

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Oktober 2008 (23.10.2008)

PCT

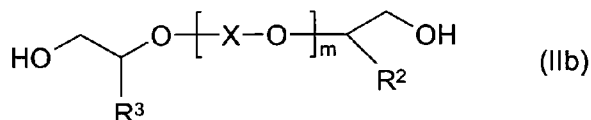
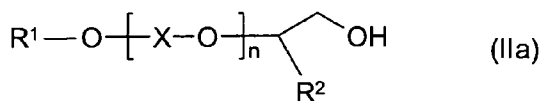
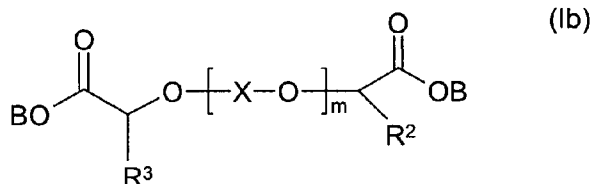
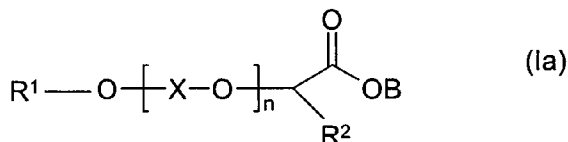
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/125241 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C07C 51/235 (2006.01) C07C 59/125 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/002735
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
7. April 2008 (07.04.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 017 179.1 12. April 2007 (12.04.2007) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT INTERNATIONAL LTD [DE/CH];  
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STANKOWIAK, Achim [DE/DE]; Carl-Orff-Strasse 4, 84503 Altötting (DE). FRANKE, Oliver [DE/DE]; Oderstrasse 40i, 84453 Muehldorf a. Inn (DE). PRUESSE, Ulf [DE/DE]; Madamenweg 19, 38118 Braunschweig (DE). DECKER, Nadine [DE/DE]; Donnerburgweg 10, 38106 Braunschweig (DE). VORLOP, Klaus-Dieter [DE/DE]; Hochstrasse 7, D-38102 Braunschweig (DE).
- (74) Anwälte: MIKULECKY, Klaus usw.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKYL POLYGLYCOL CARBOXYLIC ACIDS AND POLYGLYCOL DICARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYL-POLYGLYKOL-CARBONSÄUREN UND POLYGLYKOL-DICARBONSÄUREN MITTELS DIREKTOXIDATION



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing alkyl polyglycol carboxylic acids and polyglycol dicarboxylic acids by means of direct oxidation. The aim of the invention is a method for producing compounds of the formula (Ia) and/or compounds of the formula (Ib), wherein  $\text{R}^1$  is a saturated, linear or branched alkyl radical having 1 to 22 carbon atoms or a monounsaturated or polyunsaturated linear or branched alkylene radical having 2 to 22 carbon atoms;  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  independently from each other represent hydrogen, a linear or branched alkyl radical having 1 to 22 carbon atoms, a monounsaturated or polyunsaturated linear or branched alkylene radical having 2 to 22 carbon atoms, or an aryl radical having 6 to 12 carbon atoms; X represents an alkyl radical having 2 to 4 carbon atoms; n represents a number between 0 and 100; m represents a number between 1 and 250; and B represents a cation or hydrogen, and/or the corresponding protonized carboxylic acids, in that one or more compounds of the formula (IIa) and/or the formula (IIb), with  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X, n, and m having the meanings indicated above, are oxidized with oxygen or oxygen-containing gases in the presence of a gold-containing catalyst and at least one alkaline compound.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) und/oder Verbindungen der Formel (Ib) worin  $\text{R}^1$  einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen ein- oder mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, einen ein-

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/125241 A1



AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, 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.

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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(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,

---

oder mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, X ein Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl zwischen 0 und 100, m eine Zahl zwischen 1 und 250, und B ein Kation oder Wasserstoff bedeuten, und/oder der entsprechenden protonierten Carbonsäuren, indem ein oder mehrere Verbindungen der Formel (IIa) und/oder der Formel (IIb) worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X, n und m die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart eines goldhaltigen Katalysators und mindestens einer alkalischen Verbindung oxidiert werden.

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung von Alkylpolyglykolcarbonsäuren und Polyglykoldicarbonsäuren mittels Direktoxidation

5

Alkylpolyglykolcarbonsäuren (Ethercarbonsäuren), d. h. organische Carbonsäuren, die neben der Carboxylfunktion eine oder mehrere Etherbrücken tragen, bzw. deren Alkali- oder Aminsalze, sind als milde Detergenzien mit hohem Kalkseifendispergiervermögen bekannt. Sie finden sowohl in Waschmittel- und  
10 Kosmetikformulierungen als auch in technischen Anwendungen, wie z. B. Metallbearbeitungsflüssigkeiten und Kühlschmiermittel, Verwendung.

Ethercarbonsäuren werden gemäß dem Stand der Technik entweder durch Alkylierung von Alkylpolyglykolen (Alkohol- oder Fettalkoholoxalkylaten) mit  
15 Chloressigsäurederivaten (Williamsonsche Ethersynthese) oder aus den gleichen Ausgangsprodukten durch Oxidation mit verschiedenen Reagenzien (Luftsauerstoff, Hypochlorit, Chlorit) unter Katalyse mit verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Die Williamsonsche Ethersynthese stellt vor allem  
20 aufgrund der Kosten-Wirkung-Beziehung das technisch geläufigste Verfahren für die Herstellung von Ethercarbonsäuren dar, jedoch besitzen durch dieses Verfahren hergestellte Produkte noch gravierende Mängel in Bezug auf die Handhabbarkeit für den Anwender, wie beispielsweise Löslichkeitsverhalten, Aggregatzustand bei niedrigen Temperaturen und Lagerstabilität.

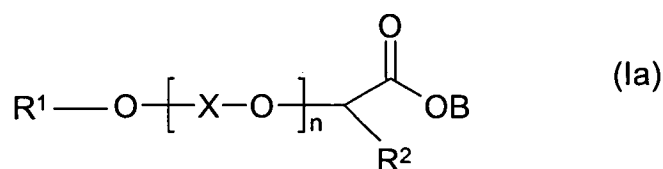
25 Diese Mängel sind im Wesentlichen auf verfahrensbedingte Nebenbestandteile zurückzuführen. So werden trotz Verwendung von Überschüssen des entsprechenden Chloressigsäurederivats nur Umsätze von ca. 70-85 % erreicht, so dass Restmengen von Oxethylat und Fettalkohol, der dem Oxethylat zugrunde liegt, im Endprodukt verbleiben. Des Weiteren entstehen durch den zu  
30 verwendenden Überschuss des Chloressigsäurederivats Folgeprodukte, wie beispielsweise Glykolsäure, Diglykolsäure und deren Derivate, die eine wesentliche Ursache für die Alterung der Produkte sind und gegebenenfalls Probleme beim Löslichkeitsverhalten hervorrufen können.

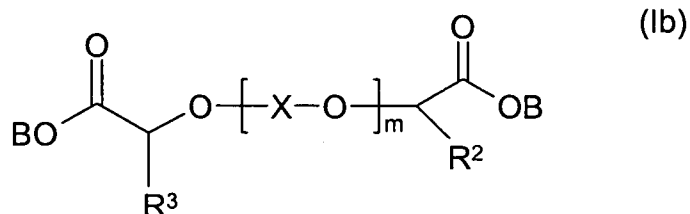
Ein weiterer Nachteil der Williamson'schen Synthese besteht in der hohen Belastung der Reaktionsprodukte durch Natriumchlorid, das in wässrigen Lösungen eine wesentliche Ursache für Lochfraß-Korrosion darstellt. Außerdem gelangt das gebildete Natriumchlorid in das Reaktionsabwasser und stellt dort für biologische Kläranlagen ein Problem dar, da Kochsalz die Reinigungsleistung solcher Anlagen beeinträchtigen kann.

Die direkte Oxidation von Alkoholoxethylaten zu Ethercarbonsäuren gelingt mithilfe von Platin-Katalysatoren, wie z. B. in US-3 342 858 beschrieben. Platin kann sowohl als Suspension verwendet werden, als auch auf einem Trägermaterial wie Kohlenstoff aufgebracht sein. Die Oxidation wird in alkalischer Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 75 °C und einem maximalen Druck von 3 bar durchgeführt. Nachteil dieses Verfahrens sind die sehr verdünnten Lösungen (3 bis 12 %ige wässrige Lösungen), die teilweise langen Reaktionszeiten von bis zu 24 Stunden und die damit verbundene geringe Raum-Zeit-Ausbeute. Nachteilig sind bei den verwendeten Platin-Katalysatoren ebenfalls die geringen Selektivitäten; die Ausbeuten betragen nach destillativer Aufarbeitung nur ca. 68 bis 89 %.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Ethercarbonsäuren und deren Salze sowie Polyglykoldicarbonsäuren und deren Salze auch durch direkte Oxidation von Alkylpolyglykolen bzw. Polyglykolen mit Luftsauerstoff oder Reinsauerstoff mittels goldhaltigen Katalysatoren in hoher Ausbeute zugänglich sind.

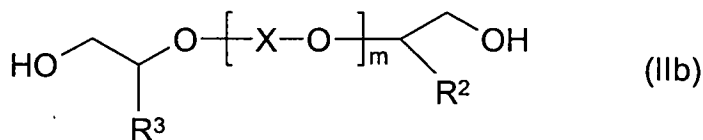
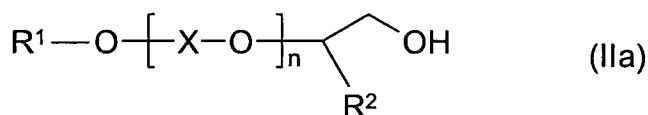
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) und/oder Verbindungen der Formel (Ib)





worin

- R<sup>1</sup> einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis  
 5 22 Kohlenstoffatomen oder einen ein- oder mehrfach ungesättigten linearen  
 oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten  
 Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, einen ein- oder mehrfach  
 ungesättigten linearen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis  
 10 22 Kohlenstoffatomen, oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,  
 X ein Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 n eine Zahl zwischen 0 und 100,  
 m eine Zahl zwischen 1 und 250, und  
 B ein Kation oder Wasserstoff  
 15 bedeuten, und/oder der entsprechenden protonierten Carbonsäuren, indem ein  
 oder mehrere Verbindungen der Formel (IIa) und/oder der Formel (IIb)



20

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X, n und m die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit  
 Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart eines goldhaltigen  
 Katalysators und mindestens einer alkalischen Verbindung oxidiert werden.

25

Bevorzugt ist R<sup>1</sup> ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein ein- oder mehrfach ungesättigter, linearer oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind Methyl, Butyl und Lauryl. R<sup>1</sup> ist vorzugsweise gesättigt.

5

Bevorzugt sind R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>- Alkylrest

Bei der Polyglykolkette (X-O) der Ausgangsverbindungen (IIa) und (IIb) kann es sich um eine reine oder gemischte Alkylenoxid-Kette mit statistischer oder blockweiser Verteilung von (X-O)-Gruppen handeln.

10

Als alkalische Verbindung können Carbonate, Hydroxide oder Oxide in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Bevorzugt sind die Hydroxide BOH.

15

Bei den Gegenionen B handelt es sich vorzugsweise um Alkalimetallkationen, ausgewählt aus Kationen der Alkalimetalle Li, Na, K, Rb und Cs. Besonders bevorzugt sind die Kationen der Alkalimetalle Na und K. Als alkalische Verbindung im erfindungsgemäßen Verfahren sind die Hydroxide von Li, Na, K, Rb und Cs besonders bevorzugt.

20

Der goldhaltige Katalysator kann ein reiner Goldkatalysator oder ein gemischter Katalysator sein, der neben Gold weitere Metalle der Gruppe VIII enthält. Bevorzugt sind als Katalysatoren Goldkatalysatoren, die zusätzlich mit einem der Metalle aus der Gruppe VIII dotiert sind. Besonders bevorzugt ist die Dotierung mit Platin oder Palladium.

25

Vorzugsweise sind die Metalle auf Trägern aufgebracht. Bevorzugte Träger sind Aktivkohle und oxidische Träger, vorzugsweise Titandioxid, Cerdioxid oder Aluminiumoxid. Solche Katalysatoren können nach den bekannten Methoden wie Incipient Wetness (IW) oder Deposition-Precipitation (DP) wie z. B. in L. Prati,

30

G. Martra, Gold Bull. 39 (1999) 96 und S. Biella, G.L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, Catalysis Today 72 (2002) 43-49 oder L. Prati, F. Porta, Applied catalysis A: General 291 (2005) 199-203 beschrieben, hergestellt werden.

- 5 Die geträgerten reinen Goldkatalysatoren enthalten vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Gold, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, der aus Träger und Gold besteht.

10 Enthält der Katalysator Gold und ein weiteres Metall, so handelt es sich vorzugsweise um 0,1 bis 5 Gew.-% Gold und 0,1 bis 3 Gew.-% eines Gruppe VIII-Metalls, bevorzugt Platin oder Palladium. Besonders bevorzugt sind solche Katalysatoren, die 0,5 bis 3 Gew.-% Gold enthalten. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis Gold/Gruppe VIII Metall, insbesondere Gold/Platin oder Gold/Palladium, beträgt 70 : 30 bis 95 : 5.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der reine Goldkatalysator ein Nanogoldkatalysator mit einer Teilchengröße von vorzugsweise 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt 2 bis 10 nm. Reine Nanogoldkatalysatoren enthalten vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Gold, besonders bevorzugt sind 0,5 bis 3 Gew.-% Gold. Enthält der Katalysator Nanogold und ein weiteres Metall, so handelt es sich vorzugsweise um 0,1 bis 5 Gew.-% Nanogold und 0,1 bis 2 Gew.-% eines Gruppe VIII-Metalls, bevorzugt Platin oder Palladium. Besonders bevorzugt sind solche Katalysatoren, die 0,5 bis 3 Gew.-% Nanogold enthalten. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis Nanogold/Gruppe VIII Metall, insbesondere Nanogold/Platin oder Nanogold/Palladium, beträgt 70 : 30 bis 95 : 5.

20  
25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Wasser durchgeführt.

30 Die Oxidationsreaktion wird bei einer Temperatur von 30 bis 200 °C, bevorzugt zwischen 80 und 150 °C durchgeführt.

Der pH-Wert während der Oxidation liegt bevorzugt zwischen 8 und 13, besonders bevorzugt zwischen 9 und 11.

Der Druck bei der Oxidationsreaktion ist vorzugsweise im Vergleich zu Atmosphärendruck erhöht.

Bei der Reaktion im alkalischen Medium entstehen zunächst die Alkalisalze (B = Li, Na, K, Rb, Cs) der Carbonsäuren, bevorzugt die Natrium- oder Kaliumsalze. Zur Herstellung der freien Ethercarbonsäure (d. h. B = Wasserstoff) werden die erhaltenen Ethercarboxylate der Formel (Ia) oder (Ib) mit Säuren umgesetzt. Bevorzugte Säuren sind Salz- und Schwefelsäure.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt vorzugsweise Lösungen von Carboxylaten der Formel (Ia) und/oder der Formel (Ib) mit nur noch geringen Restgehalten an Alkylpolyglykolen (IIa) und/oder Polyglykolen (IIb) von < 10 Gew.-%, bevorzugt < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 2 Gew.-%.

15 Beispiele

Beispiel 1: Verfahren zur Herstellung von Ethercarboxylaten unter Verwendung von Goldkatalysatoren

20 In einen 2-Liter-Druckautoklaven mit Begasungsrührer werden 1 Liter einer 50 gew.-%igen Methylpolyethylenglykol ( $M_w = 1.000 \text{ g/mol}$ ) wässrigen Lösung gegeben. Nach Zugabe von 10 g eines Nanogoldkatalysators (2,5 Gew.-% Gold auf Aluminiumoxid, Teilchengröße 4 bis 8 nm) wird die Suspension mit Natronlauge auf pH 10 eingestellt und auf 100 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der  
25 Reaktionstemperatur wird die Reaktionslösung mit Sauerstoff auf einen Druck von 8 bar aufgedrückt und durch Nachpressen auf diesem Druck gehalten. Während der gesamten Reaktionszeit wird mittels eines Autotitrators der pH-Wert der Mischung mit Natronlauge auf 10 gehalten. Nach 8 Stunden wird der Reaktor abgekühlt, entspannt und der Katalysator durch Filtration von der Reaktionslösung  
30 abgetrennt. Die Lösung zeigt einen Gehalt von ca. 50 Gew.-% Methylpolyethylenglykolcarboxylat, Methylpolyethylenglykol ist nicht mehr nachweisbar.



Beispiel 2: Verfahren zur Herstellung von Ethercarboxylaten unter Verwendung von Goldkatalysatoren

In einen 2-Liter-Druckautoklaven mit Begasungsrührer werden 1 Liter einer  
5 20 gew.-%igen Laurylpolyglykol ( $M_w = 1.000$  g/mol) wässrigen Lösung gegeben.  
Nach Zugabe von 6 g eines Goldkatalysators (0,9 Gew.-% Gold und 0,1 Gew.-%  
Platin auf Titandioxid, Teilchengröße 4 bis 8 nm) wird die Suspension mit  
Natronlauge auf pH 11 eingestellt und auf 80 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der  
Reaktionstemperatur wird die Reaktionslösung mit Sauerstoff auf einen Druck von  
10 8 bar aufgepresst und durch Nachpressen auf diesem Druck gehalten. Während  
der gesamten Reaktionszeit wird mittels eines Autotitrators der pH-Wert der  
Mischung mit Natronlauge auf 11 gehalten. Nach 4 Stunden wird der Reaktor  
abgekühlt, entspannt und der Katalysator durch Filtration von der Reaktionslösung  
abgetrennt. Die Lösung zeigt einen Gehalt von ca. 20 Gew.-%  
15 Laurylpolyglykolcarboxylat, Laurylpolyglykol ist nicht mehr nachweisbar.

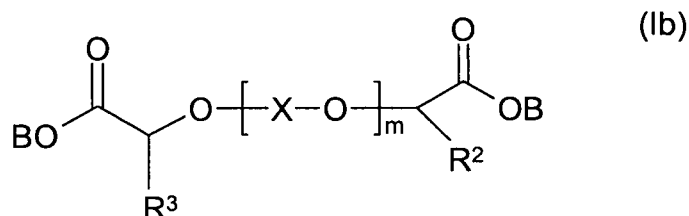
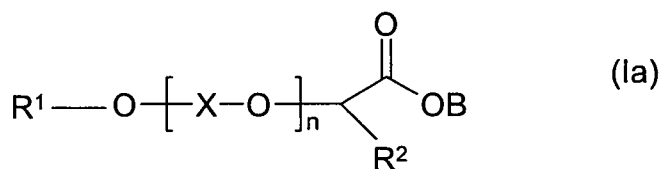
Beispiel 3: Verfahren zur Herstellung von Polyglykoldicarboxylaten unter Verwendung von Goldkatalysatoren

20 In einen 2-Liter-Druckautoklaven mit Begasungsrührer werden 1 Liter einer  
50 gew.-%igen Polyethylenglykol ( $M_w = 2.000$  g/mol) wässrigen Lösung gegeben.  
Nach Zugabe von 9 g eines Goldkatalysators (0,9 Gew.-% Gold und 0,1 Gew.-%  
Platin auf Titandioxid, Teilchengröße 4 bis 8 nm) wird die Suspension mit  
Natronlauge auf pH 10 eingestellt und auf 80 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der  
25 Reaktionstemperatur wird die Reaktionslösung mit Sauerstoff auf einen Druck von  
10 bar aufgepresst und durch Nachpressen auf diesem Druck gehalten. Während  
der gesamten Reaktionszeit wird mittels eines Autotitrators der pH-Wert der  
Mischung mit Natronlauge auf 10 gehalten. Nach 6 Stunden wird der Reaktor  
abgekühlt, entspannt und der Katalysator durch Filtration von der Reaktionslösung  
30 abgetrennt. Die Lösung zeigt einen Gehalt von ca. 50 Gew.-%  
Polyethylenglykoldicarboxylat, Polyethylenglykol ist nicht mehr nachweisbar.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) und/oder Verbindungen der Formel (Ib)

5



10 worin

$\text{R}^1$  einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen ein- oder mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen,

$\text{R}^2, \text{R}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, einen ein- oder mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,

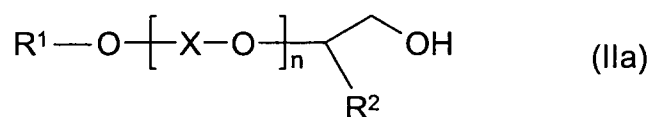
X ein Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

n eine Zahl zwischen 0 und 100,

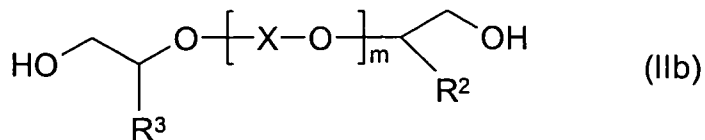
20 m eine Zahl zwischen 1 und 250, und

B ein Kation oder Wasserstoff

bedeuten, und/oder der entsprechenden protonierten Carbonsäuren, indem ein oder mehrere Verbindungen der Formel (IIa) und/oder der Formel (IIb)



25



- worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X, n und m die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit
- 5 Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart eines goldhaltigen Katalysators und mindestens einer alkalischen Verbindung oxidiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der goldhaltige Katalysator ein Nanogold-Katalysator mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis
- 10 50 nm ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Nanogold-Katalysator auf einem oxidischen Träger oder auf Kohlenstoff aufgebracht ist.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oxidische Träger aus Titandioxid, Aluminumoxid oder Cerdioxid besteht.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Nano-Gold-Katalysator 0,1 bis 5 Gew.-% Nanogold
- 20 enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Nano-Gold-Katalysator 0,1 bis 5 Gew.-% Nanogold und 0,1 bis 2 Gew.-% eines Gruppe VIII Metalls enthält.
- 25 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der goldhaltige Katalysator Gold und ein weiteres Element der Gruppe VIII im Gewichtsverhältnis Au : Gruppe VIII-Metall = 70 : 30 bis 95 : 5 enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein ein- oder mehrfach ungesättigter, linearer oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

5

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein  $C_1$  bis  $C_4$ - Alkylrest sind.

10 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass B Wasserstoff oder ein Kation der Alkalimetalle Li, Na, K, Rb und Cs ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/002735

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07C51/235 C07C59/125

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 342 858 A (ROBERT FUHRMANN ET AL) 19 September 1967 (1967-09-19) cited in the application example 2	1
A	EP 0 653 413 A (HOECHST AG [DE]) 17 May 1995 (1995-05-17) abstract example 1	1
A	WO 02/16298 A (DU PONT [US]; HERRON NORMAN [US]; SCHWARZ STEPHAN [US]; DRULINER JOE D) 28 February 2002 (2002-02-28) abstract example 6	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 Juni 2008

Date of mailing of the international search report

26/06/2008

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

Delanghe, Patrick

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/002735

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3342858	A	19-09-1967	NONE	
EP 0653413	A	17-05-1995	NONE	
WO 0216298	A	28-02-2002	AU 6791400 A	04-03-2002
			CN 1454201 A	05-11-2003
			EP 1309536 A1	14-05-2003
			JP 2004506705 T	04-03-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002735

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C07C51/235 C07C59/125

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes 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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 342 858 A (ROBERT FUHRMANN ET AL) 19. September 1967 (1967-09-19) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2	1
A	EP 0 653 413 A (HOECHST AG [DE]) 17. Mai 1995 (1995-05-17) Zusammenfassung Beispiel 1	1
A	WO 02/16298 A (DU PONT [US]; HERRON NORMAN [US]; SCHWARZ STEPHAN [US]; DRULINER JOE D) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Zusammenfassung Beispiel 6	1

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

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. Juni 2008	26/06/2008

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  Delanghe, Patrick
---	--

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3342858	A	19-09-1967	KEINE
EP 0653413	A	17-05-1995	KEINE
WO 0216298	A	28-02-2002	AU 6791400 A 04-03-2002
		CN 1454201 A 05-11-2003	
		EP 1309536 A1 14-05-2003	
		JP 2004506705 T 04-03-2004	