



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01J 27/26, 31/06, C08G 65/10</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/15336</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06473</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1999 (03.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 42 382.9 16. September 1998 (16.09.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, D-47800 Krefeld (DE). HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarckstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: BIMETALLIC CYANIDE CATALYSTS FOR PRODUCING POLYETHER POLYOLS</p> <p>(54) Bezeichnung: DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel bimetallic cyanide catalysts for producing polyether polyols by polyaddition of alkylene oxides to starter compounds with active hydrogen atoms. The catalyst contains a) bimetallic cyanide compounds, b) organic complex ligands which are different from c) and c) polyalkylene glycol sorbitan esters. The degree of activity of the inventive catalysts in the production of polyether polyols is increased considerably.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen, b) von c) verschiedene organische Komplexliganden und c) Polyalkylenglykolsorbitanester enthält. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

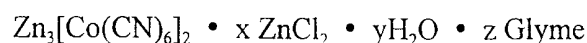
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik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

Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen

Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Her-
5 stellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive
Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden
an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (siehe
10 beispielsweise US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 und US 5 158 922). Der
Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen
bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern
mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der
konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie
15 Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Poly-
urethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-
Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wäßrige Lösung eines
Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines
organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Kataly-
20 satorpräparation werden beispielsweise wäßrige Lösungen von Zinkchlorid (im
Überschuß) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxy-
ethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des
Katalysators mit wäßriger Glyme-Lösung wird ein aktiver Katalysator der allgemei-
nen Formel

25



erhalten (siehe z.B. EP 700 949).

Aus JP 4 145 123, US 5 470 813, EP 700 949, EP 743 093, EP 761 708 und WO 97/40086 sind DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-Butanol als organischem Komplexliganden (allein oder in Kombination mit einem Polyether (EP 700 949, EP 761 708, WO 97/40086)) den Anteil an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter reduzieren. Darüber hinaus wird durch den Einsatz dieser DMC-Katalysatoren die Induktionszeit bei der Polyadditionsreaktion der Alkylenoxide mit entsprechenden Starterverbindungen reduziert und die Katalysatoraktivität erhöht.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysatortypen erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Alkoxylierungszeiten zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses von Polyetherpolyolen. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator
15 dann in so geringen Konzentrationen (25 ppm oder weniger) eingesetzt werden, daß die sehr aufwendige Katalysatorabtrennung aus dem Produkt nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt zur Polyurethan-Herstellung verwendet werden kann.

20 Überraschend wurde jetzt gefunden, daß DMC-Katalysatoren, die einen Polyalkylenglykolsorbitanester als Komplexliganden enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Doppelmetallcyanid (DMC)-
25 Katalysator, enthaltend

- a) eine oder mehrere, vorzugsweise eine Doppelmetallcyanid-Verbindung,
- b) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, von c) verschiedenen organischen
30 Komplexliganden, und

c) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, Polyalkylenglykolsorbitanester

In dem erfindungsgemäßen Katalysator können gegebenenfalls d) Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und/oder e) eines oder mehrere wasserlösliche Metallsalze, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der Formel (I) $M(X)_n$ aus der Herstellung der Doppelmetallcyanidverbindungen a) enthalten sein. In Formel (I) wird M ausgewählt aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

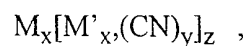
Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I) $M(X)_n$, wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid

und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II) $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$, wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten. Y sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und ein Alkalimetallion oder ein Erdalkalimetallion. A sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a, als auch b und c sind ganzzahlig, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, daß die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin M wie in Formel (I) und M' wie in Formel (II) definiert ist, und x, x', y und z ganzzahlig und so gewählt sind, daß die Elektroneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

$x = 3$, $x' = 1$, $y = 6$ und $z = 2$,

$M = \text{Zn(II)}$, Fe(II) , Co(II) oder Ni(II) und

$M' = \text{Co(III)}$, Fe(III) , Cr(III) oder Ir(III) .

5

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US 5 158 922 (Spalte 8, Zeilen 29 - 66) zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

10

Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden b) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (siehe z.B. US 5 158 922 insbesondere Spalte 6, Zeilen 9 - 65, US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP 700 949, EP 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP 743 093 und WO 97/40086). Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

15

20

25

Der organische Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung a). Gewöhnlich wird der organische Komplexligand im Überschuß eingesetzt.

30

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden

b) in Mengen von 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators. Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, an Polyalkylenglykolsorbitanester.

5

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Polyalkylenglykolsorbitanester sind z.B. alkoxylierte Mono-, Di- oder Triester von Sorbitanen mit Carbonsäuren.

Sorbitane (Monoanhydrosorbite) sind 4-wertige Tetrahydrofuranalkohole, die durch Entzug von 1 Molekül Wasser aus Sorbit entstehen, wie beispielsweise 1,4-Sorbitan, 3,6-Sorbitan, 1,5-Sorbitan (Pyrogalit) oder 2,5-Anhydro-L-iditol.

Als Carbonsäurekomponente geeignet sind Aryl-, Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren mit 2 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, besonders bevorzugt Alkylcarbonsäuren

15

Als Polyalkylenglykolkomponenten kommen Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit 2 bis 40 Alkylenoxideinheiten in Frage.

Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenglykolsorbitanester sind die Polyethylenglykolsorbitanester (Polysorbate), die in der Regel durch Veresterung von Zuckeralkoholen wie Sorbit oder Sorbitan mit Fettsäuren wie Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure in Gegenwart von Säuren und Reaktion mit Ethylenoxid erhalten werden.

20

Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykolsorbitanmono-, di- und triester von Fettsäuren mit 6 bis 18 C-Atomen und 2 bis 40 Mol Ethylenoxid.

25

Methoden zur Herstellung von Polyalkylenglykolsorbitanester sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of

Chemical Technology“, Band 23, 4. Auflage, 1997, S. 100 ff.; “Römpp, Lexikon Chemie“, 9. Auflage, Stuttgart/New York, 1992, S. 3570, 4217; „Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Band A25, 5. Auflage, 1994, S. 418 ff.

5 Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Polyalkylenglykolsorbitanester eingesetzt werden.

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie oder extraktiver Entfernung des Polyalkylenglykolsorbitanesteranteils mit anschließender gravimetrischer Bestimmung.

10 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgendiffraktometrie.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysatoren enthaltend
15

- a) Zinkhexacyanocobaltat (III),
- b) tert.-Butanol und
- 20 c) einen Polyalkylenglykolsorbitanester

Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wäßriger Lösung durch Umsetzung von α) Metallsalzen, insbesondere der Formel (I) mit Metallcyanidsalzen insbesondere der Formel (II) β) von organischen Komplexliganden b), die von Polyalkylenglykolsorbitanester verschieden sind und γ) Polyalkylenglykolsorbitanester.
25

Bevorzugt werden dabei zunächst die wäßrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuß (mindestens 50 Mol-%

bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexliganden b) (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser d), überschüssiges Metallsalz e),
5 und den organischen Komplexliganden b) enthält.

Der organische Komplexligand b) kann dabei in der wäßrigen Lösung des Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar
10 zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wäßrigen Lösungen und den organischen Komplexliganden b) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete Suspension wird üblicherweise anschließend mit dem Polyalkylenglykolsorbitanester c) behandelt. Der Polyalkylenglykolsorbitanester c) wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexliganden b) eingesetzt.

15 Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wäßrigen Lösung des organischen Komplexliganden b) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise
20 können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexliganden b) in der wäßrigen
25 Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wäßrigen Waschlösung etwas Polyalkylenglykolsorbitanester, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, zuzufügen.

30 Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für

weitere Waschvorgänge nicht wäßrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und Polyalkylenglykolsorbitanester.

Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung,
5 bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome
10 aufweisende Starterverbindungen.

Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder auch
15 statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", englischsprachige Ausgabe, 1992, Band A21, Seiten 670 - 671, zu entnehmen.

20 Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden vorzugsweise Verbindungen mit Molekulargewichten von 18 bis 2000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielsweise werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute
25 Stärke oder Wasser.

Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit Molekulargewichten von 200 bis 2000.
30

Die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

10

Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,0025 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

15

Die Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 50000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol.

20

Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

25

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 3. Aufl., 1993, S. 25-32 und 57-67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus

30

dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne daß die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflußt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, haben jedoch keinerlei limitierenden Charakter.

5

Beispiele

Katalysatorpräparation

5 Beispiel A

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polyethylenglykolsorbitanmonooleats (Katalysator A).

10 Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mmol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24 000 U/min). Dann

15 wird eine Mischung aus 1 g Polyethylenglykol(20)sorbitanmonooleat Disponyl SMO 120[®], Firma Henkel), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1 000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polyethylenglykolsorbitanmonooleats gerührt (10 000 U/min)

20 und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polyethylenglykolsorbitanmonooleats gerührt (10 000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

25 Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,8 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,1 %, Zink = 23,5 %, tert.-Butanol = 3,3 %, Polyethylenglykolsorbitanmonooleat = 23,5 %

30

Beispiel B

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polyethylenglykolsorbitantrioleats (Katalysator B).

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde Polyethylenglykol(20)sorbitantrioleat (TWEEN 85®, Firma Aldrich) anstelle des Polyethylenglykolsorbitanmonooleats aus Beispiel A eingesetzt.

10

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,5 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 11,4 %, Zink = 24,0 %, tert.-Butanol = 6,0 %, Polyethylenglykolsorbitantrioleat = 12,1 %

15

Beispiel C

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polyethylenglykolsorbitanmonolaurats (Katalysator C).

20

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde Polyethylenglykol(20)sorbitanmonolaurat (TWEEN 20®, Firma Sigma) anstelle des Polyethylenglykolsorbitanmonooleats aus Beispiel A eingesetzt.

25

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,6 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 11,9 %, Zink = 24,9 %, tert.-Butanol = 3,6 %, Polyethylenglykolsorbitanmonolaurat = 14,6 %

30

Beispiel D (Vergleich)

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz von tert.-Butanol ohne Polyalky-
lenglykolsorbitanester (Katalysator D, Synthese gemäß JP 4 145 123)

5
Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 75 ml destilliertem
Wasser gibt man unter starkem Rühren (24 000 U/min) eine Lösung aus 10 g
(73,3 mmol) Zinkchlorid in 15 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird
eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten
10 Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24 000 U/min). Der
Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit 125 g einer Mischung
aus tert.-Butanol und destilliertem Wasser (70/30; w/w) gerührt (10 000 U/min) und
erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit 125 g tert.-Butanol
gerührt (10 000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normal-
15 druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 3,08 g

Elementaranalyse:

20 Cobalt = 13,6 %, Zink = 27,4 %, tert.-Butanol = 14,2 %,

Herstellung von Polyetherpolyolen**Allgemeine Durchführung**

25
In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Molekular-
gewicht = 1 000 g/mol) und 3 - 5 mg Katalysator (15 - 25 ppm, bezogen auf die
Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und
unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf
30 einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propy-
lenoxid wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im

Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, daß der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

10

Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung. Die Gesamtreaktionszeit ist die Summe aus Induktions- und Propoxylierungszeit.

15

Beispiel 1

20

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (15 ppm)

Induktionszeit:		280 min
Propoxylierungszeit:		500 min
25 Gesamtreaktionszeit:		780 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	31,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	9
	Viskosität 25°C (mPas):	864

30 Ohne Entfernung des Katalysators beträgt der Metallgehalt im Polyol: Zn = 4 ppm, Co = 2 ppm.

Beispiel 2

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (15 ppm)

5

Induktionszeit: 375 min

Propoxylierungszeit: 385 min

Gesamtreaktionszeit: 760 min

Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g): 29,9

10

Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 8

Viskosität 25°C (mPas): 1005

Beispiel 3

15 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (25 ppm)

Induktionszeit: 265 min

Propoxylierungszeit: 175 min

Gesamtreaktionszeit: 440 min

20 Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g): 30,2

Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 8

Viskosität 25°C (mPas): 926

Beispiel 4

25

Katalysator D (15 ppm) zeigt unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen keine Aktivität.

30 Beispiele 1-3 zeigen, daß die neuen, erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer deutlich erhöhten Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so

geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, daß auf eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann.

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator enthaltend
 - 5 a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,
 - b) einen oder mehrere, von c) verschiedene, organische Komplexliganden, und
 - 10 c) einen oder mehrere Polyalkylenglykolsorbitanester
2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend d) Wasser und/oder e) wasserlösliches Metallsalz.
- 15 3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.
4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der organische Komplexligand tert.-Butanol ist.
- 20 5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Katalysator 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% eines Polyalkylenglykolsorbitanesters enthält.
- 25 6. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Polyalkylenglykolsorbitanester ein Polyethylenglykolsorbitanester ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend die Schritte:

- i) Umsetzung in wäßriger Lösung von
 - α) Metallsalzen mit Metallcyanidsalzen
 - β) organischen Komplexliganden, die von Polyalkylenglykolsorbitanester verschieden sind, und
 - 5 γ) Polyalkylenglykolsorbitanester,

 - ii) Isolierung, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.
-
- 10 8. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisenden Starterverbindungen, in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

 - 15 9. Polyetherpolyol, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

 - 10. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.
 - 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J27/26 B01J31/06 C08G65/10

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 7 B01J C08G

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 ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 714 428 A (LE-KHAC BI) 3 February 1998 (1998-02-03) column 5, line 4 -column 5, line 6; claim 1	1-10
X	WO 97 40086 A (ARCO CHEM TECH ;ARCO CHEM TECH NL BV (NL)) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application page 3, line 8 -page 3, line 10; claim 1	9
A	EP 0 693 513 A (ASAHI GLASS CO LTD) 24 January 1996 (1996-01-24) page 6, line 23 -page 6, line 27	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^o 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

22 December 1999

Date of mailing of the international search report

14/01/2000

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

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06473

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5714428	A	03-02-1998	AU 4947297	11-05-1998
			CA 2259312	23-04-1998
			CN 1228039	08-09-1999
			WO 9816310	23-04-1998
			EP 0932445	04-08-1999
			PL 332729	11-10-1999
WO 9740086	A	30-10-1997	US 5627120	06-05-1997
			AU 2384997	12-11-1997
			BR 9708637	13-04-1999
			CA 2252398	30-10-1997
			CN 1216557	12-05-1999
			CZ 9803350	14-07-1999
			EP 0894108	03-02-1999
			PL 329330	29-03-1999
			US 5789626	04-08-1998
EP 0693513	A	24-01-1996	JP 8231707	10-09-1996
			US 5811566	22-09-1998
			US 5973096	26-10-1999
			JP 8231854	10-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06473

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01J27/26 B01J31/06 C08G65/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01J C08G

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 ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 714 428 A (LE-KHAC BI) 3. Februar 1998 (1998-02-03) Spalte 5, Zeile 4 -Spalte 5, Zeile 6; Anspruch 1	1-10
X	WO 97 40086 A (ARCO CHEM TECH ;ARCO CHEM TECH NL BV (NL)) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 8 -Seite 3, Zeile 10; Anspruch 1	9
A	EP 0 693 513 A (ASAHI GLASS CO LTD) 24. Januar 1996 (1996-01-24) Seite 6, Zeile 23 -Seite 6, Zeile 27	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

22. Dezember 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/01/2000

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

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06473

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5714428 A	03-02-1998	AU 4947297 A	11-05-1998
		CA 2259312 A	23-04-1998
		CN 1228039 A	08-09-1999
		WO 9816310 A	23-04-1998
		EP 0932445 A	04-08-1999
		PL 332729 A	11-10-1999
WO 9740086 A	30-10-1997	US 5627120 A	06-05-1997
		AU 2384997 A	12-11-1997
		BR 9708637 A	13-04-1999
		CA 2252398 A	30-10-1997
		CN 1216557 A	12-05-1999
		CZ 9803350 A	14-07-1999
		EP 0894108 A	03-02-1999
		PL 329330 A	29-03-1999
		US 5789626 A	04-08-1998
		EP 0693513 A	24-01-1996
US 5811566 A	22-09-1998		
US 5973096 A	26-10-1999		
JP 8231854 A	10-09-1996		