. So können sie beispielsweise durch eine gemeinsame Fällung der
15 Nickel-, Kobalt- und Kupfer- und Dotiermetall-komponenten aus einer diese Elemente enthaltenden, wässrigen Salzlösung mittels Basen in Gegenwart einer Aufschlammung einer schwerlöslichen, sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindung und anschließendes Waschen, Trocknen und Calcinieren des erhaltenen Präzipitats erhalten werden. Als
20 schwerlösliche, sauerstoffhaltige Zirkoniumverbindungen können beispielsweise Zirkoniumdioxid, Zirkoniumoxidhydrat, Zirkoniumphosphate, -borate und -silikate Verwendung finden. Die Aufschlammungen der schwerlöslichen Zirkoniumverbindungen können durch Suspendieren feinkörniger Pulver dieser Verbindungen in Wasser unter kräftigem Rühren hergestellt werden. Vorteilhaft werden diese Aufschlammungen durch
25 Ausfällen der schwerlöslichen Zirkoniumverbindungen aus wässrigen Zirkoniumsalzlösungen mittels Basen erhalten.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren über eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt. Dazu wird zweckmäßigerweise
30 eine die Katalysatorkomponenten enthaltende, wässrige Salzlösung in der Wärme und unter Rühren so lange mit einer wässrigen Base, - beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid - versetzt, bis die Fällung vollständig ist. Es kann auch mit Alkalimetall-freien Basen wie Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbammat, Ammoniumoxalat, Ammoniummalonat, Urotropin, Harnstoff, etc. gearbeitet werden. Die Art der verwendeten
35 Salze ist im allgemeinen nicht kritisch: Da es bei dieser Vorgehensweise vornehmlich auf die Wasserlöslichkeit der Salze ankommt, ist ein Kriterium ihre zur Herstellung dieser verhältnismäßig stark konzentrierten Salzlösungen erforderliche, gute Wasserlöslichkeit. Es wird als selbstverständlich erachtet, dass bei der Auswahl der Salze der
40 einzelnen Komponenten natürlich nur Salze mit solchen Anionen gewählt werden, die nicht zu Störungen führen, sei es, indem sie unerwünschte Fällungen verursachen oder indem sie durch Komplexbildung die Fällung erschweren oder verhindern.

Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im allgemeinen chemisch uneinheitlich und bestehen u.a. aus Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und unlöslichen und basischen Salze der eingesetzten Metalle. Es
5 kann sich für die Filtrierbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überlässt.

Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren wie üblich weiterverarbeitet. Zunächst werden die Niederschläge gewaschen. Über die Dauer des Waschvorgangs und über die Temperatur und Menge des Waschwassers kann der Gehalt an Alkalimetall, das durch die als Fällungsmittel eventuell verwendete (Mineral)base zugeführt wurde, beeinflusst werden. Im Allgemeinen wird durch Verlängerung der Waschzeit oder Erhöhung der Temperatur des Waschwassers der Gehalt an Alkalimetall abnehmen. Nach dem Waschen wird
15 das Fällgut im allgemeinen bei 80 bis 200°C, vorzugsweise bei 100 bis 150°C, getrocknet und danach calciniert. Die Calcinierung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C, vorzugsweise bei 400 bis 600°C, insbesondere bei 450 bis 550°C ausgeführt.

20 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch durch Tränkung von Zirkoniumdioxid (ZrO_2) das beispielsweise in Form von Pulver oder Formkörpern, wie Strängen, Tabletten, Kugeln oder Ringen, vorliegt, hergestellt werden.

25 Das Zirkoniumdioxid wird beispielsweise in der monoklinen oder tetragonalen Form, bevorzugt in der monoklinen Form eingesetzt.

Die Herstellung von Formkörpern kann nach den üblichen Verfahren erfolgen.

30 Die Tränkung erfolgt ebenfalls nach den üblichen Verfahren, wie z. B. in A. B. Stiles, Catalyst Manufacture -Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York (1983) beschrieben, durch Aufbringung einer jeweils entsprechenden Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen, wobei als Metallsalze z. B. entsprechende Nitrate, Acetate oder Chloride verwendet werden. Die Masse wird im Anschluss an die
35 Tränkung getrocknet und optional kalziniert.

Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der das Zirkoniumdioxid entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in
40 überstehender Lösung erfolgen.

Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und optional zu kalzinieren. Die mehrstufige Trängung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn das Zirkoniumdioxid mit einer größeren Metallmenge beaufschlagt werden soll.

5

Zur Aufbringung der Metallkomponenten auf das Zirkoniumdioxid kann die Trängung gleichzeitig mit allen Metallsalzen oder in beliebiger Reihenfolge der einzelnen Metallsalze nacheinander erfolgen.

10 Anschließend werden die durch Trängung hergestellten Katalysatoren getrocknet und bevorzugt auch calciniert, z.B. bei den bereits oben angegebenen Calciniertemperaturbereichen.

15 Nach der Calcinierung wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, dass man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt oder dass man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt, mittels einer Presse zu Formlingen, z. B. Tabletten, verpresst und tempert. Die Tempertemperaturen entsprechen dabei bevorzugt den Temperaturen bei der Calcinierung.

20

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

25 Die z.B. wie oben beschreiben hergestellten Katalysatoren werden als solche gelagert und ggf. gehandelt. Vor ihrem Einsatz als Katalysatoren werden sie üblicherweise vorreduziert. Sie können jedoch auch ohne Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden.

30

Zur Vorreduktion werden die Katalysatoren zunächst bei bevorzugt 150 bis 200°C über einen Zeitraum von z.B. 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei bevorzugt 200 bis 400°C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird ein Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so dass diese gemeinsam mit den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

35

40 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist deren mechanische Stabilität, d.h. deren Härte. Die mechanische Stabilität kann durch die Messung der sogenannten Seitendruckfestigkeit bestimmt werden. Hierzu wird der Katalysatorformkörper, z. B. die Katalysatortablette, zwischen zwei parallelen Platten mit zunehmender Kraft belastet,

wobei diese Belastung z. B. auf der Mantelseite von Katalysatortabletten erfolgen kann, bis ein Bruch des Katalysatorformkörpers eintritt. Die beim Bruch des Katalysatorformkörpers registrierte Kraft ist die Seitendruckfestigkeit.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet ist. Dabei ist sowohl eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten möglich. Der Gasstrom wird dabei durch Temperatur, Druck und Menge so eingestellt, dass auch schwerer siedende (hoch siedende) Reaktionsprodukte in der Gasphase verbleiben.
- 10 Das Aminierungsmittel kann bezüglich der zu aminierenden alkoholischen Hydroxylgruppe bzw. Aldehydgruppe bzw. Ketogruppe in stöchiometrischen, unter- oder überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.
- 15 Bevorzugt wird im Falle der Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mit primären oder sekundären Aminen das Amin in ca. stöchiometrischer Menge oder geringfügig überstöchiometrischer Menge pro Mol zu aminierender alkoholischer Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe oder Ketogruppe eingesetzt.
- 20 Die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) wird bevorzugt in der 0,90- bis 100-fachen molaren Menge, insbesondere in der 1,0- bis 10-fachen molaren Menge, jeweils bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt.
- 25 Speziell Ammoniak wird im allgemeinen mit einem 1,5 bis 250-fachen, bevorzugt 2 bis 100-fachen, insbesondere 2 bis 10-fachen molaren Überschuss pro Mol umzusetzender alkoholischer Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe oder Ketogruppe eingesetzt. Höhere Überschüsse sowohl an Ammoniak als auch an primären oder sekundären Aminen sind möglich.
- 30 Bevorzugt wird eine Abgasmenge von 5 bis 800 Normkubikmeter/h, insbesondere 20 bis 300 Normkubikmeter/h, gefahren.
- 35 Die Aminierung der primären oder sekundären Alkoholgruppen, Aldehydgruppen oder Ketogruppen des Edukts kann in der Flüssigphase oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Festbettverfahren in der Gasphase.
- 40 Beim Arbeiten in der Flüssigphase leitet man die Edukte (Alkohol, Aldehyd oder Keton plus Ammoniak oder Amin) simultan in flüssiger Phase bei Drücken von im allgemeinen 5 bis 30 MPa (50-300 bar), bevorzugt 5 bis 25 MPa, besonders bevorzugt 15 bis 25 MPa, und Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 350°C, besonders 100 bis 300°C, bevorzugt 120 bis 270°C, besonders bevorzugt 130 bis 250°C, insbesondere 170 bis 230°C, inklusive Wasserstoff über den Katalysator, der sich üblicherweise in einem bevorzugt

- von außen beheizten Festbettreaktor befindet. Es ist dabei sowohl eine Rieselfahrweise als auch eine Sumpffahrweise möglich. Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6, kg Alkohol, Aldehyd oder Keton pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde. Gegebenenfalls
- 5 kann eine Verdünnung der Edukte mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon oder Ethylenglykoldimethylether, erfolgen. Es ist zweckmäßig, die Reaktanden bereits vor der Zuführung in das Reaktionsgefäß zu erwärmen, und zwar bevorzugt auf die Reaktionstemperatur.
- 10 Beim Arbeiten in der Gasphase werden die gasförmigen Edukte (Alkohol, Aldehyd oder Keton plus Ammoniak oder Amin) in einem zur Verdampfung ausreichend groß gewählten Gasstrom, bevorzugt Wasserstoff, bei Drücken von im allgemeinen 0,1 bis 40 MPa (1 bis 400 bar), bevorzugt 0,1 bis 10 MPa, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 MPa, in Gegenwart von Wasserstoff über den Katalysator geleitet. Die Temperaturen für die Aminierung
- 15 von Alkoholen betragen im allgemeinen 80 bis 350°C, besonders 100 bis 300°C, bevorzugt 120 bis 270°C, besonders bevorzugt 160 bis 250°C. Die Reaktionstemperaturen bei der hydrierenden Aminierung von Aldehyden und Ketonen betragen im allgemeinen 80 bis 350°C, besonders 90 bis 300°C, bevorzugt 100 bis 250°C. Es ist dabei sowohl eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten möglich. Den
- 20 erforderlichen Gasstrom erhält man bevorzugt durch eine Kreisgasfahrweise. Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 0,5, kg Alkohol, Aldehyd oder Keton pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde.
- 25 Der Wasserstoff wird der Reaktion im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 400 l, bevorzugt in einer Menge von 50 bis 200 l pro Mol Alkohol-, Aldehyd- oder Ketonkomponente zugeführt, wobei die Literangaben jeweils auf Normalbedingungen umgerechnet wurden (S.T.P.).
- Die Aminierung von Aldehyden bzw. Ketonen unterscheidet sich in der Durchführung von
- 30 der Aminierung von Alkoholen dadurch, dass bei der Aminierung von Aldehyden und Ketonen mindestens stöchiometrische Mengen an Wasserstoff vorhanden sein müssen.
- Sowohl beim Arbeiten in der Flüssigphase als auch beim Arbeiten in der Gasphase ist die Anwendung höherer Temperaturen und höherer Gesamtdrücke und Katalysatorbe-
- 35 lastungen möglich. Der Druck im Reaktionsgefäß, welcher sich aus der Summe der Partialdrücke des Aminierungsmittels, des Alkohols, Aldehyds bzw. Ketons und der gebildeten Reaktionsprodukte sowie ggf. des mitverwendeten Lösungsmittels bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht.

Sowohl beim kontinuierlichen Arbeiten in der Flüssigphase als auch beim kontinuierlichen Arbeiten in der Gasphase kann das überschüssige Aminierungsmittel zusammen mit dem Wasserstoff im Kreis geführt werden.

5 Ist der Katalysator als Festbett angeordnet, kann es für die Selektivität der Reaktion vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis 80, besonders 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Volumenteile betragen.

10

Das im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser (jeweils ein Mol pro Mol umgesetzte Alkoholgruppe, Aldehydgruppe bzw. Ketogruppe) wirkt sich im allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Katalysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßigerweise erst bei der

15 Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus diesem entfernt, z. B. destillativ.

Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, der überschüssige Wasserstoff und das gegebenenfalls vorhandene überschüssige Aminierungsmittel entfernt und das erhaltene Reaktionsrohprodukt gereinigt,

20 z.B. durch eine fraktionierende Rektifikation. Geeignete Aufbereitungsverfahren sind z.B. in EP-A-1 312 600 und EP-A-1 312 599 (beide BASF AG) beschrieben. Das überschüssige Aminierungsmittel und der Wasserstoff werden vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das gleiche gilt für die eventuell nicht vollständig umgesetzte Alkohol-, Aldehyd- bzw. Ketonkomponente.

25

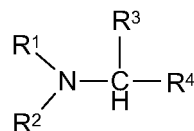
Unumgesetzte Edukte und gegebenenfalls anfallende geeignete Nebenprodukte können wieder in die Synthese zurückgeführt werden. Nicht umgesetzte Edukte können in diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise nach Kondensation der Produkte im Abscheider in dem Kreisgasstrom erneut über das Katalysatorbett geströmt werden.

30

Aminierungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren sind neben Ammoniak primäre und sekundäre Amine.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind z.B. Amine der Formel I

35



(I),

in der

R¹, R²

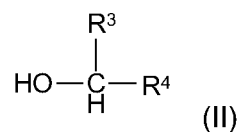
Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁₋₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, Dialky-

40

| | | |
|----|---|---|
| | | laminoalkyl, wie C ₃₋₃₀ -Dialkylaminoalkyl, Aryl, Aralkyl, wie C ₇₋₂₀ -Aralkyl, und Alkylaryl, wie C ₇₋₂₀ -Alkylaryl, oder gemeinsam -(CH ₂) _j -X-(CH ₂) _k -, |
| 5 | R ³ , R ⁴ | Wasserstoff (H), Alkyl, wie C ₁₋₂₀ -Alkyl, Cycloalkyl, wie C ₃₋₁₂ -Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C ₁₋₂₀ -Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C ₁₋₂₀ -Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C ₂₋₂₀ - Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C ₂₋₃₀ -Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C ₃₋₃₀ -Dialkylamino- |
| 10 | | alkyl, Alkylaminoalkyl, wie C ₂₋₃₀ -Alkylaminoalkyl, R ⁵ -(OCR ⁶ R ⁷ CR ⁸ R ⁹) _n -(OCR ⁶ R ⁷), Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C ₇₋₂₀ -Aralkyl, Heteroarylalkyl, wie C ₄₋₂₀ -Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C ₇₋₂₀ -Alkylaryl, Alkylheteroaryl, wie C ₄₋₂₀ -Alkylheteroaryl, und Y-(CH ₂) _m -NR ⁵ -(CH ₂) _q oder gemeinsam -(CH ₂) _l -X-(CH ₂) _m - oder |
| 15 | | |
| | R ² und R ⁴ | gemeinsam -(CH ₂) _l -X-(CH ₂) _m -, |
| | R ⁵ , R ¹⁰ | Wasserstoff (H), Alkyl, wie C ₁₋₄ -Alkyl, Alkylphenyl, wie C ₇₋₄₀ -Alkylphenyl, |
| 20 | | |
| | R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹ | Wasserstoff (H), Methyl oder Ethyl, |
| | X | CH ₂ , CHR ⁵ , Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR ⁵ , |
| 25 | | |
| | Y | N(R ¹⁰) ₂ , Hydroxy, C ₂₋₂₀ -Alkylaminoalkyl oder C ₃₋₂₀ -Dialkylaminoalkyl, |
| | n | eine ganze Zahl von 1 bis 30 und |
| 30 | | |
| | j, k, l, m, q | eine ganze Zahl von 1 bis 4, |

bedeuten.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren findet daher bevorzugt zur Herstellung einesamins I Anwendung, indem man einen primären oder sekundären Alkohol der Formel II

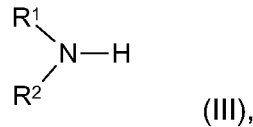


- 40 und/oder Aldehyd und/oder Keton der Formel VI bzw. VII



mit einer Stickstoffverbindung der Formel III

5



wobei R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

- 10 Bei dem Eduktalkohol kann es sich auch um einen Aminoalkohol handeln, z.B. einem Aminoalkohol gemäß der Formel II.

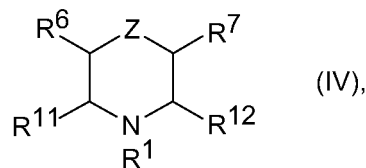
Wie aus den Definitionen für die Reste R² und R⁴ hervorgeht, kann die Umsetzung auch intramolekular in einem entsprechenden Aminoalkohol, Aminoketon oder Aminoaldehyd erfolgen.

15

Zur Herstellung des Amins I wird demnach rein formal ein Wasserstoffatom der Stickstoffverbindung III durch den Rest R⁴(R³)CH- unter Freisetzung von einem Moläquivalent Wasser ersetzt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren findet auch bevorzugt Anwendung bei der Herstellung eines zyklischen Amins der Formel IV



25 in der

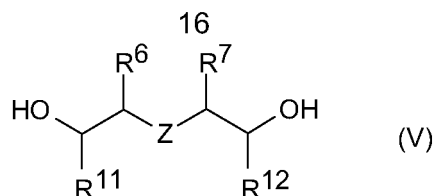
R¹¹ und R¹² Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁- bis C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C₇- bis C₂₀-Aralkyl, und Alkylaryl, wie C₇- bis C₂₀-Alkylaryl,

30

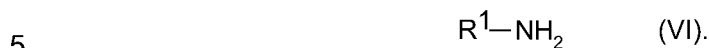
Z CH₂, CHR⁵, Sauerstoff (O), NR⁵ oder NCH₂CH₂OH bedeuten und

R¹, R⁶, R⁷ die oben genannten Bedeutungen haben,

35 durch Umsetzung eines Alkohols der Formel V



mit Ammoniak oder einem primären Amin der Formel VI



Die Substituenten R^1 bis R^{12} , die Variablen X, Y, Z und die Indizes j, k, l, m, n und q in den Verbindungen I, II, III, IV, V, VI und VII haben unabhängig voneinander folgende
10 Bedeutungen:

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$:

- Wasserstoff (H),

15 R^3, R^4 :

- Alkyl, wie C_{1-20} -Alkyl, bevorzugt C_{1-14} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl,
- Hydroxyalkyl, wie C_{1-20} -Hydroxyalkyl, bevorzugt C_{1-8} -Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt C_{1-4} -Hydroxyalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxy-n-propyl und 1-
20 (Hydroxymethyl)ethyl,

25

- Aminoalkyl, wie C_{1-20} -Aminoalkyl, bevorzugt C_{1-8} -Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl und N-(2-
30 Aminoethyl)aminomethyl,

30

- Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C_{2-20} -Hydroxyalkylaminoalkyl, bevorzugt C_{3-8} -Hydroxyalkylaminoalkyl, wie (2-Hydroxyethylamino)methyl, 2-(2-Hydroxyethylamino)ethyl und 3-(2-Hydroxyethylamino)propyl,

35

- $R^5-(OCR^6R^7CR^8R^9)_n-(OCR^6R^7)$, bevorzugt $R^5-(OCHR^7CHR^9)_n-(OCR^6R^7)$, besonders bevorzugt $R^5-(OCH_2CHR^9)_n-(OCR^6R^7)$,

- Alkylaminoalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C₂₋₂₀-Alkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl, (R⁵)HN-(CH₂)_q,
- 5 - Y-(CH₂)_m-NR⁵-(CH₂)_q,
- Heteroarylalkyl, wie C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, wie Pyrid-2-yl-methyl, Furan-2-yl-methyl, Pyrrol-3-yl-methyl und Imidazol-2-yl-methyl,
- 10 - Alkylheteroaryl, wie C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl, wie 2-Methyl-3-pyridinyl, 4,5-Dimethyl-imidazol-2-yl, 3-Methyl-2-furanyl und 5-Methyl-2-pyrazinyl,
- Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol-3-yl, Imidazol-2-yl, 2-Furanyl und 3-Furanyl,
- 15 R¹, R², R³, R⁴:
- Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, bevorzugt C₃₋₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,
- 20 - Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, bevorzugt C₂₋₂₀-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt C₂₋₄-Alkoxyalkyl,
- 25 - Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₂₀-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₃₋₁₀-Dialkylaminoalkyl, wie N,N-Dimethylaminomethyl, (N,N-Dibutylamino)methyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl und 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethyl, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl, (R⁵)₂N-(CH₂)_q,
- 30 - Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- 35 - Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, bevorzugt C₇₋₁₂-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl,
- 40

- 5 - Aralkyl, wie C₇₋₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇₋₁₂-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,
- 10 - R³ und R⁴ oder R² und R⁴ gemeinsam eine -(CH₂)_l-X-(CH₂)_m- Gruppe, wie - (CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)-CHR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -CH₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-, -CH₂-CHR⁵-(CH₂)₃-,

R¹, R²:

- 15 - Alkyl, wie C₁₋₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁₋₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, besonders bevorzugt C₁₋₄-Alkyl, oder
- 20 - R¹ und R² gemeinsam eine -(CH₂)_j-X-(CH₂)_k- Gruppe, wie -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)-CHR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -CH₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-, -CH₂-CHR⁵-(CH₂)₃-,

R⁵, R¹⁰:

- 25 - Alkyl, bevorzugt C₁₋₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Methyl,
- 30 - Alkylphenyl, bevorzugt C₇₋₄₀-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-, 3-, 4-Nonylphenyl, 2-, 3-, 4-Decylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dinonylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Didecylphenyl, insbesondere C₇₋₂₀-Alkylphenyl,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹:

- 35 - Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl,

R¹¹, R¹²:

- 40 - Alkyl, wie C₁- bis C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C₇- bis C₂₀-Aralkyl, und Alkylaryl, wie C₇- bis C₂₀-Alkylaryl, jeweils wie oben definiert,

X:

- CH₂, CHR⁵, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR⁵, bevorzugt CH₂ und O,

Y:

- 5 - N(R¹⁰)₂, bevorzugt NH₂ und N(CH₃)₂,
- Hydroxy (OH),
- 10 - C₂₋₂₀-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C₂₋₁₆-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl,
- C₃₋₂₀-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₁₆-Dialkylaminoalkyl, wie Dimethylaminomethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Diethylaminoethyl, 2-(Di-n-propylamino)ethyl und 2-(Di-iso-propylamino)ethyl,
- 15

Z:

- CH₂, CHR⁵, O, NR⁵ oder NCH₂CH₂OH,

20 j, l:

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 2 und 3, besonders bevorzugt 2,

k, m, q:

- 25 - eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 2, 3 und 4, besonders bevorzugt 2 und 3,

n:

- 30 - eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 8 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8), besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 6.

Als Alkohole eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle primären und sekundären Alkohole mit aliphatischer OH-Funktion. Die Alkohole können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein. Sekundäre Alkohole werden ebenso aminiert wie primäre Alkohole. Die Alkohole können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Alkohole aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, bevorzugt Aminoalkohole, zyklische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

Die Aminierung von 1,4-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-4-hydroxy-, 1,4-Diamino-Verbindungen oder zu fünfgliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Pyrrolidine).

5

Die Aminierung von 1,6-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-6-hydroxy-, 1,6-Diamino-Verbindungen oder zu siebengliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Hexamethylenimine).

- 10 Die Aminierung von 1,5-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-5-hydroxy-, 1,5-Diamino-Verbindungen oder zu sechsgliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Piperidine, 1,5-Di-piperidiny-pentane). Aus Diglykol (DEG) kann demnach durch Aminierung mit NH_3 Monoaminodiglykol (= ADG = $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$), Diaminodiglykol ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$) oder besonders bevorzugt Morpholin erhalten werden. Aus Diethanolamin wird entsprechend besonders bevorzugt Piperazin erhalten. Aus Triethanolamin kann N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin erhalten werden.

20

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Alkohole aminiert:

- Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Tridecanol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Cyclobutanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, 2-Phenyl-ethanol, 2-(p-Methoxyphenyl)-ethanol, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol, 1-Phenyl-3-butanol, Ethanolamin, n-Propanolamin, Isopropanolamin, 2-Amino-1-propanol, 1-Methoxy-2-propanol, 3-Amino-2,2-dimethyl-1-propanol, n-Pentanolamin (1-Amino-5-pentanol), n-Hexanolamin (1-Amino-6-hexanol), Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Alkyldiethanolamine, Diisopropanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)propan-1-ol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethanol, 2-(N,N-Diethylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-n-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-iso-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-sec.-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-tert.-butylamino)ethanol, 3-(N,N-Dimethylamino)propanol, 3-(N,N-Diethylamino)propanol, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propanol, 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propanol, 3-(N,N-Di-n-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-iso-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-sec.-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-tert.-butylamino)propanol, 1-Dimethylamino-pentanol-4, 1-Diethylamino-pentanol-4, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Diglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Bis[4-hydroxycyclohexyl]propan, Methoxyethanol, Propoxyethanol, Butoxyethanol, Polypropylalkohole, Polyethylenglykolether, Polypropylenglykolether und Polybutylenglykolether. Die letztgenannten Polyalkylenglykolether werden bei der erfindungsgemäßen Umsetzung durch Umwandlung ihrer freien Hydroxylgruppen zu den entsprechenden Aminen umgewandelt.

40

Besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Fettalkohole, Ethylenglykol, Diethylenglykol (DEG), Triethylenglykol (TEG), 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)ethanol, N-Methyldiethanolamin und 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol.

Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Ketone eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle aliphatischen und aromatischen Ketone. Die aliphatischen Ketone können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Ketone können Heteroatome enthalten. Die Ketone können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Ketone aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoketone, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Ketone aminierend hydriert:

Aceton, Ethylmethylketon, Methylvinylketon, Isobutylmethylketon, Butanon, 3-Methylbutan-2-on, Diethylketon, Tetralon, Acetophenon, p-Methyl-acetophenon, p-Methoxyacetophenon, m-Methoxy-acetophenon, 1-Acetyl-naphthalin, 2-Acetyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-butanon, Cyclobutanon, Cyclopentanon, Cyclopentenon, Cyclohexanon, Cyclohexenon, 2,6-Dimethylcyclohexanon, Cycloheptanon, Cyclododecanon, Acetyl-aceton, Methylglyoxal und Benzophenon.

Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Aldehyde eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle aliphatischen und aromatischen Aldehyde. Die aliphatischen Aldehyde können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Aldehyde können Heteroatome enthalten. Die Aldehyde können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Aldehyde oder Ketoaldehyde aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Aldehyde aminierend hydriert:

Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Pivalinaldehyd, n-Pentanal, n-Hexanal, 2-Ethylhexanal, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, Glyoxal, Benzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, Phenylacetaldehyd, (p-Methoxy-phenyl)acetaldehyd, (3,4-Dimethoxyphenyl)acetaldehyd, 4-Formyltetrahydropyran, 3-Formyltetrahydrofuran, 5-Formylvaleronitril, Citronellal, Lysmeral, Acrolein, Methacrolein, Ethylacrolein, Citral, Crotonaldehyd, 3-Methoxypropionaldehyd, 3-Aminopropionaldehyd, Hydroxypivalinaldehyd, Dimethylolpropionaldehyd, Dimethylolbutyraldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd sowie hydroformylierte Oligomere und Polymere, wie z. B. hydroformyliertes Polyisobuten (Polyisobutenaldehyd) oder durch Metathese von 1-Penten und Cyclopenten erhaltenes und hydroformyliertes Oligomer.

Als Aminierungsmittel bei der hydrierenden Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Wasserstoff können sowohl Ammoniak als auch primäre oder sekundäre, aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Amine eingesetzt werden.

Bei Verwendung von Ammoniak als Aminierungsmittel wird die alkoholische Hydroxylgruppe bzw. die Aldehydgruppe bzw. die Ketogruppe zunächst in die primäre Aminogruppen (-NH₂) umgewandelt. Das so gebildete primäre Amin können mit weiterem Alkohol bzw. Aldehyd bzw. Keton zu dem entsprechenden sekundären Amin und diese wiederum mit weiterem Alkohol bzw. Aldehyd bzw. Keton zu dem entsprechenden, vorzugsweise symmetrischen, tertiären Amin reagieren. Je nach Zusammensetzung des Reaktionsansatzes oder des Eduktstroms (bei kontinuierlicher Fahrweise) und je nach den angewandten Reaktionsbedingungen - Druck, Temperatur, Reaktionszeit (Katalysatorbelastung) - lassen sich auf diese Weise je nach Wunsch bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Amine darstellen.

Aus mehrwertigen Alkoholen bzw. Di- oder Oligoaldehyden bzw. Di- oder Oligoketonen bzw. Ketoaldehyden lassen sich auf diese Weise durch intramolekulare hydrierende Aminierung zyklische Amine wie z.B. Pyrrolidine, Piperidine, Hexamethylenimine, Piperazine und Morpholine herstellen.

Ebenso wie Ammoniak lassen sich primäre oder sekundäre Amine als Aminierungsmittel verwenden.

Bevorzugt werden diese Aminierungsmittel zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Di- oder Trialkylamine, wie Ethyldiisopropylamin und Ethyldicyclohexylamin verwendet. Beispielsweise werden die folgenden Mono- und Dialkylamine als Aminierungsmittel verwendet: Monomethylamin, Dimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, iso-Propylamin, Di-isopropylamin, Isopropylethylamin, n-Butylamin, Di-n-Butylamin, s-Butylamin, Di-s-Butylamin, iso-Butylamin, n-Pentylamin,

s-Pentylamin, iso-Pentylamin, n-Hexylamin, s-Hexylamin, iso-Hexylamin, Cyclohexylamin, Anilin, Toluidin, Piperidin, Morpholin und Pyrrolidin.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt hergestellte Amine sind

5 zum Beispiel Morpholin (aus Monoaminodiglykol), Monoaminodiglykol, Morpholin und/oder 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) (aus DEG und Ammoniak), 6-Dimethylaminohexanol-1 (aus Hexandiol und Dimethylamin (DMA)), Triethylamin (aus Ethanol und Diethylamin (DEA)), Dimethylethylamin (aus Ethanol und DMA), N-(C₁₋₄-alkyl)morpholin (aus DEG und Mono(C₁₋₄-alkyl)amin), N-(C₁₋₄-alkyl)piperidin

10 (aus 1,5-Pentandiol und Mono(C₁₋₄-alkyl)amin), Piperazin und/oder Diethylentriamin (DETA) (aus N-(2-Aminoethyl)-ethanolamin (AEEA) und Ammoniak), N-Methylpiperazin (aus Diethanolamin und MMA), N,N'-Dimethylpiperazin (aus N-Methyldiethanolamin und MMA), 1,2-Ethylendiamin (EDA) und/oder Diethylentriamin (DETA) und/oder PIP (aus Monoethanolamin (MEOA) und Ammoniak), 2-Ethylhexylamin und

15 Bis(2-Ethylhexyl)amin (aus 2-Ethylhexanol und NH₃), Tridecylamin und Bis(Tridecyl)amin (aus Tridecanol und NH₃), n-Octylamin (aus n-Octanol und NH₃), 1,2-Propylen-diamin (aus 2-Hydroxy-propylamin und NH₃), 1-Diethylamino-4-aminopentan (aus 1-Diethylamino-4-hydroxypentan und NH₃), N,N-Di(C₁₋₄-alkyl)cyclohexylamin (aus Cyclohexanon und/oder Cyclohexanol und Di(C₁₋₄-alkyl)amin), z.B. N,N-Dimethyl-N-cyclo-

20 hexylamin (DMCHA), Polyisobutenamin (PIBA; mit z.B. n~1000) (aus Polyisobutenaldehyd und NH₃), N,N-Diisopropyl-N-ethylamin (Hünigbase) (aus N,N-Diisopropylamin und Acetaldehyd), N-Methyl-N-isopropylamin (MMIPA) (aus Monomethylamin und Aceton), n-Propylamine (wie Mono-/Di-n-propylamin, N,N-Dimethyl-N-n-propylamin (DMPA)) (aus Propionaldehyd und/oder n-Propanol und NH₃ bzw. DMA), N,N-

25 Dimethyl-N-isopropylamin (DMIPA) (aus i-Propanol und/oder Aceton und DMA), N,N-Dimethyl-N-butylamine (1-, 2- oder iso-Butanol und/oder Butanal, i-Butanal oder Butanon und DMA), 2-(2-Di(C₁₋₄-alkyl)aminoethoxy)ethanol und/oder Bis(2-di(C₁₋₄-alkyl)aminoethyl)ether (aus DEG und Di(C₁₋₄-alkyl)amin), 1,2-Ethylendiamin (EDA), Monoethanolamin (MEOA), Diethylentriamin (DETA) und/oder Piperazin (PIP) (aus

30 Monoethylenglykol (MEG) und Ammoniak), 1,8-Diamino-3,6-dioxa-octan und/oder 1-Amino-8-hydroxy-3,6-dioxa-octan (aus Triethylenglykol (TEG) und Ammoniak), 1-Methoxy-2-propylamin (1-Methoxy-isopropylamin, MOIPA) (aus 1-Methoxy-2-propanol und Ammoniak), N-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin (Dodemorph) (aus Cyclododecanon und/oder Cyclododecanol und 2,6-Dimethylmorpholin), Polyetheramin

35 (aus entsprechendem Polyetheralkohol und Ammoniak). Die Polyetheralkohole sind z.B. Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 5000 g/mol, die entsprechende Polyetheramine sind z.B. unter dem Handelsname PEA D230, D400, D2000, T403 oder T5000 von BASF erhältlich.

Beispiele

5 Beispiel 1: Herstellung von Aminierungskatalysator 1 (auf Basis von Ni-Co-Cu/ZrO₂ =
Vergleichsversuch nach EP-A-963 975)

10 Eine wässrige Lösung aus Nickelnitrat, Kobaltnitrat, Kupfernitrat und Zirkoniumacetat,
die 2,39 Gew.-% NiO, 2,39 Gew.-% CoO, 0,94 Gew.-% CuO und 2,82 Gew.-% ZrO₂
enthielt, wurde gleichzeitig in einem Rührgefäß in einem konstanten Strom mit einer
15 20 %igen wässrigen Natriumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 70°C so gefällt,
dass der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechterhalten wurde.
Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit voll entsalztem Was-
ser gewaschen bis die elektrische Leitfähigkeit des Filtrats ca. 20 µS betrug. Danach
wurde der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank oder
15 einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxid-Carbonat-
Gemisch wurde nun bei einer Temperatur von 450 bis 500 °C über einen Zeitraum von
4 Stunden getempert. Der so hergestellte Katalysator hatte die Zusammensetzung:
28 Gew.-% NiO, 28 Gew.-% CoO, 11 Gew.-% CuO und 33 Gew.-% ZrO₂. Der Kataly-
sator wurde mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu Tabletten verformt. Die oxidische
20 Tabletten wurden reduziert. Die Reduktion wurde bei 280°C durchgeführt, wobei die
Aufheizungsrate 3°C/Minute betrug. Zuerst wurde 50 Minuten mit 10 % H₂ in N₂ redu-
ziert, anschließend 20 Minuten mit 25 % H₂ in N₂, dann 10 Minuten mit 50 % H₂ in N₂,
dann 10 Minuten mit 75 % H₂ in N₂ und schließlich 3 Stunden mit 100 % H₂. Bei den %-
Angaben handelt es sich jeweils um Volumen-%. Die Passivierung der reduzierten Ka-
25 talysator wurde bei Raumtemperatur in verdünnter Luft (Luft in N₂ mit einem O₂-Gehalt
von maximal 5 Vol.-%) durchgeführt.

Beispiel 2

30 Der Katalysator wurde analog Katalysator 1 hergestellt. Allerdings wurde der Nitrat-
Lösung kurz vor der Fällung noch zusätzlich Silbernitrat zugefügt. Der so erhaltene
Katalysator 2 hatte die Zusammensetzung wie in der Tabelle I dargestellt.

35

Beispiel 3

Aminierung von Diethylenglykol (DEG)

40 8 g des reduzierten Aminierungskatalysators in Form vom ca. 1 mm Splitt wurde in
einem 300 ml Autoklav zusammen mit 80 g Diethylenglykol (0,75 mol) vorgelegt. Dem
Reaktionsgemisch wurde 34 g flüssigem Ammoniak (2 mol) zugeführt, der Autoklav

wurde auf 70 bar mit Wasserstoff aufgepresst und auf 200°C aufgeheizt. Bei 200°C wurde noch mal 20 bar Wasserstoff aufgepresst, wobei der Gesamtdruck auf 180 – 200 bar stieg. Der Autoklav wurde bei 200°C 12 Stunden unter Rühren gefahren.

- 5 Zu verschiedenen Zeitpunkten wurden Proben vom Reaktionsgemisch gezogen und mittels GC-Chromatographie analysiert. Hierfür wurde eine 30 m lange GC Säule „RTX-5 Amine“ verwendet, mit einem Temperaturprogramm: 80°C/15 Minuten, aufheizen auf 290°C in 30 Minuten, bei 290°C/15 Minuten.
- 10 Die Zusammensetzung der resultierenden Reaktionsgemische für die Katalysatoren der Beispiele 1 und 2 ist der Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I:

15

| Katalysator* | | | | | | Performance | | | | | | | Decarbonylierung Normiert** % |
|--------------|------|------|------|--------|--------|--------------|-------------|----------|----------|------------|-------------------------|------------|-------------------------------|
| # | Ni % | Co % | Cu % | Dot. % | Dot. % | DEG | | | | | Decarbonylierung Σ GC % | | |
| | | | | | | Zeit Stunden | Umsatz GC % | Mor GC % | ADG GC % | MeOEt GC % | | MeOAE GC % | |
| 1 | 21,9 | 21,9 | 10,5 | -- | -- | 4 | 64,3 | 31,0 | 21,7 | 0,40 | 0,15 | 0,60 | 0,94% |
| | | | | | | 8 | 83,8 | 53,6 | 12,6 | 0,30 | 0,31 | 0,73 | 0,87% |
| | | | | | | 12 | 94,9 | 69,6 | 4,5 | 0,19 | 0,40 | 0,82 | 0,86% |
| 2 | 19,0 | 19,0 | 9,9 | Ag | 1,9 | 4 | 67,6 | 29,9 | 28,4 | 0,16 | 0,08 | 0,33 | 0,48% |
| | | | | | | 8 | 76,2 | 40,8 | 23,6 | 0,15 | 0,10 | 0,33 | 0,43% |
| | | | | | | 12 | 91,1 | 63,8 | 12,1 | 0,12 | 0,16 | 0,42 | 0,47% |

* Katalysatorzusammensetzung in Gew%; Rest bis zu 100% ist ZrO₂

** Summe Decarbonylierung / DEG Umsatz

DEG Diethylenglykol

Mor Morpholin

ADG Aminodiglykol

MeOEt Methoxyethanol

MeOAE Methoxyethylamin

Decarbonylierung Summe von Methanol, Methoxyethanol, Methoxyethylamin

N-Methylmorpholin und Methoxy-Ethyl-Morpholin

Aufarbeitung:

Die jeweiligen Reinprodukte können aus den wasserhaltigen Rohwaren durch Rektifi-
5 kation bei Vakuum, Normaldruck oder erhöhtem Druck nach den bekannten Methoden
erhalten werden. Die Reinprodukte fallen dabei entweder direkt in reiner Form an oder
als Azeotrope mit Wasser. Wasserhaltige Azeotrope können durch eine Flüssig-flüssig-
Extraktion mit konzentrierter Natronlauge vor oder nach der Reindestillation entwässert
werden. Eine destillative Entwässerung in Gegenwart eines Schlepptomittels nach be-
10 kannten Methoden ist auch möglich.

Für den Fall, dass die Rohware oder das aliphatische Amin in der Rohware kaum oder
nicht mit Wasser mischbar sind, ist eine Entwässerung durch eine Trennung der orga-
nischen und der wässrigen Phase mit bekannten Methoden auch möglich.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, in Gegenwart eines zirkoniumdioxid- und nickelhaltigen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Kobalts und im Bereich von 0,5 bis 6 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers, berechnet als AgO, enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 1,0 bis 4 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers, berechnet als AgO, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 1,3 bis 3 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Silbers, berechnet als AgO, enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 10 bis 75 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 10 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und 10 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 25 bis 65 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 , 2 bis 25 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 13 bis 40 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als

NiO, und
13 bis 40 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als
CoO, enthält.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff
im Bereich von
30 bis 55 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als
ZrO₂,
- 10 5 bis 15 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als
CuO,
16 bis 35 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als
NiO, und
16 bis 35 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als
15 CoO, enthält.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass im Katalysator das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 350°C
durchführt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
25 dass man die Umsetzung in der Flüssigphase bei einem Absolutdruck im Bereich
von 5 bis 30 MPa oder in der Gasphase bei einem Absolutdruck im Bereich von
0,1 bis 40 MPa durchführt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
30 dass die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) in der 0,90- bis 100-fachen mo-
laren Menge bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Ke-
ton eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die
35 Aminkomponente (Stickstoffverbindung) in der 1,0- bis 10-fachen molaren Menge
bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt
wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
40 dass der Katalysator im Reaktor als Festbett angeordnet ist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es kontinuierlich durchgeführt wird.
14. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Rohrreaktor erfolgt.
5
15. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Kreisgasfahrweise erfolgt.
- 10 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Alkohol, Aldehyd und/oder das Keton als wässrige Lösung einsetzt.
- 15 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ammoniak, das primäre oder sekundäre Amin als wässrige Lösung einsetzt.
- 20 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Monoaminodiglykol (ADG) und Morpholin durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammoniak.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von N-(C₁₋₄-alkyl)-morpholin durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Mono(C₁₋₄-alkyl)amin.
- 25 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von 2-(2-Di(C₁₋₄-alkyl)aminoethoxy)ethanol und/oder Bis(2-di(C₁₋₄-alkyl)aminoethyl)ether durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Di(C₁₋₄-alkyl)amin.
- 30 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Monoethanolamin (MEOA) und/oder 1,2-Ethylendiamin (EDA) durch Umsetzung von Monoethylenglykol (MEG) mit Ammoniak.
- 35 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von 1,2-Ethylendiamin (EDA) durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEOA) mit Ammoniak.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung eines Polyetheramins durch Umsetzung eines entsprechenden Polyetheralkohols mit Ammoniak.
- 40 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Piperazin und/oder Diethylentriamin (DETA) durch Umsetzung von N-(2-Aminoethyl)-ethanolamin (AEEA) mit Ammoniak.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Polyisobutenamin (PIBA) durch Umsetzung von Polyisobutenaldehyd mit Ammoniak und Wasserstoff.
- 5 26. Katalysator wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/056723

| | | |
|---|---|-----------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J23/89 C07C209/26 C07D295/02 | | |
| 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) B01J C07C C07D | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, 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. |
| X | DE 10 2004 062253 A1 (BASF AG [DE]) 6 July 2006 (2006-07-06) paragraphs [0033], [0063], [0100], [0108]; claims 5,12,17,19 ----- | 1-26 |
| A | EP 0 963 975 A (BASF AG [DE]) 15 December 1999 (1999-12-15) cited in the application the whole document ----- | 1-26 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : | | |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family | |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report | |
| 28 September 2007 | 09/10/2007 | |
| 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 Mattheis, Chris | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/056723

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| DE 102004062253 A1 | 06-07-2006 | WO 2006069673 A1 | 06-07-2006 |
| EP 0963975 A | 15-12-1999 | CN 1245162 A | 23-02-2000 |
| | | DE 19826396 A1 | 16-12-1999 |
| | | JP 2000038381 A | 08-02-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/056723

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J23/89 C07C209/26 C07D295/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C07C C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | DE 10 2004 062253 A1 (BASF AG [DE]) 6. Juli 2006 (2006-07-06) Absätze [0033], [0063], [0100], [0108]; Ansprüche 5,12,17,19 | 1-26 |
| A | EP 0 963 975 A (BASF AG [DE]) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1-26 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * 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 | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

| | |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 28. September 2007 | 09/10/2007 |

| | |
|---|--|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Mattheis, Chris |
|---|--|

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/056723

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 102004062253 A1 | 06-07-2006 | WO 2006069673 A1 | 06-07-2006 |
| EP 0963975 A | 15-12-1999 | CN 1245162 A | 23-02-2000 |
| | | DE 19826396 A1 | 16-12-1999 |
| | | JP 2000038381 A | 08-02-2000 |