(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
3. März 2011 (03.03.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/023757 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 269/06 (2006.01) *C07C 271/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/062470

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. August 2010 (26.08.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09169055.2 31. August 2009 (31.08.2009) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KOOP, Bernd** [DE/DE]; Ebertplatz 10, 50668 Köln (DE). **UHR, Hermann** [DE/DE]; Christian-Hess-Str. 81, 51373 Leverkusen (DE). **GAUSING, Wolfgang** [DE/DE]; Altenkamp 56, 40885 Ratingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**; 51369 Leverkusen (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.

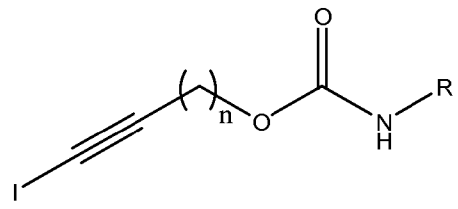
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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:

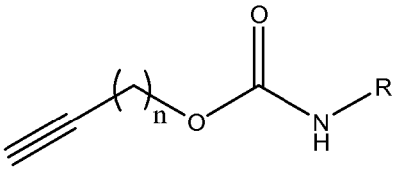
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: PROCESS FOR PREPARING IODOPROPARGYL COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IODPROPARGYLVERBINDUNGEN



(I)



(II)

(57) **Abstract**: A process for preparing iodopropargyl compounds of the formula (I) in which R is hydrogen, in each case optionally substituted C_1-C_{20}-alkyl, C_2-C_{20}-alkenyl, C_6-C_{20}-aryl or C_3-C_{20}-cycloalkyl, and n is an integer from 1 to 6, characterized in that propargyl compounds of the formula (II) in which R and n are each as defined above are reacted with iodine and/or metal iodides in the presence of a base and using chlorine.

(57) **Zusammenfassung**: Verfahren zur Herstellung von Iodpropargylverbindungen der Formel (I), worin R für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_6-C_{20}-AryI oder C_3-C_{20}-Cycloalkyl, und n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Propargylverbindungen der Formel (II), worin R und n die obige Bedeutung haben, mit Iod und/oder Metalliodiden in Gegenwart einer Base und unter Verwendung von Chlor umsetzt.

WO 2011/023757 A1

Verfahren zur Herstellung von Iodpropargylverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Iodpropargylverbindungen.

Iodpropargylverbindungen sind bekannte Wirkstoffe, die besonders im Materialschutz dazu eingesetzt werden, technische Materialien wie Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Holzwerkstoffe, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können vor dem Befall, besonders durch Pilze zu schützen. Bekanntester Vertreter ist IPBC (3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat).

Von besonderer Bedeutung ist es, bei der Herstellung sehr sauberes IPBC zu erhalten, da mehrfach beispielsweise zwei- oder dreifach iodierte Verbindungen, die sehr leicht bei der Iodierung entstehen können, zu einer unerwünschten Verfärbung führen, die sich bei der Verwendung als Mikrobizid negativ bemerkbar machen. Des Weiteren führen diese Verunreinigungen häufig dazu, dass sich mit IPBC geschützte Materialien durch Lichteinwirkung verfärben.

Es sind bereits einige Verfahren zur Herstellung von Iodpropargylverbindungen, insbesondere von IPBC, bekannt.

DE-A-2433410 beschreibt beispielsweise die Iodierung von Propargylalkohol mit Iod, wobei Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel für das entstehende Iodid verwendet wird. Daran schließt sich die Umsetzung des iodierten Propargylalkohols mit Alkylisocyanaten zu Iodpropargylverbindungen an.

EP-A-14032 beschreibt die Umsetzung von Propargylalkohol mit Alkylisocyanaten zu Propargylalkylcarbamaten und anschließender Iodierung mit Iod oder Metalliodiden unter Verwendung von NaOCl als Oxidationsmittel zu Iodpropargylverbindungen. Als Lösungsmittel ist die Verwendung von Wasser unter Zusatz eines Cosolvens (z.B. Methanol) oder eines Tensids bzw. Lösungsvermittlers (z.B. partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat) beschrieben.

Die Iodierung von Propargylverbindungen ist in US-A-5693849 in wässrigem Medium mit Iod und Natriumhypochlorit unter Zusatz eines grenzflächenaktiven Stoffes beschrieben,

wobei es sich dabei um einen acidischen Teilester eines organischen Phosphats oder das Salz eines sulfatierten Fettalkohols handelt.

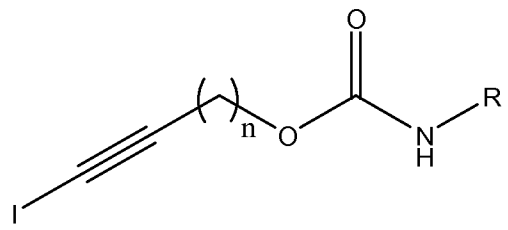
WO2005/016871 beschreibt die Iodierung von Propargylbutylcarbamat (PBC) im wässrigen Medium unter Zusatz eines nichtionischen Tensids mit Metalliodiden und Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel zu IPBC.

Bei allen bekannten Verfahren wird Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel eingesetzt. Dies ist notwendig, um entstehendes oder eingesetztes Iodid zu oxidieren und damit die Iodquelle effektiv nutzen zu können. Da die verwendete Natriumhypochlorit-Lösung üblicherweise eine Konzentration von lediglich 5-15% hat, führt dies zu einer ungewollten Verdünnung der Reaktionslösung und dadurch nach Isolierung des Produktes zu einer größeren Menge an Abwasser, das zu hohen Kosten entsorgt werden muss. Des Weiteren hat Natriumhypochlorit den Nachteil, dass es sich leicht zersetzt, wodurch die Konzentration abnimmt. Damit nimmt die ungewollte Verdünnung weiter zu.

Daher müssen Natriumhypochlorit-Lösungen sehr sorgfältig gelagert werden. Darüber hinaus können bei der Herstellung von Natriumhypochlorit Nebenprodukte entstehen, z.B. Natriumchlorat, die ebenfalls bei der Verwendung von Natriumhypochlorit-Lösungen zu unerwünschten Nebenreaktionen führen können.

Aufgabe war es daher ein Verfahren zu finden, bei dem diese Nachteile nicht auftreten.

Überraschenderweise wurde ein Verfahren zur Herstellung von Iodpropargylverbindungen der Formel (I) gefunden,

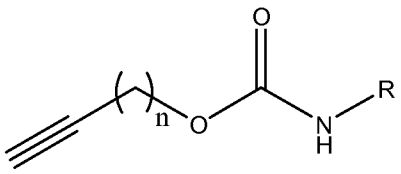


(I)

worin R für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_6-C_{20}-Aryl oder C_3-C_{20}-Cycloalkyl

und n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man Propargylverbindungen der Formel (II)



(II),

worin R und n die obige Bedeutung haben, mit Iod und/oder Metalliodiden in Gegenwart einer Base und unter Verwendung von Chlor umsetzt.

Bevorzugte gegebenenfalls substituierte C_2-C_{20}-Alkenyle in der Bedeutung von R sind Vinyl, Propenyl oder Butenyl.

Bevorzugte gegebenenfalls substituierte C_6-C_{20}-Aryle in der Bedeutung von R sind Phenyl, Tolyl oder Naphthyl.

Bevorzugte gegebenenfalls substituierte C_3-C_{20}-Cycloalkyle in der Bedeutung von R sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Als bevorzugte Substituenten für die oben genannten Alkenyl-, Aryl und Cycloalkylreste kommen Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propoyl, Chlor, Brom, Fluor, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroxy und Acyl in Frage.

Als bevorzugte Substituenten für den oben genannten Alkylrest kommen Chlor, Brom, Fluor, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroxy, Acyl und Phenyl in Frage.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen R in der Bedeutung des C_1-C_{20}-Alkylrestes für gegebenenfalls substituiertes C_7-C_{20}-Alkylaryl, insbesondere Benzyl oder Phenylethyl oder C_1-C_6-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propoyl oder n-Butyl und n für 1 steht. Besonders bevorzugt steht R für n-Butyl und n für 1.

Bevorzugt ist es, das erfindungsgemäße Verfahren in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel durchzuführen. Im Falle von Mischungen beträgt das Verhältnis von Wasser zu organischem Lösungsmittel vorzugsweise 9:1 bis 1:9 insbesondere 3:1 bis 1:3

In Frage kommen verschiedene organische Lösungsmittel, wie z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether, chlorierte Kohlenwassertoffe, Nitrile, Ester oder Ketone. Auch Mischungen von zwei oder mehr Lösungsmitteln können eingesetzt werden.

Desweiteren kann Wasser allein verwendet werden, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, insbesondere aliphatischen Alkoholen, vorzugsweise Methanol und/oder Ethanol.

Bei Verwendung von Wasser ggf. zusammen mit einem organischen Lösungsmittel können oberflächenaktive Substanzen mitverwendet werden, z.B. nichtionische, anionische, amphotere oder kationische Emulgatoren, wie z.B. Betaine, Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Alkoholethoxylate, insbesondere Ethoxylate von C_{10}-C_{18}-Alkoholen. Weiterhin können Phasentransferkatalysatoren verwendet werden, wie z.B. Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tetraoctylammoniumbromid, Tetraoctylammoniumchlorid, Methyltridecylammoniumchlorid, Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat 336) oder Methyltributylammoniumchlorid.

Als Iodquelle kommt elementares Iod (I_2) und/oder Metalliodide, wie beispielsweise Natriumiodid, Kaliumiodid, oder Mischungen in Frage. Diese Verbindungen können als Feststoff oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, insbesondere Alkohole wie Methanol oder Ethanol und/oder Wasser eingesetzt werden.

Im Falle von Iod (I_2) wird dieses vorzugsweise in einer Menge von 0,4 bis 0,75 mol-Äquivalenten, insbesondere 0,45 bis 0,6 mol-Äquivalenten, bezogen auf die eingesetzte Propargylverbindung der Formel (II), eingesetzt. Im Falle von Metalliodid wird dieses vorzugsweise in einer Menge von 0,8 bis 1,5 mol-Äquivalenten, insbesondere 0,9 bis 1,2 mol-Äquivalenten, bezogen auf die eingesetzte Propargylverbindung der Formel (II), eingesetzt.

Dabei kann die Gesamtmenge an Iod bzw. Metalliodid bereits bei Beginn der Reaktion vorliegen oder nur ein Teil, wobei der Rest kontinuierlich oder diskontinuierlich z.B. portionsweise im Laufe der Umsetzung zugegeben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Anwesenheit einer Base durchgeführt. Als Base eignet sich beispielsweise Alkalihydroxide, Phosphate, Alkoholate und Carbonate sowie Mischungen davon. Besonders geeignet sind aus der Reihe der Alkalihydroxide NaOH und KOH sowie aus der Reihe der Carbonate Na_2CO_3, K_2CO_3, $MgCO_3$. Ganz besonders bevorzugt werden wässrige Lösungen von NaOH und/oder KOH eingesetzt. Die Base wird vorzugsweise, bezogen auf die Propargylverbindung der Formel (II), in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt von 1 : 1 bis 5 : 1 eingesetzt.

Das eingesetzte Chlor wird vorzugsweise in einer Menge von 0,7 bis 5 mol-Äquivalenten, vorzugsweise 1 bis 2 mol-Äquivalenten, bezogen auf eingesetztes Iod (I_2) oder Metalliodid eingesetzt.

Das Chlor wird vorzugsweise während der Umsetzung in das Reaktionsmedium als Gas eingeleitet. Die Geschwindigkeit wird vorzugsweise so gewählt, dass das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei -20 bis +30°C, insbesondere bei -10 bis +10°C, besonders bevorzugt bei 0 bis 10°C durchgeführt wird.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im allgemeinen so vor, dass man die Propargylverbindung der Formel (II) in einem Lösungsmittel vorlegt, vorzugsweise die Reaktionstemperatur einstellt, anschließend die Base und ggfs. weitere Additive zugibt und danach die Iodquelle vollständig oder nach und nach in geeigneter Geschwindigkeit, entweder als Feststoff oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, zudosiert. Anschließend wird vorzugsweise in geeigneter Geschwindigkeit das Chlor in das Reaktionsmedium eingeleitet, so dass die Reaktionstemperatur vorzugsweise die gewünschte Temperatur nicht übersteigt. Nach beendeter Reaktion kann je nach verwendetem Reaktionsmedium zur Aufarbeitung die Verbindung der Formel (I) z.B. mittels Extraktion mit einem mit dem Reaktionsmedium nicht mischbaren Lösungsmittel isoliert werden oder direkt aus dem Reaktionsmedium durch Filtration. Bei Verwendung von Wasser unter Mitverwendung eines organischen Lösungsmittels ist es auch möglich, das organische Lösungsmittel ganz oder teilweise durch Destillation zu entfernen und die ausgefallene Verbindung der Formel (I) anschließend durch Filtration zu isolieren.

Erforderlichenfalls kann die erhaltene Verbindung der Formel (I) noch umkristallisiert werden. Bevorzugt verwendet man dafür Mischungen aus aliphatischen Alkoholen, wie Methanol oder Ethanol und Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu deutlich geringeren Abwasserfrachten gegenüber nur verdünnt einsetzbarem Oxidationsmittel wie Hypochlorit. Überraschend ist auch, dass das reaktive Chlor nicht mit der Dreifachbindung reagiert und keine störenden Nebenprodukte bildet. Es wurden keine Chloradditionsverbindungen an die Dreifachbindung gefunden.

Folgende Beispiele dienen der Veranschaulichung des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne dieses jedoch einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Bei 5°C werden 4,5 g C_{12}-C_{16}-Alkoholethoxylat, 16,9 g Propargylbutylcarbamat (0,107 mol), 40,7 g NaI-Lösung (40%-ig, 0,108 mol) und 25,8 g NaOH-Lösung (50%-ig, 0,322 mol) in 330 g Wasser vorgelegt. Anschließend wird langsam Chlor (10,3 g, 0,145 mol) in die Reaktionsmischung eingeleitet, so dass die Temperatur unter 5°C bleibt. Nach Beendigung des Einleitens wird langsam auf 20°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 26,1 g 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat (Reinheit: 95,4% (HPLC), mehrfach iodierte Verbindungen: <0,1 % (HPLC), Ausbeute: 83%).

Beispiel 2

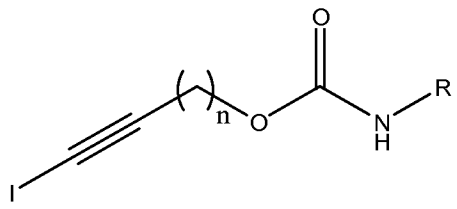
Es werden 10,1 g Natriumhydroxid (0,244 mol) und 19,0 g Propargylbutylcarbamat (0,122 mol) bei 8°C in 48 g Methanol und 50 g Wasser vorgelegt. Bei dieser Temperatur werden portionsweise 15,5 g Iod (0,061 mol) zugegeben. Anschließend wird langsam Chlor (5,6 g, 0,079 mol) in die Reaktionsmischung eingeleitet, so dass die Temperatur weiterhin unter 8°C bleibt. Nach beendeter Dosierung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 105 g Wasser zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 28,5 g 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat (Reinheit: 95,0% (HPLC), mehrfach iodierte Verbindungen: 0,3 % (HPLC), Ausbeute: 79%).

Beispiel 3

Bei 5°C werden 19,0 g Propargylbutylcarbamat (0,122 mol), 12,2 g Natriumhydroxid (0,305 mol) und 18,5 g Natriumiodid (0,123 mol) in 50 g Wasser und 48 g Methanol vorgelegt. Anschließend wird langsam Chlor (11,7 g, 0,165 mmol) eingeleitet, so dass die Temperatur unter 5°C bleibt. Nach beendeter Dosierung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 1 Stunde gerührt. Nach Zugabe von 100 g Wasser wird der ausgefallene Feststoff durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 29,1 g 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat (Reinheit: 94,7% (HPLC), mehrfach iodierte Verbindungen: <0,1 % (HPLC), Ausbeute: 80%).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Iodpropargylverbindungen der Formel (I),

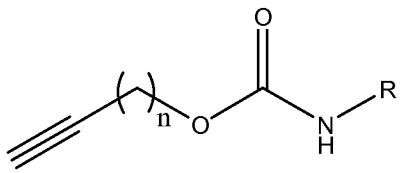


(I)

worin R für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_6-C_{20}-Aryl oder C_3-C_{20}-Cycloalkyl

und n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man Propargylverbindungen der Formel (II)



(II),

worin R und n die obige Bedeutung haben, mit Iod und/oder Metalliodiden in Gegenwart einer Base und unter Verwendung von Chlor umsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R für C_1-C_6-Alkyl steht und n für 1 steht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R für n-Butyl und n für 1 steht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit Iod erfolgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit Metalliodiden, insbesondere mit NaI und/oder KI erfolgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel erfolgt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem wässrigen Medium enthaltend wenigstens ein organisches Lösungsmittel erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/062470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C269/06 C07C271/12
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 014 032 A (ICI PLC [GB]) 6 August 1980 (1980-08-06) cited in the application examples 1-5 page 5, lines 14-21	1-7
Y	US 4 330 521 A (GLINEUR WILLY) 18 May 1982 (1982-05-18) * abstract	1-7
A	EP 0 513 541 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 19 November 1992 (1992-11-19) * abstract	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	Date of mailing of the international search report
15 September 2010	22/09/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Fitz, Wolfgang

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/062470

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0014032 A	06-08-1980	DE 3062377 D1	28-04-1983
US 4330521 A	18-05-1982	AU 6548380 A	24-06-1982
		BR 8004369 A	27-01-1981
		EP 0022597 A1	21-01-1981
		ES 8107120 A1	16-12-1981
		FI 810087 A	15-07-1982
		FR 2461973 A1	06-02-1981
		ZA 8007858 A	30-12-1981
EP 0513541 A	19-11-1992	CA 2066096 A1	17-10-1992
		DE 69206874 D1	01-02-1996
		DE 69206874 T2	23-05-1996
		US 5183927 A	02-02-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/062470

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C269/06 C07C271/12
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 014 032 A (ICI PLC [GB]) 6. August 1980 (1980-08-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-5 Seite 5, Zeilen 14-21	1-7
Y	US 4 330 521 A (GLINEUR WILLY) 18. Mai 1982 (1982-05-18) * Zusammenfassung	1-7
A	EP 0 513 541 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 19. November 1992 (1992-11-19) * Zusammenfassung	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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. September 2010	22/09/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fitz, Wolfgang

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/062470

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0014032	A	06-08-1980	DE	3062377 D1	28-04-1983
US 4330521	A	18-05-1982	AU	6548380 A	24-06-1982
			BR	8004369 A	27-01-1981
			EP	0022597 A1	21-01-1981
			ES	8107120 A1	16-12-1981
			FI	810087 A	15-07-1982
			FR	2461973 A1	06-02-1981
			ZA	8007858 A	30-12-1981
EP 0513541	A	19-11-1992	CA	2066096 A1	17-10-1992
			DE	69206874 D1	01-02-1996
			DE	69206874 T2	23-05-1996
			US	5183927 A	02-02-1993