



PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 45/50, 47/02, 47/32, 47/33, B01J 31/12, C07F 15/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02477 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03896 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juni 1998 (25.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 28 944.4 7. Juli 1997 (07.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOGDANOVIC, Sandra [DE/DE]; Wolfgangstrasse 35, D-60322 Frankfurt am Main (DE). ROESKY, Herbert [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 23, D-37085 Göttingen (DE). RITTER, Uwe [DE/DE]; Gosslerstrasse 77, D-37075 Göttingen (DE). BORRMANN, Thomas [DE/DE]; App. 106, Ginsterweg 2, D-37077 Göttingen (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, ID, JP, KR, MX, PL, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKANALS USING A RHODIUM-TRI-POLYETHYLENE GLYCOLATE | | |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKANALEN MIT HILFE EINES RHODIUM-TRI-POLYETHYLENGLYKOLATS, UND DIESE VERBINDUNG SELBST | | |
| (57) Abstract According to the invention, branched and straight chain alkenes and cycloalkenes with five and more C-atoms are by means of hydroformylation using a novel rhodium-tri-polyethylene glycolate of a polyethylene glycol with an average molecular weight of 320 to 650 as a catalyst with at hydrogen/carbon monoxide pressure of 60 to 200 bar and at a temperature of between 50 and 150 °C converted into branched and straight chain alkanals and cycloalkanals with six and more C-atoms. The reaction is preferably carried out in water or polyethylene glycol or a mixture of the same as a solvent in the heterogeneous phase. The aldehydes obtained are easy to separate from the catalyst in the reaction preparation. Said aldehydes are also obtained with a high level of purity and a high yield. | | |
| (57) Zusammenfassung Verzweigte und geradkettige Alkene und Cycloalkene von fünf und mehr C-Atomen werden durch Hydroformylierung mit Hilfe eines bisher noch nicht bekannten Rhodium-tri-polyethylenglykols eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 320 bis 650 als Katalysator bei einem Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Druck von 60 bis 200 bar und einer Temperatur zwischen 50 und 150° C zu den entsprechenden verzweigten und geradkettigen Alkanalen und Cycloalkanalen von sechs und mehr C-Atomen überführt. Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Wasser oder Polyethylenglykol oder einer Mischung derselben als Lösemittel in heterogener Phase. Die erhaltenen Aldehyde lassen sich aus dem Reaktionsansatz leicht vom Katalysator abtrennen und werden in hoher Reinheit und Ausbeute erhalten. | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|--|-----------|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshjan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Beschreibung

5

Verfahren zur Herstellung von Alkanalen mit Hilfe eines Rhodium-tri-polyethylenglykolats, und diese Verbindung selbst

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Hydroformylierung von Olefinen.

10

Mit der vorliegenden Erfindung wurde die Aufgabe gelöst, insbesondere höhermolekulare lineare und verzweigte wie auch cyclische Alkanale durch Hydroformylierung von entsprechenden Olefinen mittels einem Rhodium-tri-polyethylenglykolat als Katalysator hoher Aktivität in hoher Ausbeute und Reinheit herzustellen und sie aus dem Reaktionsansatz in einfacher Weise zu isolieren.

15

Die Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden mit Hilfe eines Edelmetall-Komplexes ist bekannt. So ist in der U.S.-Patentschrift 4 329 511 die Umsetzung von Olefinen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Aldehyden in inerten

20 hochsiedenden Lösemitteln beschrieben, wobei als Katalysator ein Edelmetall der 8. Nebengruppe mit beispielsweise einem Triorganophosphin, wie Triphenylphosphin, komplex gebunden dient. Das hochsiedende Lösemittel muß ein Molekulargewicht von mindestens 700 bei Ethylen als Ausgangsolefin, von mindestens 1500 bei den höheren Olefinen besitzen. Diese hochsiedenden

25 Lösemittel sollen den Katalysator lösen und bewirken, daß der Katalysator wiederverwendet werden kann, nachdem das gebildete Alkanal durch Destillation oder durch Austreiben mit einem inerten Gas aus dem Reaktionsansatz isoliert wurde. Diese Verfahrensweise hat jedoch, wie alle einphasig geführten Hydroformylierungsreaktionen von Olefinen unter Einsatz eines Metallkatalystors,

30 den erheblichen Nachteil, daß die Abtrennung des Alkanals, insbesondere eines solchen mit einer C-Zahl von über 10, durch Destillation wegen seines hohen Siedepunktes nur mit erheblichem Aufwand, wenn überhaupt, möglich ist; denn neben Verlusten an dem Alkanal-Endprodukt treten nicht geringe Anteile an

Schwerölen als Zersetzungsprodukte auf. Das in dieser U.S.-Patentschrift 4 329 511 beschriebene Hydroformylierungsverfahren ist deshalb nur zur Synthese von niederen Alkanalen, wie solchen von bis zu 7 C-Atomen, ökonomisch sinnvoll. Um höhermolekulare, hochsiedende Alkanale aus dem Reaktionsgemisch auszutreiben, müssen die Reaktionsgase (Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Olefin) eine Temperatur von über 250°C besitzen.

In ähnlicher Weise wird die Hydroformylierung von Olefinen nach den Verfahren der europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 0 314 435 und der U.S.-Patentschrift 4 613 701 geführt, bei denen, in Konsequenz auf die hier diskutierten Nachteile, auch nur niedermolekulare Olefine in die Umsetzung eingesetzt werden.

Weiterhin beschreibt die deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 552 351 die Umsetzung von Olefinen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Rhodiumsalzes, wie Rhodiumchlorid, Rhodiumsulfat und Rhodiumnitrat, in Wasser oder einem Alkanol als Reaktionsmedium und Lösemittel unter Zusatz eines niederen Polyethylenglykols mit bis zu drei Ethoxyeinheiten, wobei dieses niedere Polyethylenglykol dazu dienen soll, eine Ausfällung des Rhodiumsalzes aus der Reaktionslösung zu verhindern. Auch diese Verfahrensweise wird einphasig geführt und hat die bereits erwähnten Nachteile.

Hingegen bieten zweiphasige Katalysesysteme unter Verwendung eines Lösemittels, das das gebildete Alkanal nicht löst, technische Vorteile. Die den Katalysator enthaltende Phase kann von dem gebildeten Alkanal ohne zusätzliche Verfahrensschritte abgetrennt werden. Zudem ist es nicht unbedingt erforderlich, den Katalysator nach der Reaktion zu isolieren, falls die polare Phase, die den Katalysator enthält, in einem kontinuierlichen Hydroformylierungsprozeß eingesetzt werden kann, bei welchem gebildetes Alkanal auch während des Prozeßverlaufes abgetrennt werden kann. Solch eine Verfahrensweise ist beispielsweise aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 627 354 bekannt, bei welchem lineare Olefine unter Einwirkung eines sulfogruppenhaltigen Rhodium-triphenylphosphin-

3

Komplexes in Wasser als Lösemittel hydroformyliert wird. Diese Verfahrensweise erlaubt jedoch nicht die Umsetzung von längerkettigen Olefinen, wie solchen von über 5 C-Atomen, da die Ausbeute der daraus erhältlichen Alkanale wegen der bei den höhermolekularen Olefinen nicht ausreichend Aktivität des Katalysators
5 unbefriedigend ist. Außerdem muß das Phosphin, das der Komplexbildung mit dem Rhodium dient, in erheblichem Überschuß, wie bis zum 100-fachen Überschuß, bezogen auf das Rhodium, eingesetzt werden.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr eine zweiphasige
10 Hydroformylierungsreaktion von Olefinen mit Hilfe eines neuen Katalysators gefunden, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik umgeht und auch höhermolekulare lineare und verzweigte wie auch cyclische Olefine in hoher Ausbeute und Reinheit der Hydroformylierung zugänglich macht und es ermöglicht, daß die gebildeten Alkanale leicht, auch in einem kontinuierlichen Prozeß, aus dem
15 Reaktionsansatz abgetrennt werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit die Herstellung von linearen und verzweigten aliphatischen Monoaldehyden (Alkanalen) von 6 bis 21 C-Atomen, bevorzugt von 7 bis 19 C-Atomen, und von cyclischen aliphatischen
20 Monoaldehyden mit 6 bis 13 C-Atomen durch Hydroformylierung von linearen und verzweigten aliphatischen Monoolefinen (Alkenen) von 5 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise von 6 bis 18 C-Atomen, bzw. von cyclischen Olefinen mit 5 bis 12 C-Atomen, d.h. durch Umsetzung solcher Olefine mit einem Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gasgemisch, mit Hilfe eines Rhodium-Katalysators, das dadurch
25 gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in heterogener Phase mittels einem Rhodium-tri-polyethylenglykolat eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 320 bis 650, bevorzugt von 350 bis 450, insbesondere bevorzugt von 400, bei einer Temperatur zwischen 50 und 150°C, bevorzugt zwischen 80 und 120°C, und bei einem Druck zwischen 60 und 200 bar, bevorzugt
30 zwischen 75 und 120 bar, durchführt. Bevorzugt wird das Rhodium-tri-polyethylenglykolat in Form einer Lösung in Wasser, in Polyethylenglykol des

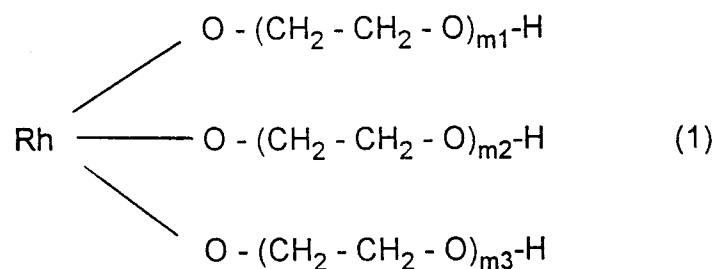
angegebenen mittleren Molekulargewicht oder einem Gemisch dieses Polyethylenglykols mit Wasser als Lösemittel in die Reaktion eingesetzt.

5 Das als Katalysator dienende Rhodium-tri-polyethylenglykolat stellt eine neue Verbindung dar, in welcher das Polyethylenglykol an das Rhodium als Glykolat gebunden ist. Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch Rhodium-tri-polyethylenglykolat-Verbindungen, wobei der Polyethylenglykol-Anteil ein mittleres Molekulargewicht von 320 bis 650, bevorzugt 350 bis 450, insbesondere bevorzugt
10 ein mittleres Molekulargewicht von 400, besitzt. Die Erfindung betrifft weiterhin Lösungen eines erfindungsgemäßen Rhodium-tri-polyethylenglykolats in Wasser, in Polyethylenglykol oder in einem Polyethylenglykol/Wasser-Gemisch als Lösemittel, jeweils mit einem Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 320 bis 650, bevorzugt von 350 bis 450, insbesondere bevorzugt von 400.

15

Den neuen Rhodium-tri-polyethylenglykolat-Verbindungen kann die allgemeine Formel (1)

20



25

mit M_1 , m_2 und m_3 , jedes zueinander gleich oder voneinander verschieden, einer Zahl zwischen 6 und 15, bevorzugt zwischen 7 und 11, zugeordnet werden, wobei der dritte Teil der Summe von $(m_1 + m_2 + m_3)$ zwischen etwa 6,8 und etwa 14,4, bevorzugt zwischen etwa 7,55 und etwa 9,8, liegt.

30

Die erfindungsgemäße Rhodium-tri-polyethylenglykolat-Verbindung läßt sich vorteilhaft in der Weise herstellen, indem man Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat mit dem

Polyethylenglykol in stöchiometrischer Menge (d.h. in der 3-fach äquivalenter Menge) bei einer Temperatur zwischen 40 und 80°C, bevorzugt zwischen 50 und 65°C, vorteilhaft unter einem Stickstoffstrom und gegebenenfalls unter leicht reduziertem Druck, erhitzt, wobei das gebildete Chlorwasserstoffgas entfernt wird. Es stellt eine einheitliche Verbindung dar. Es ist mit Wasser und einem Polyethylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht von 320 bis 650 gut mischbar. Seine Synthese ist unter gleichen Bedingungen auch mit einem Überschuß von Polyethylenglykol möglich, wobei sogleich die Lösung des Rhodium-tripolyethylenglykolats in Polyethylenglykol entsteht, die vorteilhaft, gegebenenfalls vermischt mit Wasser, in die Hydroformylierungsreaktion eingesetzt werden kann.

Olefine, die in den erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprozeß eingesetzt werden, sind beispielsweise 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 2-Hexen, 2-Hepten, 2-Octen, 2,4,4-Trimethyl-1-penten, 2,4,4-Trimethyl-2-penten, Cyclohexen, Cycloocten und 4-Methyl-1-cyclohexen.

Die erfindungsgemäße Hydroformylierung erfolgt in der Regel in der Weise, daß man das Rhodium-tri-polyethylenglykolat, gelöst in einem gegebenenfalls mit Wasser vermischten Polyethylenglykol mit dem angegebenen durchschnittlichen Molekulargewicht oder in Wasser alleine, in einem Autoklaven vorlegt, ein Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gasgemisch innerhalb des angegebenen bar-Bereiches in den Gasraum des Autoklaven aufdrückt, wobei der Autoklav vor, während oder nach der Einspeisung des Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gasgemisches auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt wird, und anschließend unter weiterem Rühren der Lösung das Olefin unter Einhaltung des Reaktionsdruckes in den Reaktionsansatz einführt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird sodann einige Stunden lang bei der gewünschten Reaktionstemperatur und dem Reaktionsdruck unter weiterem Rühren umgesetzt. Nach Abkühlen des Autoklaven und Entspannen wird aus dem gebildeten Ansatz die Aldehydphase von der Phase der Polyethylenglykollösung bzw. der wäßrigen Phase abgetrennt. Bei geeignet konstruiertem Autoklaven kann die Hydroformylierung jedoch auch kontinuierlich

erfolgen, d.h. durch kontinuierliche Zugabe der Reaktanten zu der Rhodium-tri-polyethylenglykolat-Lösung und unter kontinuierlicher Abtrennung der gebildeten Aldehydphase. Bei der diskontinuierlichen Verfahrensweise kann die abgetrennte Katalysatorphase wieder in den Autoklaven zur Durchführung eines weiteren Reaktionsansatzes zurückgeführt werden.

Die nach Beendigung der Umsetzung abtrennbare Aldehydphase besteht aus praktisch reinem Aldehyd (ein Übergang von Rhodium in die Aldehydphase ist praktisch nicht nachweisbar), der für die Weiterverwendung nicht weiter, beispielsweise durch Destillation, gereinigt werden muß. Diesbezüglich ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders von Vorteil zur Synthese von höhersiedenden Alkanalen, wie solchen mit mehr als 10 C-Atomen.

1-Olefine, d.h. Olefine mit endständiger Doppelbindung, liefern bei der Hydroformulierung ein Gemisch von isomeren Alkanalen, bei denen die Aldehydgruppe in 1- und in 2-Stellung des aliphatischen Restes steht. In der Regel läßt sich durch Zusatz von bestimmten sekundären und tertiären Aminen sowie cyclischen Aminen bei der Hydroformylierungsreaktion eine Selektivität zugunsten des 1-Alkanals erreichen. Solche Verbindungen sind beispielsweise Piperidin, Pyridin, 3-Methyl-pyridin, Dialkylamine mit Alkylresten von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie Dimethylamin und insbesondere Diethylamin und Dipropylamin, sowie Trialkylamine mit Alkylresten von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie Triethylamin. Diese Amine werden in der Regel in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Olefin, eingesetzt.

Das zur Umsetzung eingesetzte Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gasgemisch liegt in der Regel in äquimolaren Mengen der Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Anteile vor, wobei einer dieser Reaktanten ohne Nachteile auch bis zu einem 50 %igen Überschuß, Wasserstoff gegebenenfalls sogar bis zu einem 100 %igen Überschuß, in dem Gasgemisch vorliegen kann.

In der Regel liegt das in den Autoklaven eingeführte Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gasgemisch je nach Wahl des entsprechenden Gasgemischdruckes in Bezug auf das eingesetzte Olefin im bis zu 2-molaren Überschuß in dem Reaktionsraum vor. Zwar können die Reaktanten zu Anfang auch im molaren Verhältnis zum Olefin in dem Reaktionsansatz vorliegen, jedoch ist die Anwesenheit der Reaktanten Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Überschuß von Vorteil, zumal sie sich wieder leicht aus dem Autoklaven nach Beendigung der Reaktion entfernen lassen.

Das Gewichtsverhältnis zwischen der Wasser-, Polyethylenglykol- bzw.

Polyethylenglykol/ Wasser-Phase, die das Rhodium-tri-polyethylenglykolat gelöst enthält, und dem Olefin kann zu Anfang der Reaktion zwischen 10 : 1 und 1 : 3 sein; besonders vorteilhaft hat sich ein Gewichtsverhältnis zwischen 2 : 1 und 1 : 2 erwiesen.

Das molare Verhältnis des Rhodium-tri-polyethylenglykolat-Katalysators in der gegebenenfalls wasserhaltigen Polyethylenglykolphase zu dem Olefin läßt sich durch den Anteil des Polyethylenglykols bzw. Polyethylenglykol/Wasser-Gemisches als Lösemittel steuern. Bezogen auf das Rhodium selbst kann das Molverhältnis zum Olefin bei 1 : 900 bis 1 : 20000 liegen. Bevorzugt hierbei ist ein molares Verhältnis zwischen Rhodium zu Olefin am Beginn der Reaktion im Bereich von 1 : 1800 bis 1 : 12000, bevorzugt von 1 : 4000 bis 1 : 10000, bei verzweigten Olefinen im allgemeinen vorteilhaft auch ein Verhältnis von 1 : 1800 bis 1 : 5000.

Die Reaktionszeit der Hydroformylierung des Olefins im erfindungsgemäßen Verfahren kann mehrere Stunden betragen und kann, abhängig von

Reaktionstemperatur, Reaktionsdruck und dem spezifischen Olefin, zwischen 2 und 15 Stunden liegen.

Der Einsatz des erfindungsgemäßen Rhodium-tri-polyethylenglykolat-Katalysators hat den Vorteil, daß dessen Aktivität auch bei höherkettigen Olefinen, wie solchen mit mehr als 9 C-Atomen, nicht abnimmt. Zudem können auch verzweigte Olefine und Olefingemische, die erfahrungsgemäß schwerer zu hydroformylieren sind als

lineare Olefine, erfindungsgemäß mit besonderem Vorteil hydroformyliert werden.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprocente und die Teile sind

5 Gewichtsteile, sofern nicht anders angegeben. Teile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel A

Zur Synthese des reinen Rhodium-tri-polyethylenglykolats wird Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat mit Polyethylenglykol von einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 in stöchiometrischen Mengen umgesetzt:

5 10 Teile Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat werden mit 16 Vol.-Teilen Polyethylenglykol 400 unter Überleiten von Stickstoff auf 60°C erwärmt, und der Ansatz wird zwei Tage unter einem Stickstoffstrom bei dieser Temperatur gehalten.

Die erhaltene Verbindung ist ein dunkelrotes Öl von zähflüssiger bis fester Konsistenz. Es ist mit Wasser unbegrenzt mischbar, ebenso mit Polyethylenglykol, 10 und löst sich in Acetonitril. Hält man das Öl bei leichtem Erwärmen auf 50°C unter reduziertem Druck von 0,01 bar während etwa acht Stunden, so lässt sich restliches Chlorwasserstoffgas, das sich bei der Reaktion gebildet hatte, praktisch vollständig entfernen. Das Rhodium-tri-polyethylenglykolat ist auf diese Weise praktisch chloridfrei.

15

Analyse:

Rhodiumgehalt: 19,9 %; Chloridgehalt: 200 ppm;

IR-Spektrum (Film, KBr): 3449, 2098, 1956, 1740, 1649 cm^{-1} :

Absorptionsmaximum im UV/VIS-Bereich: 445 nm;

20 $^1\text{H-NMR}$ (in d_7 -Acetonitril; Referenz Tetramethylsilan):

$\delta = 3,4$ bis $3,6$ ppm (Multipletts).

Beispiel B

Zur Synthese einer Lösung von Rhodium-tri-polyethylenglykolat eines

25 Polyethylenglykols 400 in Polyethylenglykol 400 als Lösemittel löst man 5 Teile

Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat in 150 Vol.-Teile Polyethylenglykol von einem

mittleren Molekulargewicht von 400, rührt die Lösung während drei Stunden bei

40°C bei Überleiten eines leichten Stickstoffstromes zur Entfernung des gebildeten

Chlorwasserstoffgases und reduziert sodann den Druck im Reaktionsgefäß auf

30 0,01 bar zur Entfernung restlicher Spuren von Chlorwasserstoffgas.

Die anschließende Analyse zeigt vollständige Umsetzung der Reaktion und daß die Lösung keine Chloridionen mehr enthält. Der Rhodiumgehalt der Lösung beträgt 13 Teile Rhodium pro Liter Polyethylenglykol 400.

5 Beispiel 1

5 Vol.-Teile der nach Beispiel B hergestellten Lösung des Rhodium-Katalysators werden mit 195 Vol.-Teilen Polyethylenglykol 400 mit einem Wassergehalt von 1 % vermischt und in einen Autoklaven gegeben, dessen Gasraum sodann mit einem äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter einem
10 Gesamtdruck von 80 bar gefüllt wird. Man erwärmt die Lösung unter Rühren auf 100°C, hält die Temperatur bei weiterem Rühren und unter Einhaltung des Druckes von 80 bar noch etwa drei Stunden und gibt sodann unter weiterer Einhaltung der bisherigen Reaktionsbedingungen 200 Vol.-Teile 1-Hexen hinzu, rührt den Reaktionsansatz noch weitere zwei Stunden und überführt nach Abkühlen und
15 Entspannen des Autoklaven das erhaltene Reaktionsgemisch in einen Phasenseparator. Man trennt die obere Phase, die aus dem synthetisiertem Aldehyd besteht, von der unteren Phase, der den Rhodium-Katalysator enthaltenden Polyethylenglykollösung, die für einen erneuten Ansatz in den Autoklaven zurückgeführt werden kann.

20 Eine gaschromatographische Analyse der abgetrennten Produktphase ergibt einen Gehalt von 98 % Heptanal; die restlichen 2 % bestehen überwiegend aus nicht umgesetzten 1-Hexen und aus isomerisiertem Hexen (2-Hexen). Das Verhältnis von 1-Heptanal zu 2-Heptanal, d.h. linearem zu verzweigtem Heptanal, beträgt 0,75. Die Ausbeute an Heptanal beträgt 98 % d.Th..

25

Beispiel 2

Man verfährt gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 1, setzt jedoch anstelle von 1-Hexen die gleiche Menge an 1-Octen und anstelle von 5 Vol.-Teilen der Lösung des Rhodium-Katalysators 10 Vol.-Teile davon in den Reaktionsansatz ein.
30 Nach Beendigung der Reaktion wird die Aldehydphase abgetrennt. Sie enthält zu 99 % ein Gemisch aus 1-Nonanal und 2-Nonanal in einer Ausbeute von 99 % d.Th.

bei einem molaren Verhältnis von 1- zu 2-Nonanal von 0,5.

Beispiel 3

5 Man verfährt zur Hydroformylierung von 1-Octen in der im Beispiel 2 angegebenen
Verfahrensweise, setzt jedoch zusätzlich mit dem 1 -Octen 0,002 Teile Pyridin dem
Reaktionsansatz zu.

10 Nach Abtrennung der Nonanal-Phase erhält man ein 1-Nonanal/2-Nonanal-Gemisch
im Verhältnis von 1,7 in einer Ausbeute von 89 % d.Th. bei einer Reinheit von 89 %
(die restlichen Anteile bestehen im wesentlichen aus nicht umgesetztem 1-Octen
und 2-Octen). Der Zusatz von Pyridin hat somit die Selektivität zum linearen
Nonanal begünstigt.

Beispiel 4

15 Man verfährt zur Hydroformylierung von 1-Octen in der im Beispiel 1 angegebenen
Verfahrensweise, setzt jedoch zusätzlich mit dem 1-Octen 0,005 Teile Pyridin dem
Reaktionsansatz zu.

20 Nach Abtrennung der Nonanal-Phase erhält man ein 1-Nonanal/2-Nonanal-Gemisch
im Verhältnis von 1,9 in einer Ausbeute von 96 d.Th. bei einer Reinheit von 96 %
(die restlichen 4 % bestehen im wesentlichen aus nicht umgesetztem 1-Octen und
2-Octen). Der Zusatz von Pyridin hat somit die Selektivität zum linearen Nonanal
begünstigt.

Beispiel 5

25 a) Zur Synthese einer Lösung von Rhodium-tri-polyethylenglykolat eines
Polyethylenglykols 600 in Polyethylenglykol 600 als Lösemittel löst man 10
Teile Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat in 150 Vol.-Teilen Polyethylenglykol von
einem mittleren Molekulargewicht von 600, rührt die Lösung während drei
Stunden bei 40°C bei Überleiten eines leichten Stickstoffstromes zur
Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffgases und reduziert sodann den
30 Druck des Reaktionsgefäßes auf 0,01 bar zur Entfernung restlicher Spuren
von Chlorwasserstoffgas.

- b) 10 Vol.-Teile der so hergestellten Lösung des Rhodium-Katalysators werden mit 195 Vol.-Teilen Polyethylenglykol 600 mit einem Wassergehalt von 2 % vermischt und in einen Autoklaven gegeben. Dessen Gasraum wird mit einem äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter einem Gesamtdruck von 80 bar gefüllt. Man erwärmt den Ansatz unter Rühren auf 100°C, hält die Temperatur bei weiterem Rühren und unter Einhaltung des Druckes von 80 bar noch etwa drei Stunden, gibt sodann unter Einhaltung der bisherigen Reaktionsbedingungen 200 Vol.-Teile 1-Octen hinzu und rührt den Reaktionsansatz noch weitere zwei Stunden. Nach Abkühlen und Entspannen des Autoklaven trennt man die Aldehydphase ab, die das Nonanal zu 79 % enthält (die restlichen 21 % bestehen überwiegend aus nicht umgesetzten 1-Octen und isomerisiertem Octen). Das Verhältnis von 1-Nonanal zu 2-Nonanal, d.h. linearem zu verzweigtem Nonanal, beträgt 1,2. Die Ausbeute an Nonanal beträgt 79 % d.Th..

Beispiel 6

- 10 Vol.-Teile der nach Beispiel B hergestellten Lösung des Rhodium-Katalysators werden mit 195 Vol.-Teile Polyethylenglykol 400 mit einem Wassergehalt von 2 % vermischt und in einen Autoklaven gegeben, dessen Gasraum sodann mit einem äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter einem Gesamtdruck von 80 bar gefüllt wird. Man erwärmt die Lösung unter Rühren auf 100°C, hält die Temperatur bei weiterem Rühren und unter Einhaltung des Druckes von 80 bar noch etwa drei Stunden, gibt sodann unter Einhaltung einer Temperatur von etwa 100°C und eines Druckes von etwa 80 bar 200 Vol.-Teilen 1-Dodecen hinzu und rührt den Reaktionsansatz noch weitere zwei Stunden weiter. Nach Abkühlen und Entspannen des Autoklaven wird die Aldehydphase abgetrennt. Die gaschromatographische Analyse der abgetrennten Produktphase ergibt einen Gehalt an Tridecanal von 99 %; die restlichen Teile bestehen überwiegend aus nicht umgesetztem 1-Dodecen und durch Isomerisierung entstandenem 2-Dodecen. Das Verhältnis von 1-Tridecanal zu 2-Tridecanal, d.h. linearem zu verzweigtem

Tridecanal, beträgt 1, 1. Die Ausbeute an Tridecanal beträgt 99, 0 % d.Th..

Beispiel 7

Man verfährt zur Hydroformylierung von 1-Dodecen in der im Beispiel 5 b) angegebenen Verfahrensweise, wobei man 1-Dodecen in gleicher Menge anstelle des 1-Octens einsetzt. Nach Abtrennung der Tridecanal-Phase erhält man ein 1-Tridecanal/2-Tridecanal-Gemisch im Verhältnis von 0,2 in einer Ausbeute von 88,0 d.Th. bei einer Reinheit von 88 %.

10

Beispiel 8

20 Vol.-Teile der nach Beispiel B hergestellten Lösung des Rhodium-Katalysators werden mit 800 Vol.-Teilen Polyethylenglykol 400 mit einem Wassergehalt von 2 % vermischt und in einen Autoklaven gegeben, dessen Gasraum sodann mit einem äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter einem Gesamtdruck von 80 bar gefüllt wird. Man erwärmt die Lösung unter Rühren auf 100°C, hält die Temperatur bei weiterem Rühren und unter Einhaltung des Druckes von 80 bar noch etwa drei Stunden und gibt sodann unter Einhaltung dieser Reaktionsbedingungen 800 Vol.-Teile 2-Hexen hinzu, rührt den Reaktionsansatz noch weitere zwei Stunden bei 100°C und 80 bar und überführt nach Abkühlen und Entspannen des Autoklaven das erhaltene Reaktionsgemisch in einen Phasenseparator, in dem man die Aldehyd-Phase mit einem Heptanal-Anteil von 96 % abtrennt.

15

Infolge einer teilweisen Isomerisierung von 2-Hexen zu 1-Hexen ergibt sich ein Gemisch aus 1-Heptanal und 2-Heptanal im Mischungsverhältnis von 0,83. Die Ausbeute an dem Heptanal-Gemisch beträgt 96 % d.Th..

20

25

Beispiel 9

Man verfährt gemäß der Verfahrensweise des Beispieles 8, setzt jedoch anstelle des 2-Hexens die gleiche Menge an einem Gemisch aus 1-Hexen und 2-Hexen im Mischungsverhältnis von 1 : 1 sowie anstelle von 5 Vol.-Teilen der nach Beispiel B hergestellten Lösung des Rhodium-Katalysators 10 Vol.-Teile hiervon in den Reaktionsansatz ein. Man erhält eine Mischung aus 1-Heptanal und 2-Heptanal im Verhältnis von 0,9 bei einer Ausbeute von 94 % d.Th..

Beispiel 10

4 Vol.-Teile der nach Beispiel B hergestellten Lösung des Rhodium-Katalysators werden mit 300 Vol.-Teilen Wasser vermischt und in einen Autoklaven gegeben, dessen Gasraum sodann mit einem äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter einem Gesamtdruck von 100 bar gefüllt wird. Man erwärmt den Ansatz unter Rühren auf 100°C, hält die Temperatur bei weiterem Rühren und unter Einhaltung des Druckes von 100 bar noch etwa drei Stunden und gibt sodann unter dieser Bedingung 320 Vol.-Teile 2,4,4-Trimethyl-1-penten hinzu. Man hält unter weiterem Rühren das Reaktionsgemisch noch weitere fünf Stunden bei 100°C und überführt nach Abkühlen und Entspannen des Autoklaven das erhaltene Reaktionsgemisch in einen Phasenseparator. Man trennt die Aldehyd-Phase von der wäßrigen, den Rhodium-Katalysator enthaltenden Phase ab, die für einen erneuten Ansatz in den Autoklaven zurückgeführt werden kann.

Die gaschromatographische Analyse der abgetrennten Produktphase ergibt folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|------------------------------|--------|------------------------------|---------|
| 3,5,5-Trimethyl-1-hexanal | 92 %; | 2-t-Butyl-3-methyl-1-butanal | 0,5 % ; |
| 2,4,4-Trimethyl-1-penten | 3,4 %; | 2,4,4-Trimethyl-2-penten | 1,2 % ; |
| 2,4,4-Trimethyl-pentan | 1,2 %; | 3,5,5-Trimethyl-1-hexanol | 0,4 %; |
| nicht flüchtige Verbindungen | 1,2 %. | | |

Beispiel 11

Man verfährt gemäß der Verfahrensweise des Beispieles 10, setzt jedoch anstelle des dort verwendeten Olefins dessen isomere Verbindung 2,4,4-Trimethyl-2-penten in gleicher Menge

ein.

Die gaschromatographische Analyse der abgetrennten Aldehydphase ergibt folgende Zusammensetzung:

| | | | | |
|---|------------------------------|---------|------------------------------|---------|
| | 3,5,5-Trimethyl-1-hexanal | 91 % ; | 2-t-Butyl-3-methyl-1-butanal | 2,5 % ; |
| 5 | 2,4,4-Trimethyl-1-penten | 1,5 % ; | 2,4,4-Trimethyl-2-penten | 3,2 % ; |
| | 2,4,4-Trimethyl-pentan | 0,2 % ; | 3,5,5-Trimethyl-1-hexanol | 0,4 % ; |
| | nicht flüchtige Verbindungen | 1,2 % . | | |

Beispiel 12

- 10 Man verfährt gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 10, setzt jedoch anstelle des 2,4,4-Trimethyl-1-pentens ein als Diisobutylen bezeichnetes technisches Gemisch aus 76 % 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 24 % 2,4,4-Trimethyl-2-penten in gleicher Menge ein.

Die abgetrennte Aldehydphase zeigt folgende Zusammensetzung:

| | | | | |
|----|------------------------------|--------|------------------------------|--------|
| 15 | 3,5,5-Trimethyl-1 -hexanal | 93 %; | 2-t-Butyl-3-methyl-1-butanal | 1,5 %; |
| | 2,4,4-Trimethyl-1-penten | 1,5 %; | 2,4,4-Trimethyl-2-penten | 2,2 %; |
| | 2,4,4-Trimethyl-pentan | 0,2 %; | 3,5,5-Trimethyl-1-hexanol | 0,4 %; |
| | nicht flüchtige Verbindungen | 1,2 %. | | |

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von linearen und verzweigten aliphatischen Monoaldehyden von 6 bis 21 C-Atomen und von cyclischen aliphatischen Monoaldehyden mit 6 bis 13 C-Atomen durch Umsetzung von linearen und verzweigten aliphatischen Monoolefinen von 5 bis 20 C-Atomen bzw. von cyclischen Olefinen mit 5 bis 12 C-Atomen mit einem Kohlenmonoxid-/Wasserstoff-Gasgemisch mit Hilfe eines Rhodiumkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in heterogener Phase mittels einem Rhodium-tri-polyethylenglykolat eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 320 bis 650 bei einer Temperatur zwischen 50 und 150°C und einem Druck zwischen 60 und 200 bar durchführt.
- 10
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Wasser, in einem Polyethylenglykol oder Polyethylenglykol/Wasser-Gemisch, jeweils eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 320 bis 650, als Lösemittel durchführt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein lineares oder verzweigtes Monoolefin von 6 bis 18 C-Atomen in die Reaktion einsetzt.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein lineares oder verzweigtes Monoolefin von 10 bis 20 C-Atomen in die Reaktion einsetzt.
- 30 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenglykol bzw. -glykolat ein mittleres Molekulargewicht von 350 bis 450 besitzt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 80 und 120°C durchführt.
- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einem Druck zwischen 75 und 120 bar durchführt.
- 10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von bis zu 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Olefin, eines sekundären oder tertiären Amins oder eines cyclischen Amins durchführt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein Dialkylamin mit Alkylresten von jeweils 1 bis 4 C-Atomen oder ein Trialkylamin mit Alkylrest von jeweils 1 bis 4 C-Atomen ist.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin Piperidin, Pyridin oder 3-Methyl-pyridin ist.
- 25 11. Ein Rhodium-tri-polyethylenglykolat eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 320 bis 650.
12. Ein Rhodium-tri-polyethylenglykolat nach Anspruch 11 mit einem Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 bis 450.
- 30 13. Verfahren zur Herstellung eines Rhodium-tri-polyethylenglykolats nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat mit einem Polyethylenglykol mit einem mittlerem Molekulargewicht von 320 bis 650 in stöchiometrischer Menge bei einer Temperatur zwischen 40 und 80°C erhitzt.

14. Lösung eines Rhodium-tri-polyethylenglykolats von Anspruch 11 in Wasser, in Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 320 bis 650 oder in einer Mischung davon.
- 5 15. Verwendung eines Rhodium-tri-polyethylenglykolats von Anspruch 11 oder 12 oder eines nach Anspruch 13 hergestellten Rhodium-tri-polyethylenglykolats als Katalysator zur Synthese von linearen und verzweigten Alkanalen und Cycloalkanalen durch Hydroformylierung von linearen und verzweigten Alkenen und Cycloalkenen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03896

| | | | | |
|--|---|---|---|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C45/50 C07C47/02 C07C47/32 C07C47/33 B01J31/12 C07F15/00 | | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C B01J C07F | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 3, 15 July 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 033125, YAN Y Y ET AL: "Aqueous-phase rhodium hydroformylation of dodecene-1 with surface-active water-soluble phosphine" XP000664491 see abstract & CHIN. CHEM. LETT. (CCLEE7);96; VOL.7 (4); PP.377-80, Dalian Univ. of Technology; Coll. of Chemical Engineering; Dalian; 116012; Peop. Rep. China (CN) --- -/-- | 1-7 | | |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </td> </tr> </table> | | | <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | | |
| * Special categories of cited documents : | | | | |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table> | | | "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 |
| "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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">5 November 1998</p> | | Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">16/11/1998</p> | | |
| 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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Bonnevalle, E</p> | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03896

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | FR 2 291 960 A (CELANESE CORP) 18 June 1976 cited in the application see the whole document --- | 1,11,13 |
| A | US 4 329 511 A (HACKMAN EDWARD B ET AL) 11 May 1982 cited in the application see claims ----- | 1,2 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03896

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| FR 2291960 A | 18-06-1976 | US 4159999 A | 03-07-1979 |
| | | BE 835818 A | 21-05-1976 |
| | | CA 1057307 A | 26-06-1979 |
| | | DE 2552351 A | 26-05-1976 |
| | | GB 1463947 A | 09-02-1977 |
| | | JP 51076205 A | 01-07-1976 |
| | | NL 7513620 A | 25-05-1976 |
| | | US 4158020 A | 12-06-1979 |
| | | | |
| US 4329511 A | 11-05-1982 | BE 883888 A | 18-12-1980 |
| | | BR 8003734 A | 13-01-1981 |
| | | CA 1123859 A | 18-05-1982 |
| | | DE 3022025 A | 08-01-1981 |
| | | FR 2459217 A | 09-01-1981 |
| | | GB 2055362 A | 04-03-1981 |
| | | JP 56005431 A | 20-01-1981 |
| | | NL 8003500 A | 22-12-1980 |
| | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03896

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07C45/50 C07C47/02 C07C47/32 C07C47/33 B01J31/12
 C07F15/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C B01J C07F

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 3, 15. Juli 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 033125, YAN Y Y ET AL: "Aqueous-phase rhodium hydroformylation of dodecene-1 with surface-active water-soluble phosphine" XP000664491 siehe Zusammenfassung & CHIN. CHEM. LETT. (CCLEE7);96; VOL.7 (4); PP.377-80, Dalian Univ. of Technology; Coll. of Chemical Engineering; Dalian; 116012; Peop. Rep. China (CN) --- -/-- | 1-7 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03896

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | FR 2 291 960 A (CELANESE CORP) 18. Juni 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- | 1,11,13 |
| A | US 4 329 511 A (HACKMAN EDWARD B ET AL) 11. Mai 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ----- | 1,2 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03896

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| FR 2291960 A | 18-06-1976 | US 4159999 A | 03-07-1979 |
| | | BE 835818 A | 21-05-1976 |
| | | CA 1057307 A | 26-06-1979 |
| | | DE 2552351 A | 26-05-1976 |
| | | GB 1463947 A | 09-02-1977 |
| | | JP 51076205 A | 01-07-1976 |
| | | NL 7513620 A | 25-05-1976 |
| | | US 4158020 A | 12-06-1979 |
| | | US 4329511 A | 11-05-1982 |
| BR 8003734 A | 13-01-1981 | | |
| CA 1123859 A | 18-05-1982 | | |
| DE 3022025 A | 08-01-1981 | | |
| FR 2459217 A | 09-01-1981 | | |
| GB 2055362 A | 04-03-1981 | | |
| JP 56005431 A | 20-01-1981 | | |
| NL 8003500 A | 22-12-1980 | | |