

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

4. Februar 2016 (04.02.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/016073 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 67/20 (2006.01) C07C 69/675 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/066819

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2015 (23.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14179444.6 1. August 2014 (01.08.2014) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **KRILL, Steffen** [DE/DE]; Im Allertsgrund 8, 64367 Mühlthal (DE). **AIT AISSA, Belaid** [DZ/DE]; Martin-Buber-Straße 103, 64287 Darmstadt (DE). **MAY, Alexander** [DE/DE]; Battenbergstr. 5a, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **GRÖMPING, Matthias** [DE/DE]; Pulverhäuserweg 11a, 64295 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALPHA-HYDROXY CARBOXYLIC ESTERS IN THE GAS PHASE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALPHA-HYDROXYCARBONSÄUREESTERN IN DER GASPHASE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing alpha-hydroxy carboxylic esters from the alcoholysis of alpha-hydroxy carboxamides in the gas phase, characterized in that the reaction takes place in the presence of water.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alpha-Hydroxycarbonsäureestern aus der Alkoholyse von alpha-Hydroxycarbonsäureamiden in der Gasphase dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Wasser erfolgt.



WO 2016/016073 A1

Verfahren zur Herstellung von alpha-Hydroxycarbonsäureestern in der Gasphase

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von alpha-Hydroxycarbonsäureestern (HCSE) durch Alkoholyse der entsprechenden alpha-Hydroxycarbonsäureamiden (HCA) in der Gasphase.

Die Herstellung von HCSE mittels Alkoholyse von HCA ist aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt. DE 2454497 beschreibt eine entsprechende Umsetzung unter Verwendung von Bleiverbindungen als Katalysator. Hierbei werden auch kontinuierliche Verfahrensvarianten erwähnt, ohne jedoch eine technische Lösung zur Verfügung zu stellen, bei der die Produkte mit einer hohen Effizienz erhalten werden.

DE 2528524 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von HCSE unter Verwendung von Katalysatoren, die unter anderem auch Lanthanverbindungen umfassen. Auch hier wird erwähnt, dass die Verfahren kontinuierlich durchgeführt werden können, ohne jedoch befriedigende Lösungen für die beim Langzeitbetrieb auftretenden Probleme bereit zu stellen.

20

In der EP 0945423 wird ein Verfahren zur Herstellung von HCSE offenbart, wobei man ein HCA mit einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators in einer flüssigen Phase miteinander zur Umsetzung bringt, während man die Ammoniakkonzentration in der Reaktionslösung bei $\leq 0,1$ Gew% hält. Daher wird entstehendes Ammoniak dauernd möglichst vollständig aus der Reaktionslösung entfernt. Hierzu wird die Reaktionslösung bis zum Sieden erhitzt und es wird ein Strip-Gas durch die Reaktionslösung hindurchgeperlt. Die Nachteile des bestehenden Verfahrens liegt darin, dass es zu einer effektiven Entfernung des Ammoniak einer äußerst wirksamen Trennkolonie und damit eines besonderen technischen Aufwands bedarf.

30

Der Einsatz eines inerten Strip-Gases verbessert zwar die Ammoniakabtrennung aber auf Kosten einer weiteren Prozesskomponente, deren Aufarbeitung

zusätzliches Handling bedeutet. Werden ferner alpha-Hydroxisobuttersäureamid und Methanol als entsprechende Edukte eingesetzt, lassen sich unter den der Druckschrift aufgezeigten Bedingungen entstehendes Ammoniak und Rest-Methanol nur sehr schwer voneinander trennen. Das auch notwendige zusätzliche Handling
5 eines weiteren Stoffstromes (Trennung Strip-Gas / Ammoniak) machen die vorgeschlagene Verfahrensweise wirtschaftlich relativ uninteressant, so dass dieses Verfahren bislang technisch nicht umgesetzt wurde. Bei dieser katalytischen Ausführung in der Flüssigphase kommt es zudem zur Bildung von Nebenprodukten wie z.B. N-Methylhydroxyisobuttersäureamid oder Trimethylamin, die sehr aufwändig
10 durch entsprechende Verfahren vom gewünschten Produkt Hydroxyisobuttersäuremethylester abgetrennt werden müssen.

In jüngster Zeit wurde in EP 2415750 ein Verfahren offenbart, das die Alkoholyse von HCA in der Gasphase beschreibt. Hier wird gezeigt, dass wesentlich höhere
15 Umsätze, bis zu 90 % an HCA "per single path" erzielt werden können, was bereits zu einer wesentlichen Verbesserung des Dampfverbrauchs in der Herstellung von HCSE führt, da geringere Kreislaufströme anfallen. Es zeigt sich jedoch, daß die Selektivitäten zu HCSE deutlich schlechter sind und verstärkt Nebenprodukte auftreten, wie z.B. Aceton und 2-Amino-2-Methylpropionitril (AMPN). Damit ist das
20 dort beschriebene Gasphasenverfahren zwar energetisch besser zu bewerten als die Verfahren in der Flüssigphase, allerdings sind die Selektivitäten ungenügend, und die dadurch bedingte relativ hohe Konzentration an Nebenprodukten u.U. nachteilig für den Langzeitbetrieb.

25 In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren zur Herstellung HCSE zur Verfügung zu stellen, die energie- und ressourcenschonend und damit einfach und kostengünstig durchgeführt werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren bereit zu stellen, bei dem HCSE sehr selektiv erhalten werden können. Darüber hinaus war es
30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von HCSE zur Verfügung zu stellen, bei dem keine Nebenprodukte oder nur geringe Mengen an Nebenprodukten erzeugt werden. Hierbei sollte das Produkt möglichst in hohen

Ausbeuten und, insgesamt gesehen, unter geringem Energieverbrauch erhalten werden.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von HCSE durch Alkoholyse des
5 entsprechenden HCA in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Alkohol zu HCA 2-25 mol/mol beträgt und die Umsetzung in Gegenwart von Wasser erfolgt.

Zu den in der Reaktion der Erfindung einsetzbaren HCA gehören üblicherweise all
10 diejenigen Carbonsäureamide, die in alpha-Stellung zur Carbonsäureamidgruppe wenigstens eine Hydroxygruppe aufweisen.

Carbonsäureamide wiederum sind in der Fachwelt allgemein bekannt. Üblicherweise werden hierunter Verbindungen mit Gruppen der Formel $-\text{CONR}'\text{R}''-$, worin R' und
15 R'' unabhängig Wasserstoff oder eine 1-30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe darstellt, die insbesondere 1-20, bevorzugt 1-10 und insbesondere 1-5 Kohlenstoffatome umfasst, wobei Amide mit R' und R'' gleich Wasserstoff besonders bevorzugt sind. Das Carbonsäureamid kann 1, 2, 3, 4 oder mehr Gruppen der
Formel $-\text{CONR}'\text{R}''-$ umfassen. Hierzu gehören insbesondere Verbindungen der
20 Formel $\text{R}(-\text{CONR}'\text{R}'')_n$, worin der Rest R eine 1-30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe darstellt, die insbesondere 1-20, bevorzugt 1-10, insbesondere 1-5 und besonders bevorzugt 2-3 Kohlenstoffatome umfasst, R' und R'' die zuvor genannte Bedeutung hat und n eine ganze Zahl im Bereich von 1-10, vorzugsweise 1-4 und besonders bevorzugt 1 oder 2 darstellt.

Der Ausdruck "1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe" kennzeichnet Reste
25 organischer Verbindungen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen. Er umfasst neben aromatischen und heteroaromatischen Gruppen auch aliphatische und heteroaliphatische Gruppen, wie beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-,
30 Cycloalkoxy-, Cycloalkylthio- und Alkenylgruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein.

Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen.

- 5 Heteroaromatische Gruppen kennzeichnen Arylreste, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan,

- 10 Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isooxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, 15 Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, 20 Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-

- 30 Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

- 5 Zu den bevorzugten Alkenylgruppen gehören die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen-, 2-Butenyl-, 2-Pentenyl-, 2-Decenyl- und die 2-Eicosenyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten heteroaliphatischen Gruppen gehören die vorstehend genannten bevorzugten Alkyl- und Cycloalkylreste, in denen mindestens eine

- 10 Kohlenstoff-Einheit durch O, S oder eine Gruppe NR^8 oder NR^8R^9 ersetzt ist und R^8 und R^9 unabhängig eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkoxy- oder eine Arylgruppe bedeutet.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt weisen die Carbonsäureamide

- 15 verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Cycloalkyl- bzw. Cycloalkyloxygruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffatomen auf.
Der Rest R kann Substituenten aufweisen. Zu den bevorzugten Substituenten
20 gehören u.a. Halogene, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, sowie Alkoxy- oder Hydroxyreste.

Die HCA können beim Verfahren der Erfindung einzeln oder als Mischung von zwei oder drei oder mehreren unterschiedlichen HCA eingesetzt werden. Zu besonders

- 25 bevorzugten HCA gehören alpha-Hydroxyisobuttersäureamid und/oder alpha-Hydroxyisopropionsäureamid.

Weiterhin ist es in einer Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens von

- 30 besonderem Interesse solche HCA einzusetzen, die durch Cyanhydrinsynthese aus Ketonen oder Aldehyden und Blausäure zugänglich sind. In einem ersten Schritt wird hierbei die Carbonylverbindung, beispielsweise ein Keton, insbesondere Aceton, oder ein Aldehyd, beispielsweise Acetaldehyd, Propanal, Butanal, mit Blausäure zum

jeweiligen Cyanhydrin umgesetzt. Besonders bevorzugt wird hierbei Aceton und/oder Acetaldehyd auf typische Weise unter Verwendung einer geringen Menge an Alkali oder eines Amins als Katalysator umgesetzt. In einem weiteren Schritt wird das so erhaltene Cyanhydrin mit Wasser zum HCA umgesetzt.

- 5 Zu den bei Verfahren der Erfindung mit Erfolg einsetzbaren Alkoholen gehören alle dem Fachmann geläufigen Alkohole sowie Vorläuferverbindungen von Alkoholen, die unter den angegebenen Bedingungen von Druck und Temperatur in der Lage sind, mit den HCA im Sinne einer Alkoholyse zu reagieren. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung des HCA durch Alkoholyse mit einem Alkohol, der vorzugsweise 1-10
- 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatome umfasst. Bevorzugte Alkohole sind u.a. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, insbesondere n-Butanol und 2-Methyl-1-propanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Nonanol und Decanol und deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird als Alkohol Methanol und / oder Ethanol eingesetzt, wobei Methanol ganz besonders
- 15 zweckmäßig ist. Auch der Einsatz von Vorstufen eines Alkohols ist prinzipiell möglich. So können beispielsweise Alkylformiate eingesetzt werden. Insbesondere eignen sich Methylformiat oder eine Mischung von Methanol und Kohlenmonoxid.

- Des Weiteren sind Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass man
- 20 als HCA Hydroxyisobuttersäureamid (HIBA) und als Alkohol Methanol einsetzt, die dann zum Zielprodukt Hydroxyisobuttersäuremethylester (HIBSM) reagieren.

- Geeignete Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind Zirkoniumdioxide, die mit Elementen der 2.-4., der 7. sowie der 9.-13. Gruppe des
- 25 Periodensystems bzw. mit La, Sb oder Bi dotiert sind. Auch undotierte Zirkoniumdioxide sind geeignet. Bevorzugte Dotierungselemente für Zirkoniumdioxid stammen aus der 3., 7., 9., 10. oder 13. Gruppe des Periodensystems bzw. sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B, Al, Mn, Co, Ni, Y, La oder Yb. Besonders bevorzugt sind die Dotierungselemente Ce, K, La, Mo, P, S, Si, Ti, W, Y
- 30 oder Zn, und ganz besonders bevorzugt Ce, K oder La. Der Dotierungsgehalt beträgt 0-50, bevorzugt 0,2-20, besonders bevorzugt 0,4-15 Gew%.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist eine Gasphasenreaktion, wobei der heterogene Katalysator in Form eines Fest-, Bewegt- oder Wirbelbetts vorliegt. Geeignete apparative Lösungen zur Gestaltung des Katalysatorbetts sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley 2012, S. 293 ff (DOI:

5 10.1002/14356007.b04_087) beschrieben.

In der erfindungsgemäßen Gasphasenreaktion werden im Vergleich zur Flüssigphasenreaktion höhere Umsätze erreicht, da in der Gasphase das Reaktionsgleichgewicht stärker von den Edukten hin zu den Produkten verschoben ist. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist Gasphasenreaktion so zu verstehen,

10 dass die Reaktion im Wesentlichen in der Gasphase erfolgt, wobei der Anteil der vorhandenen flüssigen Phase <10, bevorzugt <5, besonders bevorzugt <2 und ganz besonders bevorzugt 0 Gew% bezogen auf die Gesamtmenge der Edukte beträgt.

Die Edukte HCA und Alkohol können vor der Zuführung in den Reaktor oder im Reaktor selbst in die Gasphase überführt werden. Ferner können die Edukte separat

15 oder als Mischung dem Reaktor zugeführt werden. Die Reaktion lässt sich prinzipiell auch in Gegenwart eines Inertgases wie z.B. Stickstoff durchführen, was das Überführen der Edukte in die Gasphase aufgrund der Erniedrigung der Partialdrücke der Edukte erleichtert. Die bevorzugte Variante kommt jedoch ohne Inertgas aus, da so ein zusätzlicher Handlingsaufwand des Inertgases entfällt. Als Reaktortypen sind

20 Rohrreaktoren bevorzugt.

Zur Trennung der entstandenen Reaktionsprodukte von nicht umgesetzten Edukten, Nebenprodukten und/oder anderen Komponenten können dem Fachmann bekannte übliche Verfahren wie z.B. Rektifikation zur Anwendung kommen.

25

Die Reaktionstemperatur wird so gewählt, dass eine ausreichende Verdampfung der Edukte erfolgt, was im Wesentlichen von der Art der Edukte und dem gewählten Reaktionsdruck abhängt. Beim bevorzugten Verfahren zur Umsetzung von HIBA mit Methanol liegt die Reaktionstemperatur bei 150-300, bevorzugt bei 160-250

30 besonders bevorzugt bei 180-230 °C.

Der Reaktionsdruck bei der Umsetzung von HIBA mit Methanol liegt bei 0,1-3, bevorzugt bei 0,2-3, besonders bevorzugt bei 0,3-1,5 bar.

Das erfindungsgemäße Gasphasenverfahren wird in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Überraschend konnte festgestellt werden, dass z.B. bei der Umsetzung von HIBA mit Methanol in Gegenwart von Wasser die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere Aceton oder 2-Amino-2-methylpropionitril (AMPN), sehr stark unterbunden, sowie die Selektivität zu HIBSM und die Katalysatorstandzeit wesentlich erhöht werden. Wasser kann sowohl dem Edukt-Feed zugesetzt als auch direkt in den Reaktor eingespeist werden. Das molare Verhältnis an Wasser zu HCA beträgt 0,1-10, bevorzugt 0,3-5, besonders bevorzugt 0,5-1 mol/mol.

Das molare Verhältnis von Alkohol zu HCA beträgt 2-25, bevorzugt 7-20, besonders bevorzugt 10-15 mol/mol.

Die WHSV (weight hourly space velocity) bezogen auf HCA beträgt 0,05-2, bevorzugt 0,1-1,5, besonders bevorzugt 0,1-0,6 h⁻¹.

Bei einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Eduktströme vor der Verdampfung mit einem kationischen Ionenaustauscher behandelt. Dies kann notwendig werden, wenn beim Einsatz katalytischer Verfahren, die bei der Herstellung der Vorstufen der Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden, Metallionen aus den eingesetzten Katalysatoren bzw. sekundäre Hilfsstoffe im Einsatzstoff für die Methanolyse verbleiben. So kann bei der Herstellung von Hydroxyisobuttersäureamid ausgehend von Acetoncyanhydrin mittels Hydrolyse an heterogenen Braunstein basierten Katalysatoren der Hilfsstoff, nämlich der pH Stabilisator (meistens ein Alkalihydroxid, bevorzugt, Lithium, Natrium oder Kalium) im Produkt auch nach der Aufarbeitung verbleiben, damit würden diese Alkalispuren bei der anschließenden Gasphasen Methanolyse entweder zu Anbackungen im Verdampfer führen, in Spuren gegebenenfalls auf den Katalysator gelangen und diesen schädigen, oder auch allgemein bei Verdampfung und Katalyse einen nachteiligen Effekt auf die Reaktion ausüben. Die gleichen Zusammenhänge gelten

für andere mineralische Stoffe, die aus der oder den Vorstufen in Spuren in die als Edukt eingesetzte Hydroxycarbonsäure gelangen, zum Beispiel Mangan Ionen (aus dem Braunkatalysator) und SiO_2 (wird als Hilfsstoff bei der Braunkatalysator-Präparation verwendet) um exemplarisch einige Verunreinigungen zu nennen.

5

Dies dient in erster Linie dazu, aus dem Katalysator möglicherweise ausgeblutete Metallverbindungen, insbesondere solche des Alkali oder Erdalkali Ionen, aus dem Feed zu eliminieren. Insbesondere werden Metallverbindungen aus der Gruppen I A, II A, IV A des Periodensystems der Elemente und der Übergangselemente, insbesondere der Gruppe VII B eingesetzt. Derartige Behandlungsschritte mit Ionenaustauschern sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt. Geeignete Ionenaustauscher sind z.B. solche, wie sie von Rohm & Haas unter dem Handelsnamen Amberlyst vertrieben werden. Es wurde überraschend gefunden, dass insbesondere bei der Umsetzung von HIBA mit Methanol zu HIBSM damit die Belagsbildung oder Verstopfungsneigung im Verdampfungsbereich der Anlage vermindert oder komplett vermieden werden kann. Der pH-Wert der Eduktströme liegt nach Durchgang durch den Ionenaustauscher bei 3-7.

10

15

20

25

30

Als Alternative zur Vorbehandlung des Feeds mit einem Ionenaustauscher kann der vor dem Reaktor eingesetzte Verdampfer, in dem der gesamte Feed verdampft wird, durch einen Partialverdampfer ersetzt werden, aus dem eine Schwertsiederfraktion ausgeschleust wird, die besagte Metallverunreinigungen aus dem Katalysator enthält. Die dabei ausgeschleuste Schwertsiederfraktion beträgt 0,1-20, bevorzugt 0,2-10 und besonders bevorzugt 0,5-5 Gew% bezogen auf den Gesamtfeed.

Gegebenenfalls kann die ausgeschleuste Schwertsiederfraktion einem nachgeschalteten weiteren Verdampfungsschritt unterzogen werden, wobei die Leichtsieder dem vorgenannten Partialverdampfer wieder zugeführt wird. Auch andere dem Fachmann bekannte Methoden können hier eingesetzt werden, um weiteres Ausgangsmaterial zurück zu gewinnen.

Der bei den bevorzugten Varianten des Verfahrens der vorliegenden Erfindung freigesetzte Ammoniak kann beispielsweise in einen Blausäureherstellprozess

zurückgeführt werden. Beispielsweise kann Ammoniak mit Methanol zu Blausäure umgesetzt werden. Dies ist beispielsweise in EP 0941984 dargelegt. Des Weiteren kann die Blausäure aus Ammoniak und Methan gemäß dem BMA- oder Andruschow-Verfahren erhalten werden, wobei diese Verfahren in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Auflage, 1995, auf CD-ROM, Stichwort „Inorganic Cyano Compounds“ beschrieben sind. Ebenso kann der Ammoniak einem Ammonoxidationsprozess, wie beispielsweise die großtechnische Synthese von Acrylnitril aus Ammoniak, Sauerstoff und Propen zurückgeführt werden. Die Acrylnitrilsynthese ist unter dem Stichwort Sohio-Prozess in Industrial Organic Chemistry, 1997, von K. Weisermehl und H.-J. Arpe auf Seite 307 ff. beschrieben.

Wenn notwendig wird freigesetztes Ammoniak nach einem Reinigungsschritt, welcher insbesondere feste Adsorbentien beinhaltet, in zuvor genannte Blausäure- oder Ammonoxidationsprozesse eingeschleust. Als festes Adsorbens kommt besonders bevorzugt Aktivkohle infrage.

Aktivkohle kann in allen möglichen morphologischen Formen, als Pulver, granuliert, oder als zylindrische bzw. sphärische Pellets eingesetzt werden. Bevorzugt sind granuliert Aktivkohlen mit Oberflächenwerten von 1000-1500 m²/g, besonders bevorzugt 1200-1400 m²/g. Neben chemisch mit Zinkchlorid bzw. Phosphorsäure aktivierter Aktivkohle werden unter Verwendung von Alkalisalzen, Alkalimetallen, Chloriden, Sulfaten und Acetaten gas-aktivierte Aktivkohlen bevorzugt.

Als Adsorber sind Festbett-, Bewegtbett- oder Wirbelbettadsorber möglich. Beispielhafte apparative Lösungen werden z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley 2012, S. 293 ff (DOI: 10.1002/14356007.b04_087) beschrieben. Die Verfahrensweise kann kontinuierlich oder ansatzweise erfolgen, ersteres ist bevorzugt.

Die Adsorption wird in einem Temperaturbereich von 0-150 °C, bevorzugt von 30-100 °C, besonders bevorzugt von 35-50 °C und bei Drücken von 0,1-5 bar, bevorzugt bei 0,5-4 bar, besonders bevorzugt bei 1-3 bar durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet auch die Regeneration des Alkoholoyse Katalysators. Diese erfolgt mit einem Medium bei 200-600 °C, bevorzugt bei 350-500 °C.

5

Geeignete Regenerationsmedien sind Luft, Wasserdampf, inerte Gase, wie z.B. Stickstoff, Argon, Xenon, oder Verbrennungsabgase wie z.B. CO₂ oder Stickoxide, sowie Mischungen derselben. Die belasteten bzw. verbrauchten Regenerationsmedien können geeigneten üblichen Entsorgungsverfahren wie z.B. einer biologischen Kläranlage oder einem Thermal Oxidizer zugeführt werden.

10

Die Regeneration kann sowohl unter reduktiven als auch unter oxidativen Bedingungen durchgeführt werden und bewirkt im Wesentlichen, dass die Säure-Basen-Eigenschaften des Frischkatalysators wieder hergestellt werden.

15

Die Regenerationstemperaturen betragen 200-600, bevorzugt 300-500, besonders bevorzugt 350-450 °C.

Die Dauer der Regeneration beträgt 1-24, bevorzugt 2-18, besonders bevorzugt 3-12 h.

20

Die WHSV (weighted hourly space velocity) des Regenerationsmediums am zu regenerierenden Katalysator beträgt 0,01 - 10, bevorzugt 0,1 - 5, besonders bevorzugt 0,4-1,5 h⁻¹.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, aber in keiner Weise beschränken.

25

Vergleichsbeispiele 1-4:

Eine Lösung von 20 Gew% HIBA in Methanol wird mittels einer HPLC-Pumpe (F. Knauer) mit einer Flußrate von 1 g/min in einen Evaporator eingespeist, der aus einem Edelstahl-Kapillarrohr von 1 m Länge besteht, das um einen 500 W

30

- Heizzyylinder gewickelt ist. Die entstehende Gasmischung wird in einen Festbettreaktor mit 33 cm Länge und 1 cm Innendurchmesser geleitet. Die Katalysatorfüllung besteht aus 100 g Yttrium-dotiertem Zirkoniumdioxid (Dotierungskonzentration 8,3 Gew%). Die korrespondierende WHSV bezogen auf
- 5 HIBA beträgt $0,2 \text{ h}^{-1}$. Die Ergebnisse bzgl. Umsatz und Selektivität der bei vier verschiedenen Reaktortemperaturen und jeweils einem Reaktionsdruck von 400 mbar durchgeführten Versuche sind in Tab. 1 aufgelistet.

Tab.1: Umsatz und Selektivität bei verschiedenen Temperaturen ohne Wasser

Vergleichs- beispiel	Reaktions- temperatur / °C	Umsatz HIBA / %	Selektivität /%				
			Aceton	MMA	HIBS	AMPN	HIBSM
1	220	80	1	0	1	8	90
2	240	86	3	1	2	12	82
3	260	91	5	2	4	18	71
4	280	94	10	4	2	23	54

HIBS = Hydroxyisobuttersäure

MMA = Methylmethacrylat

- 5 Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur um 60 °C steigt der Umsatz von HIBA von 80 auf 94 %. Gleichzeitig nimmt die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt HIBSM von 90 auf 54 % ab und die Selektivität zum z.B. unerwünschten Nebenprodukt AMPN steigt von 8 auf 23 %. Es wird ohne die Zugabe oder Anwesenheit von Wasser (gemäß der Patentpublikation von Mitsubishi Gas Chem. EP 2415750) kein Optimierungspunkt gefunden, der die Nebenproduktbildung von AMPN reduziert, die Aceton Abspaltung aus Hydroxyisobuttersäureamid reduziert und Selektivitäten > 93% erreicht.

Beispiele 1-9:

- 15 Die Beispiele 1-9 wurden in der gleichen Apparatur wie die Vergleichsbeispiele 1-4 durchgeführt. Dem Feed wurde jedoch auf Kosten von Methanol 1 Gew% Wasser hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur betrug 220 °C. Die Ergebnisse bzgl. Umsatz HIBA und Selektivität HIBSM bei mit verschiedenen Oxiden dotierten Zirkoniumdioxid-Katalysatoren sind in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Verschiedene Zirkoniumdioxid-Katalysatoren mit 1 % Wasser

Beispiel	Dotierung / Gew%	Dotierung	Poren- volumen / cm ³ /g	Oberfläche /m ² /g	Umsatz HIBA /%	Selektivität HIBSM / %
1	18,83	CeO ₂	0,27	101	97,7	96,5
2	0,43	K ₂ O	0,35	86,5	96,7	96,5
3	9,7	La ₂ O ₃	0,29	106	96,4	95,9
4	8,8	La ₂ O ₃	0,28	100	96,6	94,7
5	4,5	Y ₂ O ₃	0,28	114	96,9	93,7
6	-	-	0,3	103	96	92,2
7	12,6	P ₂ O ₅	0,17	140	96,2	91,6
8	7,3	ZnO	-	-	96,3	91,6
9	8,3	Y ₂ O ₃	0,26	115	97,9	91,1

Auffallend sind die deutlich erhöhten Umsätze und Selektivitäten im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen 1-4 ohne Wasser im Feed. Besonders gute Werte zeigen die

5 Ce-, K- bzw. La-dotierten Katalysatoren.

Schon der geringe katalytische Cofeed von Wasser unterdrückt unter ansonsten ähnlichen bzw. identischen reaktionsbedingungen effektiv die Abspaltung von Aceton und reduziert drastisch die Produktion des unerwünschten Nebenprodukts AMNP.

10 Somit wird die Produktselektivität drastisch gesteigert.

Vergleichsbeispiele 5-9:

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, allerdings bei einem Reaktionsdruck von 1013 mbar und, wie in Tab. 3 gezeigt, bei unterschiedlichen Verhältnissen von Methanol / Wasser zu HIBA. Die Ergebnisse zu Vergleichsbeispiel 9 sind in Tab. 4 dargestellt.

Tab. 3: Unterschiedliche Feedzusammensetzungen

Vergleichsbeispiel	Molare Verhältnisse / mol / mol				Umsatz HIBA / %	Selektivität / %			
	MeOH / (MeOH+H ₂ O)	MeOH / HIBA	H ₂ O / HIBA	(MeOH+H ₂ O) / HIBA		HIBSM	Aceton	HIBS	MAS
5	0,00	0,00	13,00	13,00	54,40	0,00	0,29	94,27	5,34
6	0,07	0,99	12,38	13,38	57,11	11,73	0,51	80,37	4,89
7	0,15	1,98	11,30	13,28	58,16	22,92	0,51	67,30	4,48
8	0,27	3,37	9,09	12,47	56,44	33,98	0,56	59,95	3,88

MAS = Methacrylsäure

Wie zu erwarten wird ohne Anwesenheit von Methanol kein HIBSM gebildet. Unterhalb einem molaren Verhältnis von Methanol zu HIBA von 4 entstehen auch in Anwesenheit von Wasser noch keine signifikanten Mengen an HIBSM.

Beispiele 10-12 und Vergleichsbeispiel 9:

Vergleichsbeispiel 5 wurde mit den in Tab. 4 gezeigten Feedzusammensetzungen wiederholt.

Tab. 4: Unterschiedliche Feedzusammensetzungen mit und ohne Wasser

Beispiel / Vgl- Beispiel	Molare Verhältnisse / mol / mol				Umsatz HIBA / %	Selektivität / %					
	MeOH / (MeOH+H ₂ O)	MeOH / HIBA	H ₂ O / HIBA	(MeOH+H ₂ O) / HIBA		HIBSM	Aceton	AMPN	HIBS	MMA	MAS
10	0,38	5,12	8,23	13,35	85,84	87,27	0,64	0,00	7,89	0,00	0,65
11	0,57	7,65	5,74	13,39	88,73	94,72	0,47	0,00	3,15	0,00	0,50
12	0,75	10,18	3,34	13,52	92,76	96,45	0,43	0,00	0,80	0,87	1,14
9	1,00	11,65	0,00	11,65	73,36	92,29	1,56	3,08	2,27	0,36	

5 Wie Tab. 4 zeigt, werden erst vernünftige HIBA-Umsätze bei einem molaren Verhältnis von Methanol zu HIBA von 5 erreicht. Andererseits sind die Selektivitäten selbst bei hohen molaren Verhältnissen von Methanol zu HIBA in Anwesenheit von Wasser signifikant höher.

Beispiele 14-19:

Die Beispiele 14-19 wurden analog zu Beispiel 1 durchgeführt mit dem Unterschied, dass der Gesamtfeed vor Einspeisung in die Anlage einer Vorreinigung mittels Ionenaustauscher unterworfen wurde. Dazu wurden die Komponenten HIBA, MeOH und Wasser in den gewünschten molaren Zusammensetzungen gemischt und kontinuierlich einem kationischen Ionenaustauscher (Lewatit K2341) zugeführt. Die Beladung wurde auf 43,3 g Feedlösung pro h und g Ionenaustauscher eingestellt. Die Behandlung wurde solange durchgeführt, bis der pH-Wert am Ausgang der Ionenaustauscherkolonne $4 \pm 0,1$ betrug. Die so behandelte Feedlösung wurde dann in den Evaporator eingespeist. Die resultierenden Werte sind in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5: Behandlung mit Ionenaustauscher

Beispiel	Molares Verhältnis MeOH:HIBA	HIBA Gew%	MeOH Gew%	Wasser Gew%	HIBA Umsatz %	HIBSM Ausbeute %	HIBSM Selektivität %
14	4	42,9	53,3	3,8	90,0	87,5	97,2
15	6	33,9	63,2	3,0	92,7	91,0	98,2
16	8	28,0	69,6	2,4	94,2	92,3	98,0
17	12	20,8	77,4	1,8	96,2	93,6	97,3
18	15	17,4	81,1	1,5	96,9	95,2	98,2
19	20	13,7	85,1	1,2	97,7	95,8	98,1

Es werden deutlich höhere Selektivitäten bezüglich HIBSM erreicht als ohne Vorbehandlung mit Ionenaustauscher (Tab. 4).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alpha-Hydroxycarbonsäureestern durch Alkoholyse des entsprechenden alpha-Hydroxycarbonsäureamids in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Alkohol zu alpha-Hydroxycarbonsäureamid 2-25 mol/mol beträgt und die Umsetzung in Gegenwart von 0,01-10 mol/mol Wasser in Bezug auf das alpha-Hydroxycarbonsäureamid erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart eines Zirkoniumdioxid-Katalysators erfolgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 150-300 °C beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte vor der Verdampfung mit einem kationischen Ionenaustauscher behandelt werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass als alpha-Hydroxycarbonsäureamid Hydroxyisobuttersäureamid und als Alkohol Methanol eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das entstehende Ammoniak in ein Blausäureherstellverfahren oder einen Ammonoxidationsprozess eingespeist wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/066819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C67/20 C07C69/675
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)

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 practicable, 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	EP 2 415 750 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 8 February 2012 (2012-02-08) cited in the application	1,3-6
A	claim 1 example 1	2
A	----- WO 2008/009503 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; ACKERMANN JOCHEN [DE]; MAY ALEXANDER [DE]; GRO) 24 January 2008 (2008-01-24) examples 1-12	1-6
A	----- US 4 161 609 A (CRAMER RICHARD D [US]) 17 July 1979 (1979-07-17) examples 1-32 -----	1-6



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 application or patent 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 August 2015

Date of mailing of the international search report

13/08/2015

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

van Bergen, Marc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/066819

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2415750	A1	08-02-2012	CN 102369178 A	07-03-2012
			EP 2415750 A1	08-02-2012
			KR 20120004432 A	12-01-2012
			RU 2011144499 A	10-05-2013
			TW 201041845 A	01-12-2010
			US 2012095253 A1	19-04-2012
			WO 2010113964 A1	07-10-2010

WO 2008009503	A1	24-01-2008	BR PI0715435 A2	08-01-2013
			CA 2658590 A1	24-01-2008
			CN 101489973 A	22-07-2009
			DE 102006034273 A1	24-01-2008
			EP 2043994 A1	08-04-2009
			JP 2009544640 A	17-12-2009
			KR 20090039730 A	22-04-2009
			RU 2009105822 A	27-08-2010
			TW 200829548 A	16-07-2008
			US 2009209781 A1	20-08-2009
			WO 2008009503 A1	24-01-2008

US 4161609	A	17-07-1979	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C67/20 C07C69/675
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, 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	EP 2 415 750 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 8. Februar 2012 (2012-02-08) in der Anmeldung erwähnt	1,3-6
A	Anspruch 1 Beispiel 1	2
A	----- WO 2008/009503 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; ACKERMANN JOCHEN [DE]; MAY ALEXANDER [DE]; GRO) 24. Januar 2008 (2008-01-24) Beispiele 1-12	1-6
A	----- US 4 161 609 A (CRAMER RICHARD D [US]) 17. Juli 1979 (1979-07-17) Beispiele 1-32 -----	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

6. August 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/08/2015

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

van Bergen, Marc

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/066819

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 2415750	A1	08-02-2012	CN	102369178 A		07-03-2012
			EP	2415750 A1		08-02-2012
			KR	20120004432 A		12-01-2012
			RU	2011144499 A		10-05-2013
			TW	201041845 A		01-12-2010
			US	2012095253 A1		19-04-2012
			WO	2010113964 A1		07-10-2010

WO 2008009503	A1	24-01-2008	BR	PI0715435 A2		08-01-2013
			CA	2658590 A1		24-01-2008
			CN	101489973 A		22-07-2009
			DE	102006034273 A1		24-01-2008
			EP	2043994 A1		08-04-2009
			JP	2009544640 A		17-12-2009
			KR	20090039730 A		22-04-2009
			RU	2009105822 A		27-08-2010
			TW	200829548 A		16-07-2008
			US	2009209781 A1		20-08-2009
			WO	2008009503 A1		24-01-2008

US 4161609	A	17-07-1979	KEINE			
