

(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
13. Januar 2011 (13.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/003991 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/36 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/059850
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2010 (09.07.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
09165143.0 10. Juli 2009 (10.07.2009) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KUNST, Andreas** [DE/DE]; Kanalstr. 101, 67063 Ludwigshafen (DE). **SCHelper, Michael** [DE/DE]; Berwartsteinstraße 48, 67065 Ludwigshafen (DE). **TELES, Joaquim Henrique** [PT/DE]; Reiherstraße 29a, 67166 Otterstadt (DE). **ELING, Berend** [NL/DE]; Vandsburger Weg 45, 49448 Lemförde (DE). **REUBER, Jenny** [DE/DE]; Verschafeltstrasse 36, 68167 Mannheim (DE). **TEBBEN, Gerd-Dieter** [DE/DE]; Werderstraße 12, 68165 Mannheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2011/003991 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYOLS ON THE BASIS OF RENEWABLE RESOURCES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEN AUF BASIS NACHWACHSENDER ROHSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyols, comprising the following steps: a) reacting unsaturated natural fats, unsaturated natural fatty acids and/or fatty acid esters with dinitrogen monoxide, and b) reacting the product obtained in step a) with hydrogen using a heterogeneous catalyst.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen auf, umfassend die Schritte a) Umsetzung von ungesättigten natürlichen Fetten, ungesättigten natürlichen Fettsäuren und/oder Fettsäureestern mit Distickstoffmonoxid, b) Umsetzung des in Schritt a) erhaltenen Produkts mit Wasserstoff unter Verwendung eines heterogenen Katalysators.

Verfahren zur Herstellung von Polyolen auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Beschreibung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen auf Basis natürlicher Öle, insbesondere für die Herstellung von Polyurethanen.

10 Polyurethane werden in vielen technischen Gebieten eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von Treibmitteln sowie gegebenenfalls Katalysatoren und üblichen Hilfs- und/oder Zusatz-

15 In neuerer Zeit gewinnen Polyurethan-Ausgangskomponenten auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen an Bedeutung. Insbesondere bei den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen können natürliche Öle und Fette zum Einsatz kommen, die üblicherweise vor dem Einsatz in Polyurethan-Anwendungen chemisch modifiziert werden, um mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Wasserstoffatome einzuführen. Bei den chemischen Modifikationen werden zumeist natürliche Fette und/oder Öle hydroxyfunktionalisiert und gegebenenfalls in einem oder mehreren weiteren Schritten modifiziert. Als Beispiele für Anwendungen von hydroxy-funktionalisierten Fett- und/oder Ölderivaten in PU-Systemen seien beispielsweise WO 2006/116456 und WO2007/130524, genannt.

25 Die für den Einsatz in der Polyurethanindustrie notwendigen reaktiven Wasserstoffatome müssen wie oben beschrieben mittels chemischer Verfahren in den meisten natürlich vorkommenden Öle eingeführt werden. Hierzu existieren nach dem Stand der Technik im Wesentlichen Verfahren, die sich die in den Fettsäureestern zahlreicher Öle vorkommenden Doppelbindungen zunutze machen. Zum einen können Fette durch
30 Umsetzung mit Percarbonsäuren in Gegenwart eines Katalysators zu den entsprechenden Fett- bzw. Fettsäureepoxiden oxidiert werden. Die anschließende säure- oder basenkatalysierte Ringöffnung der Oxiranringe in Gegenwart von Alkoholen, Wasser, Carbonsäuren, Halogenen oder Halogenwasserstoffen führt zu Bildung von hydroxyfunktionalisierten Fetten bzw. Fettderivaten, beispielsweise beschrieben in WO
35 2007/127379 und US 2008076901. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass für den ersten Reaktionsschritt (Epoxidierung) sehr korrosionsbeständige Materialien verwendet werden müssen, da dieser großindustriell mit korrosiver Perameisensäure oder mit Peressigsäure durchgeführt wird. Darüber hinaus muss die anfallende verdünnte Percarbonsäure nach der Herstellung für ein wirtschaftliches Verfahren wieder
40 destillativ aufkonzentriert und zurückgeführt werden, was den Einsatz korrosionsbeständiger und damit energie- und kostenintensiver Destillationsapparaturen erforderlich macht.

Eine weitere Möglichkeit der Hydroxyfunktionalisierung besteht darin, das ungesättigte Fett bzw. Fettsäurederivat im ersten Reaktionsschritt in Gegenwart eines Cobalt- oder Rhodium-haltigen Katalysator mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) zunächst zu hydroformylieren und anschließend die mit diesem Reaktionsschritt eingeführten Aldehydfunktionen mit einem geeigneten Katalysator (z.B. Raney-Nickel) zu Hydroxygruppen zu hydrieren (vgl. WO 2006/12344 A1 oder auch J. Mol. Cat. A, 2002, 184, 65 und J. Polym. Environm. 2002, 10, 49). Bei diesem Reaktionsweg ist jedoch zu beachten, dass zumindest auch für den ersten Reaktionsschritt der Hydroformylierung die Verwendung eines Katalysators und eines Lösungsmittels notwendig ist, die für eine wirtschaftliche Herstellung ebenfalls wieder zurückgewonnen und aufgereinigt bzw. regeneriert werden müssen.

EP1170274A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyölen, indem ungesättigte Öle in Gegenwart von Luftsauerstoff oxidiert werden. Nachteilig ist, dass mit diesem Verfahren keine hohen Funktionalisierungsgrade erreicht werden können und dass die Umsetzungen bei hohen Temperaturen erfolgen muss, was zur teilweisen Zersetzung der Fettstruktur führt.

Eine weitere Möglichkeit, Hydroxyfunktionen in Fette einzuführen, besteht darin, dass Fett bzw. das Fettderivat in Gegenwart von Ozon zu spalten, und anschließend zum Hydroxyfettderivat zu reduzieren (vgl. Biomacromolecules 2005, 6, 713; J. Am. Oil Chem. Soc. 2005, 82, 653 und J. Am. Oil Chem. Soc. 2007, 84, 173). Auch dieser Prozess muss in einem Lösungsmittel erfolgen und wird üblicherweise bei niedrigen Temperaturen (-10 bis 0°C) durchgeführt, was ebenfalls in vergleichsweise hohe Fertigungskosten resultiert. Die sicherheitstechnischen Charakteristika dieses Prozesses erfordern darüber hinaus die kostenintensive Bereitstellung von Sicherheitsmaßnahmen, wie Mess- und Regeltechnik oder Kammerung.

In Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 1604 wird die Ketonisierung von Fetten mittels Lachgas beschrieben. Die Ketongruppen können unter Verwendung von homogenen Katalysatoren in Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Es findet sich jedoch keinerlei Hinweis auf die Weiterverarbeitung dieser Produkte.

Eine Möglichkeit der Herstellung von Polyolen auf Basis nachwachsender Rohstoffe für Polyurethane besteht darin, ungesättigte natürlich vorkommende Fette wie z.B. Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, etc. oder entsprechende Fettderivate wie Fettsäuren oder deren Monoester durch entsprechende Derivatisierung zu hydroxyfunktionalisierten Fetten bzw. Fettsäurederivaten umzusetzen. Diese Materialien können entweder direkt für die entsprechende PU-Anwendung verwendet werden oder alternativ nach zusätzlicher Anlagerung von Alkylenoxiden an die OH-Funktionen im hydroxyfunktionalisiertem Fett bzw. Fettderivat. Beispiele für die Umsetzung von Hydroxyfettderivaten mit Alkylenoxiden und der Einsatz der Reaktionsprodukte in Polyurethananwendungen sind beispielsweise in WO 2007/143135 und EP1537159 zu finden. Die

Anlagerung erfolgt hierbei in den meisten Fällen mit Hilfe sogenannter Doppelmetallcyanid-Katalysatoren.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe, insbesondere auf Basis natürliche Fette und Fettsäurederivate, für Polyurethananwendungen bereitzustellen, die kostengünstig erhältlich sind und bei denen durch sehr einfache Anpassung der Reaktionsparameter unterschiedlichste Funktionalitäten abgedeckt werden können und die Produkte somit für einen breiten Anwendungsbereich zur Verfügung stehen. Insbesondere sollte die Herstellung der Öle und Fette nach einem einfachen Verfahren ohne die Verwendung kostspieliger Rohstoffe (Katalysatoren und Lösungsmittel) möglich sein. Dabei sollte die Abtrennung von Katalysatoren vom Reaktionsprodukt auf einfachem Wege möglich sein.

Die Aufgabe konnte gelöst werden, indem ungesättigte natürliche Fette wie Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Rizinusöl oder entsprechende Fettsäurederivate in einem ersten Schritt in Gegenwart von Distickstoffmonoxid, auch als Lachgas bezeichnet, zu ketonisierten Fetten bzw. Fettsäurederivaten oxidiert werden, und diese in einem weiteren Reaktionsschritt in Gegenwart von Wasserstoff und einem heterogenen Katalysator zu Hydroxyfetten reduziert werden.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen auf Basis nachwachsender Rohstoffe, umfassend die Schritte

- a) Umsetzung von ungesättigten natürlichen Fetten, ungesättigten natürlichen Fettsäuren und/oder Fettsäureestern mit Distickstoffmonoxid,
- b) Umsetzung des in Schritt a) erhaltenen Produkts mit Wasserstoff unter Verwendung eines heterogenen Katalysators.

Diese Materialien können direkt als Polyolkomponente in verschiedensten Anwendungen, z.B. in der entsprechenden PU-Anwendung eingesetzt werden.

Bevorzugt sind die natürlichen, ungesättigten Fette, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Rizinusöl, Traubenkernöl, Schwarzkümmelöl, Kürbiskernöl, Borretschsamenöl, Sojaöl, Weizenkeimöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Pistazienkernöl, Mandelöl, Olivenöl, Macadamianussöl, Avocadoöl, Sanddornöl, Sesamöl, Hanföl, Haselnussöl, Nachtkerzenöl, Wildrosenöl, Distelöl, Walnussöl, Palmöl, Fischöl, Kokosnussöl, Tallöl, Maiskeimöl, Leinsamenöl.

Bevorzugte sind die Fettsäuren und Fettsäureester ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Vaccensäure, Petroselinensäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, Linolsäure, α - und γ -Linolensäure, Steari-

donsäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure und Cervonsäure, sowie deren Estern.

5 Als Fettsäureester können sowohl voll- als auch teilveresterte ein- oder mehrwertige Alkohole verwendet werden. Als ein- oder mehrwertige Alkohole kommen Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol, Saccharose und Mannose in Betracht.

10 Besonders bevorzugt sind die natürlichen, ungesättigten Fette, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Rizinusöl, Soja-, Palm-, Sonnenblumen- und Rapsöl. Insbesondere werden Soja-, Palm-, Sonnenblumen- und Rapsöl, eingesetzt. Diese Verbindungen werden im großtechnischen Maßstab insbesondere auch für die Biodieselproduktion verwendet.

15 Neben den genannten Ölen können auch solche Öle verwendet werden, die aus gentechnisch veränderten Pflanzen erhalten wurden und eine andere Fettsäurezusammensetzung aufweisen. Neben den genannten Ölen können, wie oben beschrieben, ebenfalls die entsprechenden Fettsäuren oder Fettsäureester verwendet werden.

20 Die Reaktionsschritte a) und b) können unabhängig voneinander und gegebenenfalls auch zeitlich und örtlich getrennt durchgeführt werden. Es ist jedoch möglich, drei Verfahrensschritte unmittelbar nacheinander durchzuführen. Dabei ist es auch möglich, das Verfahren völlig kontinuierlich durchzuführen.

25 Schritt a) wird vorzugsweise unter Druck, insbesondere in einem Druckbereich von 10 bis 300 bar, und erhöhter Temperatur, insbesondere in einem Temperaturbereich von 200 bis 350 °C, durchgeführt. Dabei kann das Öl bzw. Fett in Substanz oder in Lösungen von geeigneten Lösungsmitteln, wie Cyclohexan, Aceton oder Methanol, eingesetzt werden. Die Umsetzung kann in einem Rührreaktor beliebiger Bauform oder einem Rohrreaktor stattfinden; eine Umsetzung in einem beliebigen anderen Reaktorsystemen ist prinzipiell möglich. Das verwendete Lachgas kann als Reinstoff oder als Mischung mit unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, wie Stickstoff, Helium, Argon oder Kohlendioxid verwendet werden. Dabei beträgt die Menge der inerten Gase
30 maximal 50 Vol.-%.

35 Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch für die weitere Verarbeitung abgekühlt, wenn notwendig das Lösungsmittel entfernt, beispielsweise mittels Destillation oder Extraktion, und dem Schritt b) mit oder ohne weitere Aufarbeitung
40 zugeführt.

Das Reaktionsprodukt aus Schritt a) wird in Schritt b) hydriert. Auch dies erfolgt nach üblichen und bekannten Verfahren. Dazu wird die vorzugsweise gereinigte organische Phase aus Schritt a), vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels, mit Wasserstoff umgesetzt. Dazu wird die organische Phase, bei einem Druck von 50 bis 300 bar, insbesondere bei 90 bis 150 bar und einer Temperatur von 50 bis 250 °C, insbesondere 50 bis 120 °C in Anwesenheit von Hydrierkatalysatoren umgesetzt. Als Hydrierkatalysatoren werden heterogene Katalysatoren eingesetzt. Vorzugsweise werden Ruthenium enthaltende Katalysatoren verwendet. Die Katalysatoren können außer Ruthenium noch weitere Metalle enthalten, beispielsweise Metalle der Gruppen 6-11 wie z.B. Nickel, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Palladium oder Platin.

Vorzugsweise sind die Katalysatoren auf Träger aufgebracht. Als Träger können die üblichen Träger, wie Aluminiumoxid oder Zeolithe eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Trägermaterial Kohlenstoff eingesetzt.

Die Katalysatoren können wasserfeucht sein. Die Hydrierung wird vorzugsweise im Festbett durchgeführt.

Nach der Hydrierung werden die organischen Lösungsmittel, der Katalysator und falls erforderlich Wasser abgetrennt. Das Produkt wird, sofern erforderlich, gereinigt.

Die Polyole aus dem Prozessschritt b) haben abhängig von der Art des verwendeten Fetts oder Fettderivates in Prozessschritt a) eine mittlere Funktionalität von 2 bis 6, insbesondere von 2 bis 4 und eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 50 und 300 mg KOH/g. Die Strukturen eignen sich insbesondere für die Herstellung von Polyurethanen, insbesondere für Polyurethan-Weichschaumstoffen, Polyurethan-Hartschaumstoffen und Polyurethan-Beschichtungen. Bei der Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen und Polyurethan-Beschichtungen ist es prinzipiell auch möglich, solche Polyole einzusetzen, an die keine Alkylenoxide angelagert wurden, das heißt, Polyole auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen, bei deren Herstellung nur die Verfahrensschritte a) und b) durchgeführt wurden. Bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen führen derartige Verbindungen auf Grund ihrer geringen Kettenlängen zu einer unerwünschten Vernetzung und sind daher weniger geeignet.

Die Herstellung der Polyurethane erfolgt durch Umsetzung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole mit Polyisocyanaten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen. Bei der Herstellung der Schaumstoffe erfolgt die Umsetzung in Anwesenheit von Treibmitteln.

Zu den eingesetzten Ausgangsverbindungen ist im Einzelnen folgendes zu sagen.

5 Als Polyisocyanate kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Betracht.

10 Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie z.B. Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie z.B. Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, araliphatische Diisocyanate, wie z.B. 1,4-Xylylen-diisocyanat und Xylylen-diisocyanat-Isomerengemische, vorzugsweise jedoch aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten.
20 Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten
25 werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Isocyanurat- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyisocyanats.

30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyole können in Kombination mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden.

35 Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, die gemeinsam mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyolen verwendet werden können, kommen insbesondere Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole zum Einsatz.

40 Bei der Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen wird zumeist mindestens ein Polyetheralkohol eingesetzt, der eine Funktionalität von mindestens 4 und eine Hydroxylzahl größer 250 mgKOH/g aufweist.

- Die gemeinsam mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyolen eingesetzten Polyesteralkohole werden zumeist durch Kondensation von mehrfunktionellen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit mehrfunktionellen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und vorzugsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren, hergestellt.
- Die gemeinsam mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyolen verwendeten Polyetheralkohole haben zumeist eine Funktionalität zwischen 2 und 8, insbesondere 4 bis 8.
- Insbesondere als Polyhydroxylverbindungen verwendet werden Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden, hergestellt werden.
- Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.
- Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Anilin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4-, 3,4- und 2,6-Toluylendiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan.
- Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin und Trialkanolamine wie z.B. Triethanolamin und Ammoniak.
- Weiterhin eingesetzt werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose, mehrwertige Phenole, wie z.B. 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan und 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan-2,2, Resole, wie z.B. oligomere Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd und Mannich-Kondensate aus Phenolen, Formaldehyd und Dialkanolaminen sowie Melamin.

Die Polyetherpolyole besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 3 bis 8 und insbesondere 3 und 6 und Hydroxylzahlen von vorzugsweise 120 mgKOH/g bis 770 mgKOH/g und insbesondere 240 mgKOH/g bis 570 mgKOH/g.

5

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen gehören auch die gegebenenfalls mitverwendeten Kettenverlängerer und Vernetzer. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften kann sich jedoch der

10

Zusatz von difunktionellen Kettenverlängerungsmitteln, tri- und höherfunktionellen Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden vorzugsweise Alkanolamine und insbesondere Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300.

15

Sofern zur Herstellung der Polyurethane Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, zum Einsatz.

20

Als Treibmittel kann beispielsweise Wasser verwendet werden, das mit Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid reagiert. An Stelle von, vorzugsweise jedoch in Kombination mit Wasser können auch sogenannte physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um gegenüber den Einsatzkomponenten inerte Verbindungen, die zumeist bei Raumtemperatur flüssig sind und unter den Bedingungen der Urethanreaktion verdampfen. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt dieser Verbindungen unter 110°C, insbesondere unter 80 °C. Zu den physikalischen Treibmitteln zählen auch inerte Gase, die in den in die Einsatzkomponenten eingebracht bzw. in ihnen gelöst werden, beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgase.

25

30

Die bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen werden zumeist ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkane und/oder Cycloalkane mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Ester, Ketone, Acetale, Fluoralkane mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, und Tetraalkylsilane mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Tetramethylsilan.

35

Als Beispiele seien genannt Propan, n-Butan, iso- und Cyclobutan, n-, iso- und Cyclopentan, Cyclohexan, Dimethylether, Methylethylether, Methylbutylether, Ameisensäuremethylester, Aceton, sowie Fluoralkane, die in der Troposphäre abgebaut werden können und deshalb für die Ozonschicht unschädlich sind, wie Trifluormethan, Difluormethan, 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan,

40

Difluorethan und Heptafluorpropan. Die genannten physikalischen Treibmittel können allein oder in beliebigen Kombinationen untereinander eingesetzt werden.

5 Als Katalysatoren werden insbesondere Verbindungen eingesetzt, welche die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen stark beschleunigen. Insbesondere eingesetzt werden organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn(II)-salze von organischen Säuren.

10 Weiterhin können als Katalysatoren stark basische Amine eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind sekundäre aliphatische Amine, Imidazole, Amidine, Triazine sowie Alkanolamine.

Die Katalysatoren können, je nach Erfordernis, allein oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

15 Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe kommen die für diesen Zweck an sich bekannten Stoffe, beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, Antistatika, fungistatisch und bakterio­statisch wirkende Mittel zum Einsatz.

20 Nähere Angaben über die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Ausgangsstoffe, Treibmittel, Katalysatoren sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, „Polyurethane“ Carl-Hanser-Verlag München, 1. Auflage, 1966, 2. Auflage, 1983 und 3. Auflage, 1993.

25 Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber der Epoxidierung/Ringöffnung bzw. der Hydroformylierung/Hydrierung besteht darin, dass für den Ketonisierungs-Prozess keine Lösungsmittel und keine Katalysatoren benötigt werden. Damit ist ein vergleichsweise kostengünstiger Zugang hydroxyfunktionalisierter Fette bzw. Fettsäurederivate möglich. Zusätzlich besteht der Vorteil, dass durch einfache Anpassung der Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und Verweilzeit sehr einfach und gezielt Funktionalitäten eingestellt werden können und somit Materialien zugänglich werden, die sehr breite Anwendungsmöglichkeiten bieten, die auch über Polyurethananwendungen hinaus gehen.

35 Gegenüber der Epoxidierung und der Ozonolyse bietet dieses Verfahren den Vorteil, Oligohydroxyfette zu generieren, die bei frei einstellbarem Hydroxylierungsgrad keine Doppelbindungen mehr enthalten und somit dem gewöhnlichen Alterungsprozess von Fetten nicht mehr unterliegen (Oxidation der DB, „Ranzigwerden“). Im Falle der Epoxidierung bzw. Ozonolyse gelingt dies nur bei vollständigem Umsatz, dies legt jedoch
40 den Funktionalisierungsgrad fest.

Im Vergleich zur Hydroformylierung ermöglicht die Lachgasoxidation die Herstellung von Material mit komplementärer Reaktivität, da hier ausschließlich sekundäre Hydroxygruppen erzeugt werden, während die Hydroformylierung primäre OH-Gruppen erzeugt.

5

Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1: Oxidation von Sojaöl mit Lachgas

In einen Stahlautoklaven mit 1,2 L Fassungsvermögen wurden 260 g Sojaöl gefüllt, der Autoklav verschlossen und mit Stickstoff inertisiert. 50 bar Lachgas wurden auf-
10 gepresst, der Rührer auf 700 U/min eingestellt und eingeschaltet und in Folge die Reaktionsmischung auf 220 °C erwärmt. Nach 22 h Laufzeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Rührer ausgeschaltet und langsam auf Umgebungsdruck entspannt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde der gelbliche flüssige Austrag analysiert.

15 Analytische Daten: Bromzahl 36 g Brom/100g, Carbonylzahl 173 mg KOH/g, Esterzahl 196 mg KOH/g, Säurezahl 1,8 mg KOH/g. Elementaranalyse: C = 73,6%, H = 10,8%, O = 15,1%.

Beispiel 2: Oxidation von Sojaöl mit Lachgas

20 In einen Stahlautoklaven mit 1,2 L Fassungsvermögen wurden 172 g Sojaöl und 172 g Cyclohexan gefüllt, der Autoklav verschlossen und mit Stickstoff inertisiert. 20 bar Lachgas wurden aufgepresst, der Rührer auf 700 U/min eingestellt und eingeschaltet und in Folge die Reaktionsmischung auf 220 °C erwärmt. Nach 36 h Laufzeit wurde auf
25 Raumtemperatur abgekühlt, der Rührer ausgeschaltet und langsam auf Umgebungsdruck entspannt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde der gelbliche flüssige Austrag analysiert.

30 Analytische Daten: Bromzahl 57 g Brom/100g, Carbonylzahl 64 mg KOH/g, Esterzahl 196 mg KOH/g, Säurezahl 1,8 mg KOH/g. Elementaranalyse: C = 75,6%, H = 11,5%, O = 13,4%.

Beispiel 3: Oxidation von Sojaöl mit Lachgas im Rohrreaktor

In einem Rohrreaktor (Innenvolumen 210 mL, Verweilzeit ca. 50 min) wurden bei 290 °C und 100 bar 130 g/h einer Mischung aus 50 Gew% Sojaöl und 50 Gew% Cyclo-
35 hexan mit 45 g/h Lachgas zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsaustrag wurde in einen Behälter entspannt, der flüssige Anteil des Reaktionsaustrages abgekühlt und das Cyclohexan destillativ entfernt. Der gelbliche flüssige Austrag wurde analysiert. Analytische Daten: Bromzahl 54 g Brom/100g, Carbonylzahl 81 mg KOH/g, Esterzahl 199 mg
40 KOH/g, Säurezahl 2,6 mg KOH/g. Elementaranalyse: C = 75,0%, H = 11,1%, O = 13,7%.

Als Sojaöl wurde in allen Beispielen ein kommerzielles Produkt der Fa. Aldrich mit einer Bromzahl von 80 g Brom/100g, einer Carbonylzahl von 1 mg KOH/100g, einer Verseifungszahl von 192 mg KOH/g und einer Säurezahl von <0,1 mg KOH/g eingesetzt. Die Elementaranalyse ergab C = 77,6%, H = 11,7%, O = 11,0%.

5

Beispiel 4: Hydrierung des oxidierten Sojaöls aus Beispiel 2

In einem 300 mL Stahlautoklaven wird eine Lösung von 20 g oxidiertem Sojaöl aus Beispiel 2 (Carbonylzahl 64 mg KOH/100g, OH-Zahl < 5 mg KOH/1g, Bromzahl 57 g Brom/100g) in 100 mL Tetrahydrofuran zusammen mit 2 g eines wasserfeuchten, 5%igen Ruthenium-Katalysators auf einem Kohlenstoffträger vorgelegt. Es wurde auf 120°C erhitzt und 120 bar Wasserstoff wurden aufgepresst. Bei diesen Parametern wurde 12 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und entspannt. Der Austrag wurde filtriert und das Lösemittel wird destillativ entfernt. Die Analyse des festen (butterartigen) Rückstands ergab eine OH-Zahl von 64, eine Carbonylzahl <5 und eine Bromzahl von <5.

10

15

Beispiel 5: Hydrierung des oxidierten Sojaöls aus Beispiel 3

In einem 300 mL Stahlautoklaven wurde eine Lösung von 20 g oxidiertem Sojaöl (Carbonylzahl = 81, Bromzahl = 54) in 100 mL Tetrahydrofuran zusammen mit 20 g eines wasserfeuchten, auf Al₂O₃ geträgerten Ruthenium-Katalysator (0,5%ig) vorgelegt. Es wurde auf 120°C erhitzt und 100 bar Wasserstoff wurden aufgepresst. Bei diesen Parametern wurde 12 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und entspannt. Der Reaktionsaustrag wurde filtriert und danach das Lösemittel destillativ entfernt. Die Analyse des festen (butterartigen) Rückstands ergab eine OH-Zahl von 80, eine Carbonylzahl <5 und eine Bromzahl von <5.

20

25

Das Polyol aus Beispiel 5 wurde erfolgreich in einer Polyurethan-Beschichtung-Rezeptur eingesetzt. Dabei wurde festgestellt, dass die Beschichtung sich durch eine sehr hohe Hydrophobie auszeichnet.

30

Beispiel 6: Hydrierung des oxidierten Sojaöls aus Beispiel 1

In einem 300 mL Stahlautoklaven wurde eine Lösung von 20 g oxidiertem Sojaöl aus Beispiel 1 (Carbonylzahl = 173, OH-Zahl < 5, Bromzahl = 36) in 100 mL Tetrahydrofuran zusammen mit 2 g eines wasserfeuchten, 5%igen Ruthenium-Katalysators auf einem Kohlenstoffträger vorgelegt. Es wurde auf 120°C erhitzt und 120 bar Wasserstoff wurden aufgepresst. Bei diesen Parametern wurde 12 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und entspannt. Der Austrag wurde filtriert und danach das Lösemittel destillativ entfernt. Die Analyse des festen (butterartigen) Rückstands ergab eine OH-Zahl von 170, eine Carbonylzahl <5 und eine Bromzahl von <5.

35

40

Das Polyol aus Beispiel 6 wurde in einer Polyurethan-Hartschaum-Rezeptur eingesetzt. Dabei wurde festgestellt, dass sich das System durch eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit dem als Treibmittel eingesetzten Pentan auszeichnete.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolen, umfassend die Schritte
 - 5 a) Umsetzung von ungesättigten natürlichen Fetten, ungesättigten natürlichen Fettsäuren und/oder Fettsäureestern mit Distickstoffmonoxid,
 - b) Umsetzung des in Schritt a) erhaltenen Produkts mit Wasserstoff unter Verwendung eines heterogenen Katalysators.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigten natürlichen Fette sowie Fettderivate ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend Rizinusöl, Traubenkernöl, Schwarzkümmelöl, Kürbiskernöl, Borretschsamenöl, Sojaöl, Weizenkeimöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Pistazienkernöl, Mandelöl, Olivenöl, Macadamianussöl, Avocadoöl, Sanddornöl, Sesamöl, Hanföl, Haselnussöl, Nachtkerzenöl, Wildrosenöl, Distelöl, Walnussöl, Palmöl, Fischöl, Kokosnussöl, Tallöl, Maiskeimöl, Leinsamenöl.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäuren und Fettsäureester ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Vaccensäure, Petroselinensäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Nervonsäure, Linolsäure, α - und γ -Linolensäure, Stearidonsäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure und Cervonsäure, sowie deren Estern.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigten natürlichen Fette ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend Sojaöl, Palmöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl und Rizinusöl.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) das Distickstoffmonoxid im Gemisch mit inerten Gasen eingesetzt wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) in Anwesenheit eines Ruthenium enthaltenden Katalysators durchgeführt wird.
- 35

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator auf einen Träger aufgebracht ist.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Träger Kohlenstoff verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Festbett eingesetzt wird.
- 10 10. Polyole, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 – 9.
11. Verwendung von Polyolen nach Anspruch 10 zur Herstellung von Polyurethanen.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Polyole nach Anspruch 10 eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/059850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/36 C09D175/04
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)

C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SELS, BERT F.: "Solvent- and Metal-Free Ketonization of Fatty Acid Methyl Esters and Triacylglycerols with Nitrous Oxide" ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, vol. 349, no. 10, 2 July 2007 (2007-07-02), pages 1604-1608, XP002597827 Wiley DOI: DOI: 10.1002/adsc.200600645 cited in the application	10
A	the whole document	1-9
X	US 2007/123725 A1 (LORENZ KLAUS [DE]) 31 May 2007 (2007-05-31)	10
A	paragraphs [0018], [0031] - [0036] paragraphs [0053] - [0058]; example 1 ----- -/--	1-9, 11, 12

 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

5 October 2010

Date of mailing of the international search report

19/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Neugebauer, Ute

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/059850

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 170 274 A2 (SIEMENS AG [DE]) 5 February 1986 (1986-02-05) paragraphs [0010] - [0020], [0025] - [0029] example 1 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-----</div>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/059850

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007123725 A1	31-05-2007	AT 444983 T	15-10-2009
		BR PI0605169 A	04-09-2007
		CA 2568765 A1	26-05-2007
		CN 1974526 A	06-06-2007
		DE 102005056432 A1	31-05-2007
		EP 1790678 A1	30-05-2007
		ES 2333038 T3	16-02-2010
		JP 2007146163 A	14-06-2007
		KR 20070055956 A	31-05-2007
		SG 132645 A1	28-06-2007
EP 0170274 A2	05-02-1986	DE 8423218 U1	31-10-1984
		JP 61042606 A	01-03-1986
		US 4637089 A	20-01-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/059850

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/36 C09D175/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SELS, BERT F.: "Solvent- and Metal-Free Ketonization of Fatty Acid Methyl Esters and Triacylglycerols with Nitrous Oxide" ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, Bd. 349, Nr. 10, 2. Juli 2007 (2007-07-02), Seiten 1604-1608, XP002597827 Wiley DOI: DOI: 10.1002/adsc.200600645 in der Anmeldung erwähnt	10
A	das ganze Dokument	1-9
X	US 2007/123725 A1 (LORENZ KLAUS [DE]) 31. Mai 2007 (2007-05-31)	10
A	Absätze [0018], [0031] - [0036] Absätze [0053] - [0058]; Beispiel 1	1-9, 11, 12
A	EP 0 170 274 A2 (SIEMENS AG [DE]) 5. Februar 1986 (1986-02-05) Absätze [0010] - [0020], [0025] - [0029] Beispiel 1	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer 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. Oktober 2010		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 19/10/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer, Ute

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/059850

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007123725 A1	31-05-2007	AT 444983 T	15-10-2009
		BR PI0605169 A	04-09-2007
		CA 2568765 A1	26-05-2007
		CN 1974526 A	06-06-2007
		DE 102005056432 A1	31-05-2007
		EP 1790678 A1	30-05-2007
		ES 2333038 T3	16-02-2010
		JP 2007146163 A	14-06-2007
		KR 20070055956 A	31-05-2007
		SG 132645 A1	28-06-2007
EP 0170274 A2	05-02-1986	DE 8423218 U1	31-10-1984
		JP 61042606 A	01-03-1986
		US 4637089 A	20-01-1987