

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-540468

(P2008-540468A)

(43) 公表日 平成20年11月20日(2008.11.20)

(51) Int.Cl.

C O 7 D 317/40

(2006.01)

F I

C O 7 D 317/40

テーマコード (参考)

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-510455 (P2008-510455)	(71) 出願人	506207853
(86) (22) 出願日	平成18年5月4日 (2006.5.4)		サルティゴ・ゲーエムベーハー
(85) 翻訳文提出日	平成20年1月8日 (2008.1.8)		ドイツ・D-40764・ランゲンフェルト・カッツベルクシュトラッセ・1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/004154	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開番号	W02006/119908		弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開日	平成18年11月16日 (2006.11.16)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	102005021965.9		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成17年5月12日 (2005.5.12)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	ラインハルト・ランゲル
			ドイツ・47918・テニスフォルスト・フーゼルハイド・47a
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニレンカーボネートの貯蔵および輸送方法

(57) 【要約】

ビニレンカーボネートが100ppm未満の安定剤含量を有し、99.9～99.999999%の純度を有し、そして固体凝集体状態で存在することを特徴とするビニレンカーボネートの貯蔵および輸送方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビニレンカーボネートが 100 ppm 未満の安定剤含量を有し、99.9 ~ 99.999 % の純度を有し、かつ、固体凝集体状態で存在することを特徴とするビニレンカーボネートの貯蔵および輸送方法。

【請求項 2】

前記ビニレンカーボネートが -200 ~ +20 の温度で貯蔵または輸送されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ビニレンカーボネート（VC）の貯蔵および輸送方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ビニレンカーボネートは、化学薬品、医薬品、作物保護剤の製造用の、特にポリマー、コーティングおよび電池電解質用の重要な中間体である。

【0003】

ビニレンカーボネートは、第三級アミン、特にトリエチルアミンを用いて、クロロエチレングリコールカーボネートから塩化水素を脱離させることによる公知の方法によって製造される。

20

【0004】

クロロエチレングリコールカーボネート（CGC）は、塩素または塩化スルフルを用いてのエチレングリコールカーボネートのフリーラジカル塩素化によって得られる。

【0005】

合成は、ニューマン（Newman）およびアドア（Addor）によって 1953 年に初めて発表された〔（非特許文献 1）、（非特許文献 2）〕。

【0006】

エチレングリコールカーボネート（GC）はそれ自体 60 ~ 70 で紫外線を用いて光塩素化され、生じた CGC は減圧蒸留によって精製された。

【0007】

ニューマンおよびアドアは、沸騰エーテル中で、トリエチルアミンを用い、混合物を一晚加熱し、脱離によって VC を得た。

30

【0008】

単離は、塩化トリエチルアンモニウムを濾別し、次に蒸留を実施することによって達成され、それは粗 VC を 59 % の収率で与え、その粗 VC はさらなる蒸留によって精製されなければならない。

【0009】

（特許文献 1）には、高沸点溶媒（沸点 170 ~ 300 ）中での脱離反応が記載されている。この反応は、トリエチルアミンを用いて、ジブチルカーボネート中、50 で 20 時間で明らかに達成される。塩化アンモニウムが濾別され、そして過剰のトリエチルアミンが留去された後、粗 VC は単純な蒸留によって単離される。微量のアミンを除去するために、VC はシリカゲルカラムに通される。最後に、精製蒸留が実施される。このようにして得られた VC の塩素含量は 29 ppm と記載されているが、比較サンプルは 3000 ppm より高い塩素含量を有する。収率は 56 % である。

40

【0010】

（特許文献 2）は、溶媒としての GC（沸点 243 ~ 244 ）中での脱離を権利請求している。CGC は GC 中に最初に導入され、1.5 時間の間に 60 でトリエチルアミンの添加によって反応させられる。過剰のトリエチルアミンが 40 で留去され、さらに蒸発が 100 の薄膜エバポレーターによって達成された後、VC と GC との無色混合物が 73 % の収率で得られる。純度に関してデータは全く与えられていない。

50

【 0 0 1 1 】

塩が濾別され、そして溶媒および他の不純物が単純な蒸留によって分離された後、液相中の C G C の反応物から、クロロアセトアルデヒド、クロログリコールカーボネート、ジクロログリコールカーボネート、およびさらなる有機化合物（その一部は塩素を含有する）の残渣が混入している粗ビニレンカーボネートが得られる。

【 0 0 1 2 】

ジョンソン（ J o h n s o n ）およびパットン（ P a t t o n ）は、250 および 50 ~ 60 mm H g の気相中、C a S O₄ 触媒の固定床上での C G C の反応を記載している（非特許文献 3）。

【 0 0 1 3 】

（特許文献 3）は、300 ~ 400 での C G C の H C l 脱離を記載している。C G C は、元素周期表の亜族 I、II もしくは V I I I の元素またはその塩もしくは酸化物でコートされた不活性担体上にガス形態で通される。好ましくは、鉄、コバルト、および銅の塩化物、特に好ましくは塩化カドミウムが使用される。好適な担体物質は、4 ~ 8 mm の粒径を有する軽石およびシリケートである。

10

【 0 0 1 4 】

この触媒は、大気圧または減圧、および 270 ~ 450 、好ましくは 300 ~ 400 の温度で、固定床として機能する。

【 0 0 1 5 】

ビニレンカーボネートの気相製造法は、単純な蒸留後に、不純物に関して液体法に非常に類似している粗ビニレンカーボネートを与える。

20

【 0 0 1 6 】

蒸留による精製についての労力に関して、文献でのデータは不正確であり、その結果、具体的なケースで費やされた労力および精製による収率の損失を評価することは可能ではない。

【 0 0 1 7 】

V C の純度が高いことは、特に重合の用途のため、および電池電解質用の添加物として工業的に非常に重要である。

【 0 0 1 8 】

（特許文献 4）は、たとえ 80 トレイ塔を用いても、ニューマンおよびアドアの方法によって製造された V C は、酢酸ビニルと共重合するために十分に精製することができず、単独重合で不十分な分子量が達成されると記載している。塩素含有不純物がこれに関与していると言われている。

30

【 0 0 1 9 】

ホアン（ H u a n g ）らは、ニューマンおよびアドアの方法によって製造された V C は、これを濾過および溶媒留去によって単離した後、64 で約 4 % の N a B H₄ と共に 1 時間撹拌した後でのみ、精製蒸留にかけるとできると記載している（非特許文献 4）。この手順は、変色に対して安定な容易に重合可能な材料を得るために繰り返されなければならない。

40

【 0 0 2 0 】

2 つの参照文献はいずれも、純 V C 中に残存している不純物の含量を詳細に議論していない。単離方法による損失も同様に議論されていない。

【 0 0 2 1 】

（特許文献 5）は、ニューマンおよびアドアに従って製造された V C の、繰り返し溶解結晶化による精製を記載している。高分子量を有するポリマーを得るためには、四段結晶化によって得られる、21 より高い融点を有する V C を使用することが必要である。ここでもまた、V C の純度は直接議論されておらず、ほんの少しの議論が母液の性質に充てられている。V C は（非特許文献 1）に記載されているように製造されているため、蒸留された V C が結晶化に使用されている。

50

【 0 0 2 2 】

チーフ (Z i e f) およびルーシュ (R u c h) は、ゾーン溶融による V C の精製を記載している (非特許文献 5) 。 2 2 の融点および 1 ~ 1 . 8 % の塩素含量を有するモノマーは、1 回のゾーン溶融後に 5 0 0 p p m の塩素含量を達成し、さらにこの V C はゾーン溶融装置を通してのさらなる 3 パス後に 5 0 p p m の塩素含量を達成した。V C がより汚染されていればいるほど、その材料はより多くのゾーン溶融パスを必要とするため、先行して蒸留することが著者らには得策であるようである。

【 0 0 2 3 】

(特許文献 6) は、V C の精製のための蒸留および結晶化の組み合わせを記載している。結晶化については、芳香族成分と脂肪族炭化水素とを含む溶媒混合物が権利請求されている。実施例での蒸留および結晶化による収率は 6 0 および 8 3 % である。純度は 9 9 . 9 5 % より高い。4 0 0 および 2 5 p p m のエチレングリコールカーボネートならびに 1 5 p p m の塩化物含量が V C 中の不純物として残存した。

10

【 0 0 2 4 】

結晶化による精製の適用では、高純度を達成するために、より大量の溶媒を用いるか、結晶化プロセスを数回繰り返さなければならないかのいずれかである。

【 0 0 2 5 】

溶媒を用いる場合、V C から相当な量の残った溶媒を除去することが意図される場合には、V C を最後に再び蒸留しなければならない。

【 0 0 2 6 】

V C を輸送および貯蔵する場合にも、V C の分解を防ぐ安定剤が常に添加されなければならない。

20

【 0 0 2 7 】

純度測定のための分析方法はこの文献に詳細に記載されておらず、その結果純度データが明白ではないことに留意されたい。

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 2 6 4 4 9 号公報

【 特許文献 2 】 独国特許出願公開第 1 9 9 5 5 9 4 4 (A) 号明細書

【 特許文献 3 】 独国特許出願公開第 1 1 3 5 4 5 2 (A) 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 2 , 8 7 3 , 2 3 0 号明細書

【 特許文献 5 】 英国特許第 8 9 9 2 0 5 (A) 号明細書

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 2 - 3 2 2 1 7 1 号公報

30

【 非特許文献 1 】 ニューマン、アドア著、J A C S 1 9 5 3 、 1 2 6 3 ページ

【 非特許文献 2 】 ニューマン、アドア著、J A C S 1 9 5 5 、 3 7 8 9 ページ

【 非特許文献 3 】 ジョンソン、パットン著、J O C 1 9 6 0 、 1 0 4 2 ページ

【 非特許文献 4 】 ホアンら著、Chin . J . Polym . Sci . 8 (1 9 9 0 - 3) 、 1 9 7 - 2 0 3 ページ

【 非特許文献 5 】 チーフ、ルーシュ著、J o u r n a l o f C h e m i c a l E d u c a t i o n 4 0 巻 (1 9 6 3) 、 3 5 1 - 2 ページ

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 8 】

40

ビニレンカーボネートの貯蔵および輸送方法を提供することが本発明の目的である。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 9 】

意外なことに、V C は、それが高純度の固体形態で存在する場合に分解なしに有利に貯蔵および輸送できることが分かった。

【 0 0 3 0 】

本発明は、V C が 1 0 0 p p m 未満、好ましくは 1 0 p p m 未満の安定剤含量を有し、9 9 . 9 ~ 9 9 . 9 9 9 9 9 % 、好ましくは 9 9 . 9 9 ~ 9 9 . 9 9 9 9 % の純度を有し、かつ、固体凝集体状態で存在する、ビニレンカーボネートの貯蔵および輸送方法に関する。

50

【 0 0 3 1 】

この高純度 V C は、

- a) V C を少なくとも 1 つのアミド窒素 - 水素結合を有する有機化合物と 2 5 ~ 1 8 0 の範囲の温度で接触させる工程と、
- b) 場合により沈澱固体を濾別する工程と、
- c) 残りの溶液を塔で蒸留する工程と、
- d) 結晶化によって留出物から精製 V C を得る工程と

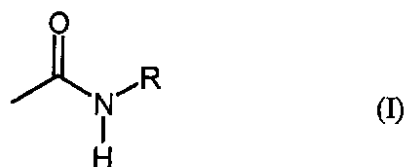
によって有利に得ることができる。

【 0 0 3 2 】

本発明との関連では、アミド窒素 - 水素結合を有する有機化合物はいずれも、次式 (I) 10

【 0 0 3 3 】

【 化 1 】



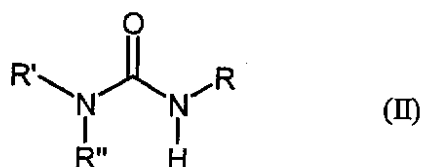
(式中、R = H、C₁ ~ C₁₀ アルキルもしくはシクロアルキル、C₆ ~ C₁₀ アリー 20

ルの官能基を 1 つ以上有する脂肪族および芳香族のカルボキサミド、または

次式 (II) :

【 0 0 3 4 】

【 化 2 】



(式中、R、R' および R'' は同一であるかまたは異なり、H、C₁ ~ C₁₀ アルキ 30

ルの尿素であり、尿素が好ましくは使用される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 5 】

ホルムアミド、メチルホルムアミド、アセトアミド、メチルアセトアミド、エチルアセ 40
トアミド、フェニルアセトアミド、アジバミド、ベンズアミド、フタルアミド、プロピオ
ンアミド、ジメチル尿素、ジエチル尿素、ジフェニル尿素、および尿素からなる群からの
アミド窒素 - 水素結合を有する有機化合物が好ましくは使用される。ジメチル尿素、ジエ
チル尿素およびジフェニル尿素が特に好ましくは使用される。尿素が非常に特に好ましい
。

【 0 0 3 6 】

工程 a) での熱処理は、2 5 ~ 1 8 0 、好ましくは 6 0 ~ 1 6 0 、特に好ましくは 9 0 ~ 1 4 0 の温度で撹拌することで達成される。

【 0 0 3 7 】

ビニレンカーボネートに対して、0 . 1 ~ 3 0 重量 %、好ましくは 1 ~ 1 0 重量 %、特 50
に好ましくは 2 ~ 6 重量 % の精製用物質が添加される。

【 0 0 3 8 】

アミド性の窒素の結合を少なくとも 1 つ有する有機化合物の添加は、溶媒の存在下にま

たは溶媒の添加なしに達成することができる。例えば、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン (N M P)、ジメチルホルムアミド、および D M S O が溶媒として挙げられる。

【 0 0 3 9 】

熱処理および沈澱固体の濾別の後に、ビニレンカーボネートは工程 c) で残液から留去される。これは、少なくとも 1 0、好ましくは少なくとも 2 0、特に好ましくは少なくとも 3 0 のトレイを有する塔による容器からのバッチ蒸留として実施することができる。

【 0 0 4 0 】

好適な塔内部材は当業者に公知のすべての可能なもの、例えば、泡鐘トレイ、シーブトレイ、さらにランダムな充填材〔例えば、ラシヒリング (R a s c h i g r i n g)、プルリング (p u l l r i n g)、パールサドル (B e r l s a d d l e) など〕、およびクロス - チャネル構造物〔例えばズルツァー (S u l z e r) およびモンツ (M o n t z) 製の構造化充填材など〕である。

10

【 0 0 4 1 】

本発明による方法によって得られる精製蒸留の低沸点物に富むランニングは、集められ、低沸点物の排出口スの低減のために別々に蒸留されることが有利であり、このように回収された V C は、工程 a) での熱処理および / または工程 c) での精製蒸留のためにリサイクルされる。

【 0 0 4 2 】

このようにして得られた V C は、9 9 . 0 ~ 9 9 . 9 9、好ましくは 9 9 . 5 ~ 9 9 . 9 % の含量で、本発明による方法の工程 d) での溶融結晶化にかけられる。

20

【 0 0 4 3 】

溶融結晶化は、当業者に公知であるように、工業プラントで実施することができ、チューブ - バンドル晶析装置を特に挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

単離後に、V C は、1 0 p p m 未満の残存塩化物含量を有する非常に高い純度で得られる。

【 0 0 4 5 】

結晶化で得られた母液は、工程 c) での蒸留および / または工程 a) での熱処理へ直接リサイクルすることができる。

30

【 0 0 4 6 】

安定剤なしの純 V C は重合する傾向があり、このため B H T などの安定剤入りで市販されている。

【 0 0 4 7 】

モノマーが純粋であるほど、意図されないポリマー形成に対する感受性がより高い。

【 0 0 4 8 】

意外なことに、固体状態のこのような高純度 V C は、安定剤なしで長期間にわたって変化せずに貯蔵することができることが分かった。

【 0 0 4 9 】

高純度の、安定剤なしの V C の貯蔵および輸送は、したがって、- 2 0 0 ~ + 2 0、好ましくは 0 ~ 1 5 の温度で行われる。

40

【 実施例 】

【 0 0 5 0 】

固体 V C (高純度) の製造

蒸留装置は、平面 - グランドジョイントおよびアンカースターラーを有する油加熱式 1 5 リットルのポット、塔、還流スプリッター、凝縮器、ならびに一定真空度を達成するための装置からなった。- 7 8 に冷却されたコールドトラップを真空ポンプの前に備えた。平面 - グランドジョイントを有するポット、塔、還流スプリッター、ならびに凝縮器はガラス製であり、アンカースターラーはテフロン (登録商標) (T e f l o n) 製であった。

50

【 0 0 5 1 】

塔は、50 mmの直径を有するハステロイ（登録商標）（H a s t e l l o y）Cを含む1500 mm長さのズルツァーDX構造化充填材を有した。このタイプの構造化充填材は1メートル当たり15～30トレイの分離効率を有する。

【 0 0 5 2 】

装置は、仕込み前後および運転前に常に窒素で覆った。

【 0 0 5 3 】

塔なしの予備蒸留によってポリマー状の不純物のみが実質的に取り除かれた粗VCを発原料として使用した。

【 0 0 5 4 】

この粗VCは約97%純度であり、約0.5%～1%の有機および無機の塩素含量を有した。

10

【 0 0 5 5 】

ガスクロマトグラフ分析は、HP6890を使用して行った。分離は、0.53 mmのIDおよび1.0 μmのFDを有する50メートル長さのCP-シル（S i l）8CBによって行った。

【 0 0 5 6 】

キャリアガスは5 p s iの給気圧での窒素であった。注入器は138 ml / 分の流量および30 / 1のスプリットで運転した。1 μlの純VCを注入した。

20

【 0 0 5 7 】

注入器温度は220 であり、検出器温度は320 であった。温度プログラムは、50 でスタートし、250 まで5 / 分の加熱速度であった。

【 0 0 5 8 】

評価は標準%法によって行った。

【 0 0 5 9 】

実施例1（尿素での処理）

200 gの尿素を12,060 gの粗VCに添加し、混合物を窒素下で140 にて2時間攪拌した。約30～40 に冷却した後、235 gの固体を濾別し、11,743 gの液体を上述した蒸留装置に移し、1000 gのNMPを添加した。

30

【 0 0 6 0 】

混合物を約35ミリバールの圧力で還流させた後、第1ランニングを30：1の還流比で留去した。

【 0 0 6 1 】

このようにして、2.5時間内に、GC分析で96%のVCを含む約160 gの留出物を得た。次の3.5時間に、97.5%のVCを含む約400 gの留出物を得、その後、2.5時間にわたって蒸留された99.4%のVC含量を有する約470 gの留出物を得た。

【 0 0 6 2 】

主要ランを次に5：1の還流比で取り去った。50 ppmより低い塩素含量を有する約9600 gの99.9%純度VCが26時間で留出した。

40

【 0 0 6 3 】

0.5%未満のVC含量を有する約1100 gのボトム生成物が後に残った。

【 0 0 6 4 】

コールドトラップは実質的に空であった。

【 0 0 6 5 】

物質収支は実質的に定量的であり、VCの93%を回収した。

【 0 0 6 6 】

ビニレンカーボネートの84%を主留分に得た。

【 0 0 6 7 】

実施例2（静置晶析装置での結晶化）

50

晶析装置は、30 mmの内径を有する400 mm長さのサーモスタット付きガラス管からなった。結晶を固定するための有孔ディスクおよび母液用の排出バルブを下方端に取り付けた。アルゴン・フラッシュした取り替え可能な受器をシャットオフバルブの下方に存在させた。上方端で、アルゴンでフラッシュすることによって気相を置換することが可能であり、さらに、冷却可能なプラスチックフィンガーが内部へ伸びていて、これを用いて結晶化を制御された方法で開始させることができた。

【0068】

実施例1からの302 gの留出物を晶析装置へ導入し、ガス相をアルゴンでフラッシュすることによって置換した。ビニレンカーボネートを、19の冷たい油循環を用いて冷却した。その後、結晶化を、コールドフィンガーを冷却することによって開始させ、4時間行わせた。

10

【0069】

コールドフィンガーから熱交換器表面の全体にわたって結晶の先端の迅速な成長が観察された。結晶は次に、意外なほどコンパクトに内側に向けて成長した。

【0070】

4時間後に、下方端のバルブを開くことによって、先ず、管の非冷却部分における有孔スクリーンの下方の液体を、次に、母液を排出させ、別々に集める。その後、受器を再交換し、油循環を、バルブ開で1時間の間に直線形ランプで22に加熱し、さらに1時間22に保ち、結晶を、スエッティング (sweating) によって精製した。最後に、主分画を30でさらなる受器中に溶解させた。

20

【0071】

出発原料は約99.9%純度であり、50 ppm未満の塩素含量および約100 ppmの水含量を有した。

【0072】

集めた24 gの第1ランニングは、99.87%のVC含量、約110 ppmの塩素含量および約230 ppmの含水率を有していた。

【0073】

得られた56 gの母液は、99.8%のVC含量、160 ppmの塩素含量および330 ppmの水含量を有していた。

【0074】

スエットは35 gの重さがあり、99.9%のVC含量、70 ppmの塩素および110 ppmの水を有した。

30

【0075】

生成物溶解物は187 gの重さがあり、99.99%のVC含量を有し、塩素が検出限界である3 ppmであり、10 ppmの水を含有した。

【0076】

母液、第1ランニング、およびスエットは、尿素処理または蒸留へ直接リサイクルすることができ、したがって失われない。

【0077】

実施例3 (VCの貯蔵)

40

実施例2に従って精製したビニレンカーボネートのサンプルを、安定剤なしでかつ光を排除して、20にて液体として、および5にて結晶形態で貯蔵した。

【0078】

a) 比較実験

ビニレンカーボネートの安定剤を含まないサンプルは、70日後に僅か～強い黄着色および僅かな濁り現象を示す。ISTDによって測定された含有量は96%に低下した。安定剤なしでは、液体状態の高純度ビニレンカーボネートは貯蔵中に安定ではない。

【0079】

b) 本発明によれば

固体状態において5で貯蔵されたサンプルはいずれも、365日後でさえ溶解後に無

50

色であり、透明であった。分析は品質の変化を全く示さなかった。安定剤を含まないビニレンカーボネートは固体状態での貯蔵中に安定である。

【手続補正書】

【提出日】平成20年1月8日(2008.1.8)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビニレンカーボネートが100ppm未満の安定剤含量を有し、99.9～99.999999%の純度を有し、かつ、固体凝集体状態で存在することを特徴とするビニレンカーボネートの貯蔵および輸送方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/004154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D317/40

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)
C07D

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, PAJ, WPI 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.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 04, 2 April 2003 (2003-04-02) & JP 2002 346303 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 3 December 2002 (2002-12-03) abstract	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 12, 12 December 2002 (2002-12-12) & JP 2002 226475 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 14 August 2002 (2002-08-14) abstract	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 03, 5 May 2003 (2003-05-05) & JP 2002 322171 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 8 November 2002 (2002-11-08) abstract	1,2

☐ 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

11 July 2006

Date of mailing of the international search report

25/07/2006

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

Eberhard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/004154

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2002346303 A	03-12-2002	NONE	
JP 2002226475 A	14-08-2002	NONE	
JP 2002322171 A	08-11-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004154

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D317/40		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfobjekt 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, PAJ, WPI 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.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 04, 2. April 2003 (2003-04-02) & JP 2002 346303 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 3. Dezember 2002 (2002-12-03) Zusammenfassung	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 12, 12. Dezember 2002 (2002-12-12) & JP 2002 226475 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 14. August 2002 (2002-08-14) Zusammenfassung	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 03, 5. Mai 2003 (2003-05-05) & JP 2002 322171 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 8. November 2002 (2002-11-08) Zusammenfassung	1,2
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Juli 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25/07/2006
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Eberhard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004154

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002346303 A	03-12-2002	KEINE	
JP 2002226475 A	14-08-2002	KEINE	
JP 2002322171 A	08-11-2002	KEINE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW