

(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
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106534 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/26 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05936 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2003 (06.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 26 415.5 13. Juni 2002 (13.06.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RUPPEL, Raimund [DE/DE]; Braunschweiger Str. 8, 01127 Dresden (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Str. 123, 01987 Schwarzeide (DE). WINKLER, Jürgen [DE/DE]; Ruhlander Strasse 17b, 01987 Schwarzeide (DE). BOHRES, Edward [DE/DE]; Q1 19, 68161 Mannheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYETHER ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyether alcohols, comprising the following steps: a) reacting a low-molecular alcohol with alkylene oxide in the presence of a basic catalyst in order to form an alkylene oxide addition product having a molecular weight ranging from 200 to 900 g/mol; b) separating the basic catalyst from the product obtained in step a), and; c) reacting the product obtained in step b) with another alkylene oxide in order to produce the desired final product while using at least one DMC catalyst. The inventive method is characterized in that sodium hydroxide is used as the basic catalyst in step a).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, umfassend die Schritte a) Umsetzung eines niedermolekularen Alkohols mit Alkylenoxid in Anwesenheit eines basischen Katalysators zu einem Alkylenoxid-Anlagerungsprodukt mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 200 und 900 g/mol, b) Abtrennung des basischen Katalysators von dem Produkt aus Schritt a) c) Umsetzung des Produkts aus Schritt b) mit weiterem Alkylenoxid zur Herstellung des gewünschten Endprodukts unter Verwendung mindestens eines DMC-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator in Schritt a) Natriumhydroxid eingesetzt wird.



WO 03/106534 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung sind Polyetheralkohole, ein verbessertes Verfahren zu ihrer Herstellung mittels DMC-Katalyse sowie ihre Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Polyurethanen.

10 Polyurethane werden in großen Mengen hergestellt. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, insbesondere Polyetheralkoholen und/oder Polyesteralkoholen.

15

Die Herstellung von Polyesteralkoholen erfolgt zumeist durch Umsetzung von mehrfunktionellen Alkoholen mit mehrfunktionellen Carbonsäuren.

20 Die Herstellung von Polyetheralkoholen erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, insbesondere Alkohole und/oder Amine. Als Katalysatoren werden in der Technik zumeist alkalische Substanzen, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, eingesetzt,

25 wobei das Kaliumhydroxid die größte technische Bedeutung hat.

Neuerdings gewinnen Multimetallcyanidkatalysatoren, häufig auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, an Bedeutung. Die Vorteile der DMC-Katalysatoren liegen zum einen darin, dass die Anlagerung der

30 Alkylenoxide mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit abläuft, zum anderen zeichnen sich die so hergestellten Polyetheralkohole durch einen geringeren Gehalt an ungesättigten Anteilen in der Polyetherkette aus. Die DMC-Katalysatoren können besonders vorteilhaft bei der Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohem

35 Molekulargewicht und niedriger Funktionalität, wie sie insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt werden, angewendet. Zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen werden zumeist Polyetheralkohole mit einer hohen Funktionalität, insbesondere solche mit einer Funktionali-

40 tät von mindestens 4, eingesetzt. Die zur Herstellung derartiger Polyetheralkohole verwendeten Startsubstanzen sind zumeist fest. Derartige feste Startsubstanzen konnten bisher noch nicht mittels DMC-Katalysatoren mit Alkylenoxiden umgesetzt werden.

45

Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von DMC-Katalysatoren ist das schwierige Ansprungsverhalten beim Reaktionsstart. So ist es sehr schwierig, niedermolekulare Alkohole, wie Glycerin, unter Verwendung von DMC-Katalysatoren mit Alkylenoxiden umzusetzen.

- 5 Zumeist werden die niedermolekularen Alkohole zunächst unter Verwendung anderer Katalysatoren mit Alkylenoxiden zu einem Zwischenprodukt umgesetzt, dieses, falls nötig, gereinigt und dann unter Verwendung von DMC-Katalysatoren mit weiterem Alkylenoxid zum gewünschten Polyetheralkohol umgesetzt. Das am weitesten
- 10 verbreitete Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen wie auch von als Starterverbindungen für die DMC-Katalyse geeigneten Zwischenprodukten besteht in der mit Kaliumhydroxid katalysierten Anlagerung von Alkylenoxiden an die genannten niedermolekularen Starteralkohole mit anschließender Neutralisation sowie Ent-
- 15 fernung der dabei gebildeten Kaliumsalze z.B. durch Filtration. Sollen die auf diese Weise hergestellten Zwischenprodukte als Startverbindungen für die DMC-katalysierte Anlagerung von weiterem Alkylenoxid verwendet werden, müssen die Polyetherole zur nahezu restlosen Entfernung der Kaliumsalze wie auch der
- 20 anderen alkalischen Bestandteile sehr sorgfältig und eventuell in einem weiteren Verfahrensschritt nachbereitet werden, wobei ein zu starkes Anreichern von H⁺-Ionen ebenfalls nachteilig und somit zu vermeiden ist. Dieses Vorgehen ist sehr aufwendig und wirkt sich daher nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens
- 25 aus.

Sollen weiterhin in ein und derselben Produktionsanlage mittels Alkalihydroxiden und DMC-Katalysatoren katalysierte Polyetheralkohole hergestellt werden, sind in der Regel zwischen einer

30 Umstellung von KOH auf DMC aufwendige Spülprozesse notwendig, wobei nicht sichergestellt werden kann, dass die nachfolgenden DMC-katalysierten Prozesse störungsfrei ablaufen und qualitätsgerechtes Produkt liefern. Neben den zusätzlichen wirtschaftlichen Nachteilen kann dieser Umstand auch zu einem sicherheits-

35 technischen Problem werden, da so undefinierte Reaktionszustände mit akkumuliertem Alkylenoxid entstehen könnten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen bereitzustellen, die durch

40 Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels DMC-Katalysatoren hergestellt werden können, wobei sowohl die Startsubstanzen, an die mittels DMC-Katalysatoren Alkylenoxide angelagert werden, auf einfache und reproduzierbare Weise erzeugt sowie die Möglichkeit sichergestellt werden sollte, ohne

45 dass aufwendige Reinigungsschritte zwischen Herstellung von Poly-

3

etheralkoholen mittels alkalischer und DMC-Katalysatoren in der gleichen Produktionsanlage notwendig sind.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden,
5 dass bei der Herstellung der Starterverbindung für die mittels DMC katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden als Natriumhydroxid als Katalysator eingesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, umfassend die Schritte

- 15 a) Umsetzung eines niedermolekularen Alkohols mit Alkylenoxid in Anwesenheit eines basischen Katalysators zu einem Alkylenoxid-Anlagerungsprodukt mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 200 und 1500, vorzugsweise zwischen 200 und 900 g/mol,
- 20 b) Abtrennung des basischen Katalysators von dem Produkt aus Schritt a)
- c) Umsetzung des Produkts aus Schritt b) mit weiterem Alkylenoxid zur Herstellung des gewünschten Endprodukts unter Verwendung mindestens eines DMC-Katalysators,
- 25 wobei als basischer Katalysator in Schritt a) Natriumhydroxid eingesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch Polyetheralkohole, herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowie die Verwendung der
30 erfindungsgemäßen Polyetheralkohole, insbesondere zur Herstellung von Polyurethanen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole zur Herstellung von Poly-
35 urethanen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von

- 40 d) Polyisocyanaten mit
- e) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen
45 mindestens ein erfindungsgemäßer Polyetheralkohol eingesetzt wird.

Als niedermolekulare Alkohole werden in Verfahrensschritt a) insbesondere Alkohole mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen, vorzugsweise aliphatische und cyclo-aliphatische Alkohole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in der verzweigten oder unverzweigten Alkylkette oder
5 im cyclo-aliphatischen Gerüst eingesetzt. Insbesondere werden die mehrfunktionellen Alkohole ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di- und Tripentaerythrit, Sorbit, Saccharose, Ethylenglykol und seine Homologen, insbesondere Ethylenglykol und/oder Diethylenglykol, Propylen-
10 glykol und seine höheren Homologen, insbesondere Propylenglykol und/oder Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3-, 2,3- und 1,4-Butandiol, Pentan- und Hexandiole, insbesondere 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol.

15 Weitere mögliche Einsatzstoffe für Verfahrensschritt a) sind hydrolysierte Stärke, Glukosesirup, Ethanol, Propanole, Hydroxycarbonsäuren, Hydroxyaldehyde und -ketone, solange im Molekül keine funktionellen Gruppen vorhanden sind, die durch das Natriumhydroxid angegriffen werden, beispielsweise Estergruppen,
20 oder die den nachfolgenden DMC-katalysierten Anlagerungsschritt störend beeinflussen, beispielsweise Aminogruppen.

Vorzugsweise wird Schritt a) so ausgestaltet, dass der Polymerisationsgrad so klein wie möglich bleibt, um die Effektivität
25 der nachfolgenden DMC-katalysierten Anlagerung optimal auszunutzen. Das Endprodukt aus Schritt a) sollte demzufolge je nach Funktionalität und verwendetem Starteralkohol ein möglichst niedriges mittleres Molekulargewicht aufweisen. Vorzugsweise wird der Schritt a) bis zu einem Molekulargewicht des Produkts
30 im Bereich zwischen 200 und 1500, vorzugsweise zwischen 200 und 900 g/mol, durchgeführt.

Die Menge des in Schritt a) eingesetzten Natriumhydroxids liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen 0,05 und 2, vorzugsweise
35 zwischen 0,1 und 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des in Schritt a) hergestellten Zwischenproduktes.

Die Reaktion in Verfahrensschritt a) kann bei den für die Herstellung von Polyetheralkoholen üblichen Bedingungen ablaufen,
40 wie sie beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band 7 "Polyurethane", herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag München Wien 1993, Seite 63 bis 65, beschrieben sind.

Die Umsetzung der niedermolekularen Alkohole mit den Alkylen-
45 oxiden in Schritt a) findet vorzugsweise bei Drücken im Bereich von 1 bis 20, insbesondere zwischen 2 bis 10 bar und Temperaturen im Bereich von 60 bis 150°C, insbesondere zwischen 80 bis 130°C

5

statt. Weiterhin bevorzugt wird die Herstellung unter Schutzgasatmosphäre, insbesondere unter Stickstoff- und/oder Argonatmosphäre durchgeführt.

- 5 Als Alkylenoxide können beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Isobutylenoxid, 1,2- sowie deren beliebige Mischungen untereinander, eingesetzt werden. Vorzugsweise eingesetzt werden Ethylenoxid, Propylenoxid sowie Mischungen daraus.
- 10 Die Alkylenoxide können in Schritt a) einzeln in Form von sogenannten Blöcken und bei Verwendung von mehr als zwei verschiedenen Alkylenoxiden in jedem beliebigen Mischungsverhältnis als Mischblöcke angelagert werden. Darüber hinaus kann das Mischungsverhältnis der Alkylenoxide während der
- 15 Dosierung sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich während der Synthese variiert werden.

Nach Beendigung der Zugabe der Alkylenoxide schließt sich zumeist eine Nachreaktionsphase an, um eine vollständige Umsetzung der

- 20 Alkylenoxide zu erreichen. Danach erfolgt üblicherweise die Aufarbeitung des Produkts aus Schritt a). Dabei können Nebenverbindungen, wie nicht umgesetzte Monomere, leicht flüchtige Verbindungen und Nebenverbindungen nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Methoden, entfernt werden, wie beispielsweise
- 25 durch Destillation, Aufarbeitung mittels eines Dünnschichtverdampfers, Stickstoff- und/oder Wasserdampfstripping.

Das Zwischenprodukt aus Verfahrensschritt a) wird zur Katalysatorentfernung in Schritt b) gemäß der üblichen, dem Fach-

- 30 mann bekannten Technologien mit Wasser und einem Neutralisierungsmittel behandelt, vorzugsweise kommen hier Säuren, insbesondere Phosphorsäure, aber auch Kohlendioxid oder saure Ionenaustauscher, beispielsweise Ambosol[®], zum Einsatz. Der Neutralisation schließt sich meist eine Entfernung der gebildeten
- 35 Natriumsalze beziehungsweise des Ionenaustauschers an, wobei die üblichen, dem Fachmann bekannten Technologien, wie Filtration oder Zentrifugation, zum Einsatz kommen.

Die Neutralisation kann gegebenenfalls im gleichen wie in Schritt

- 40 a) benutzten Reaktorsystem erfolgen, was die nachfolgende Reinigung zur Durchführung der Anlagerung der Alkylenoxide in Schritt c) weiter vereinfacht.

Überraschenderweise muss die Abtrennung des basischen Kataly-

- 45 sators in Schritt b) nicht bis zu so geringen Gehalten erfolgen wie bei der üblichen Verwendung von Kaliumhydroxid, wo eine

6

Abtrennung bis zu einem Restgehalt an Kaliumionen von kleiner 5 ppm, vorzugsweise kleiner 3 ppm zwingend erforderlich ist.

Das aufbereitete Zwischenprodukt aus Schritt b) besitzt vorzugsweise eine Restalkalität von kleiner vorzugsweise kleiner 15 ppm, besonders bevorzugt kleiner 10 ppm, insbesondere zwischen 5 und 30, gemessen mittels Titration. Bei einer Alkalität in diesem Bereich, die auf Kaliumionen zurückzuführen ist, würde die Umsetzung mit Alkylenoxiden unter Verwendung von DMC-Katalysatoren nur unter Schwierigkeiten, beispielsweise mit einer langen Induktionsperiode oder unter Einsatz erhöhter Mengen an DMC-Katalysator, ablaufen.

Eine weitergehende Entfernung der Natriumsalze, beispielsweise auf einen Gehalt kleiner 5 ppm, ist nicht erforderlich. Für bestimmte Einsatzfälle des erfindungsgemäßen Verfahrens, beispielsweise bei der Verwendung von sehr empfindlichen DMC-Katalysatoren in Schritt c), kann eine Abreicherung auf geringere Gehalte der Alkalität jedoch vorteilhaft sein. In jedem Falle gilt jedoch, dass bei einer Verwendung von Kaliumhydroxid als Katalysator die Abreicherung auf geringere Restgehalte erforderlich wäre.

Dadurch kann der Schritt b) deutlich einfacher ablaufen. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von hochviskosen oder festen Startsubstanzen vorteilhaft, da die Zwischenprodukte aus Verfahrensschritt a) bei derartigen Verbindungen zumeist eine relativ hohe Viskosität aufweisen und daher schwierig zu filtrieren sind.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der möglichen Vereinfachung der Verfahrensführung. Soll unmittelbar im Anschluss an Schritt b) im gleichen Reaktorsystem die Anlagerung von weiterem Alkylenoxid mit einem DMC-Katalysator nach Schritt c) erfolgen, so genügt beim erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen eine ein- bis zweifache Reinigung des Reaktors unter Verwendung von Wasser. Falls in Schritt a) Kaliumhydroxid anstelle von Natriumhydroxid verwendet würde, wären in der Regel mehrere Spülvorgänge mit Wasser sowie gegebenenfalls mehrere Testsynthesen unter Einsatz der DMC-Katalyse mit häufig nicht reproduzierbarem Ansprungsverhalten und unerwünschten Produkteigenschaften, beispielsweise einer hohen Viskosität oder einer breiten Molekulargewichtsverteilung, erforderlich.

Zur Durchführung von Schritt c) wird das nach Schritt b) vorliegende Produkt, das, wie beschrieben, vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich zwischen 200 und 1500, vorzugsweise zwischen 200 und 900 g/mol, und eine Hydroxylzahl im Bereich

zwischen 150 und 800 mg KOH/g aufweist, mit DMC-Katalysator versetzt und danach mit Alkylenoxiden zum fertigen Polyetheralkohol umgesetzt. In der Regel werden 10 bis 500 ppm DMC-Katalysator, bevorzugt 15 bis 200 ppm DMC-Katalysator, besonders bevorzugt 25 bis 150 ppm DMC-Katalysator, jeweils bezogen auf die Masse des zu erwartenden Endproduktes, verwendet. Überraschenderweise treten auch bei geringen Mengen an Katalysator kein Einbußen an Aktivität auf.

- 10 Der DMC-Katalysator kann als Pulver oder in Form einer Suspension, vorzugsweise in einem Polyol, wie beispielsweise in EP 090 444 beschrieben, eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole erfolgt, wie oben dargelegt, durch Anlagerung von Alkylenoxiden an die Polyetheralkohole aus Schritt b) unter Verwendung von Multi-metallcyanid-Katalysatoren gemäß Schritt c).

Als Alkylenoxide können beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,2-Isobutylenoxid sowie deren beliebige Mischungen untereinander, eingesetzt werden. Vorzugsweise eingesetzt werden Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid sowie Mischungen daraus.

25 Die Alkylenoxide können auch in Schritt c) einzeln in Form von sogenannten Blöcken und bei Verwendung von mehr als zwei verschiedenen Alkylenoxiden in jedem beliebigen Mischungsverhältnis als Mischblöcke angelagert werden. Darüber hinaus kann das Mischungsverhältnis der Alkylenoxide während der Dosierung sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich während der Synthese variiert werden. Gegebenenfalls kann nach erfolgter Aktivierung der Startmischung in Verfahrensschritt c) weiterer Alkohol, entweder der gleiche wie in Schritt a) verwendet oder ein anderer gemeinsam mit dem Alkylenoxid zudosiert werden, wie dies
35 beispielsweise in DD 203734 oder EP 879 259 beschrieben ist.

Der Aufbau der Polyetherkette richtet sich nach dem Verwendungszweck der Polyetheralkohole. So ist es bevorzugt, bei Polyetheralkoholen, die für Polyurethan-Blockweichschaumstoffe eingesetzt werden sollen, am Kettenende einen Block anzulagern, der im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus Propylenoxid besteht. Bei Polyetheralkoholen, die für Polyurethan-Formweichschaumstoffe eingesetzt werden, ist es bevorzugt, am Kettenende einen Block anzulagern, der im wesentlichen, insbesondere vollständig, aus
45 Ethylenoxid besteht. Dieser Block kann durch Dosierung von reinem Ethylenoxid angelagert werden.

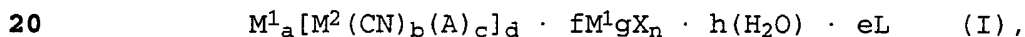
In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Dosierung der Alkylenoxide so ausgestaltet sein, dass sich das Verhältnis der Alkylenoxide im Gemisch im Verlaufe der Dosierung ändert. So kann ein Endblock aus Ethylenoxid-Einheiten angelagert werden, indem bei der Dosierung eines Gemisches aus Ethylenoxid und Propylenoxid der Gehalt an Propylenoxid im Gemisch solange vermindert wird, bis am Ende nur noch reines Ethylenoxid angelagert wird. Diese Art der Dosierung ist in WO 01/44347 beschrieben.

10

Eine weitere Möglichkeit der Anlagerung der Alkylenoxide in Schritt c) ist in WO 99/51661 beschrieben. Dazu wird zur Verringerung des Gehalts an sehr hochmolekularen Bestandteilen nicht mehr als 5 % des Propylenoxids in Abwesenheit von Ethylenoxid angelagert.

15

Als Multimetallcyanidkatalysatoren werden zumeist solche der allgemeinen Formel (I) eingesetzt,



wobei

M1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺,
 25 Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺,
 V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,

M2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺,
 Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺,
 30 Ru²⁺, Ir³⁺

bedeuten und M1 und M2 gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,
 35 Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat,
 Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,
 Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat,
 40 Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe,
 enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether
 Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide,
 45

bedeuten, sowie

9

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

e die Koordinationszahl des Liganden, oder null

5

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeuten.

10

Derartige Verbindungen sind allgemein bekannt. Ihre Herstellung erfolgt nach bekannten Verfahren, wie beispielsweise in EP 862 947 beschrieben, indem man die wässrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wässrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, vereinigt und dazu, soweit erforderlich, während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt.

15

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole werden die Verbindungen aus Schritt b) zunächst mit dem DMC-Katalysator vermischt und zu dieser Mischung das Alkylenoxid beziehungsweise die Mischung der Alkylenoxide dosiert. Gegebenenfalls können der Reaktionsmischung Lösemittel, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Aceton, 2-Methylpentanon, Cyclohexanon oder andere zugesetzt werden.

20

25

Überraschenderweise springt die Umsetzung der Reaktionsprodukte aus Schritt b) mit den Alkylenoxiden in Beisein der Multimetallcyanidkatalysatoren ohne Probleme reproduzierbar und ohne das Auftreten einer längeren Induktionsperiode an.

30

Die Reaktion verläuft auch bei höheren Molekulargewichten ohne unerwünschten Viskositätsanstieg ab, was auf eine verringerte Bildung der unerwünschten sehr hochmolekulare Anteile im Polyetheralkohol schließen lässt.

35

Schritt c) wird vorzugsweise bei Drücken im Bereich von 1 bis 20, insbesondere zwischen 2 bis 10 bar und Temperaturen im Bereich von 60 bis 150°C, insbesondere zwischen 80 bis 130°C durchgeführt. Weiterhin erfolgt die Umsetzung aus Sicherheitsgründen zumeist unter einer Schutzgasatmosphäre, insbesondere einer Stickstoff- und/oder Argonatmosphäre. Nach Beendigung der Alkylenoxidzugabe schließt sich zumeist eine Nachreaktionsphase an, um eine vollständige Umsetzung der Alkylenoxide zu erreichen. Danach erfolgt die Aufarbeitung der Polyetherole. Nebenverbindungen, wie nicht umgesetzte Monomere, leicht flüchtige Verbindungen und Nebenverbindungen können nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten

40

45

10

Methoden, entfernt werden, wie beispielsweise durch Destillation, Aufarbeitung mittels eines Dünnschichtverdampfers, Stickstoff- und/oder Wasserdampfstripping.

- 5 Gegebenenfalls können Schwebstoffe und Feststoffe durch verschiedene, dem Fachmann bekannten Methoden, wie beispielsweise Zentrifugieren oder Filtration, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.
- 10 Der DMC-Katalysator kann nach der Herstellung prinzipiell im Polyetheralkohol verbleiben. Falls für bestimmte Einsatzzwecke erforderlich, kann er auch abgereichert oder ganz entfernt werden, beispielsweise mittels Filtration. Nach der Herstellung werden den Polyetheralkoholen üblicherweise Zusatzstoffe, wie
- 15 Antioxidantien oder Stabilisatoren; zugesetzt.

- Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole haben vorzugsweise eine durchschnittliche Funktionalität von mindestens 2; vorzugsweise im Bereich von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 5, eine Hydroxyl-
- 20 zahl im Bereich zwischen 20 und 600 mg KOH/g und eine Viskosität, ermittelt nach DIN 53 015 bei 255C im Bereich zwischen 50 und 5000 mPas.

- Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole können vorzugsweise zur
- 25 Herstellung von Polyurethanen verwendet werden. Die Herstellung der Polyurethane erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzung der Polyole e) mit Polyisocyanaten d). Je nach den angestrebten Eigenschaften der Polyurethane ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole allein oder gemeinsam mit
- 30 anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen einzusetzen. Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, die gemeinsam mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen mit Polyisocyanaten eingesetzt werden können, gehören die Polyether-
- 35 alkohole, Polyesteralkohole, sowie gegebenenfalls zwei- oder mehrfunktionelle Alkohole und Amine mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 1000 g/mol, sogenannte Kettenverlängerer und Vernetzer. Weiterhin können Katalysatoren, Treibmittel, sowie die üblichen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden.

- 40 Wie bereits beschrieben, können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhaft Polyetheralkohole auf Basis von festen oder hochviskosen Startern hergestellt werden, deren Herstellung mittels DMC-Katalyse bisher schwierig war. Ein weiterer
- 45 Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der einfachen Aufarbeitung des Vorpolymers, das mittels DMC-Katalyse zum Polyetheralkohol umgesetzt wird.

11

Derartige Verbindungen sowie Verfahren zur Herstellung der Polyurethane werden beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane" 3. Auflage 1993 herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl-Hanser-Verlag, München) beschrieben.

5

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole können beispielsweise zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, Vergussmassen, Coatings oder als Vernetzer verwendet werden.

10

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1: Herstellung der Starterverbindung mit Natriumhydroxid als Katalysator

15

In einem gereinigten und getrockneten 20-L-Rührkesselreaktor wurden unter Rühren 2730 g Glycerin mit 45 g festem Natriumhydroxid versetzt und auf 120°C erhitzt. Bei dieser Temperatur

20 wurde anschließend das gebildete Reaktionswasser bei einem Vakuum von ca. 40 mbar abdestilliert, bis ein Wassergehalt von < 0,1 % erreicht war. Nach der Zugabe von 630 g Ethylenglykol wurden 16670 g Propylenoxid in einem Zeitraum von ca. 5 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe wurde eine Nachreaktions-

25 phase bis zum Erreichen eines konstanten Druckes eingehalten. Danach wurden flüchtige Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert.

Der Reaktorinhalt wurde anschließend mit 1000 g Wasser und 123 g 85-%iger Phosphorsäure versetzt, 60 min bei 90°C gerührt

30 und nachfolgend bei 15 mbar bis zu einem Wassergehalt von 0,05 % destilliert. Das Produkt wurde aus dem Reaktor abgelassen und über einen Seitz-Tiefenfilter T 500 filtriert.

Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kennwerte: OH-Zahl 306 mg KOH/g, Säurezahl 0,102 mg KOH/g, Wasser-

35 gehalt 0,077 %, Viskosität (25°C) 215 mPas, Alkalität 6,1 ppm K.

Nach dem Ablassen des Produktes wurde der Reaktor zweimal mit Wasser gespült und getrocknet und in diesem Zustand für nachfolgende Synthesen verwendet.

40

Beispiel 2: Herstellung des Polyetheralkohols mit DMC-Katalyse

3200 g des Zwischenproduktes aus Beispiel 1 wurden im gleichen

20-L-Rührkesselreaktor mit 44 g einer 4,53%-igen DMC-Katalysator-

45 suspension aus einem DMC-Katalysator hergestellt nach Beispiel 1 in EP 862 947, dies entspricht 100 ppm DMC-Katalysator, bezogen auf das herzustellende Produkt, versetzt und bei 120°C und einem

12

Vakuum von ca. 40 mbar entwässert, bis der Wassergehalt unter 0,02 % lag. Anschließend wurden ca. 400 g Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet, was an einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung und einem schnellen Abfallen des

5 Reaktordruckes erkennbar war. Nachfolgend wurden bei gleicher Temperatur 16450 g eines Gemisches aus 14910 g Propylenoxid und 1940 g Ethylenoxid in einem Zeitraum von ca. 2,5 Stunden zudosiert. Nach Erreichen eines konstanten Reaktordruckes wurden nicht umgesetzte Monomere und andere flüchtige Bestandteile im

10 Vakuum abdestilliert und das Produkt abgelassen.

Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kennwerte: OH-Zahl 49,4 mg KOH/g, Säurezahl 0,033 mg KOH/g, Wassergehalt 0,011 %, Viskosität (25°C) 543 mPas, M_w 3025 g/mol, D 1,381.

15**20****25****30****35****40****45**

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, umfassend
5 die Schritte
 - a) Umsetzung eines niedermolekularen Alkohols mit Alkylen-
oxid in Anwesenheit eines basischen Katalysators zu einem
Alkylenoxid-Anlagerungsprodukt mit einem Molekulargewicht
10 im Bereich zwischen 200 und 900 g/mol,
 - b) Abtrennung des basischen Katalysators von dem Produkt
aus Schritt a)
15 c) Umsetzung des Produkts aus Schritt b mit weiterem
Alkylenoxid zur Herstellung des gewünschten Endprodukts
unter Verwendung mindestens eines DMC-Katalysators,
dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator in
20 Schritt a) Natriumhydroxid eingesetzt wird.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
das Molekulargewicht des Produkts aus Schritt a) im Bereich
zwischen 200 und 900 g/mol liegt.
25
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
Produkt aus Schritt b) einen Gehalt an Natriumionen von 5 bis
30 ppm aufweist.
30
 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
niedermolekulare Alkohole in Schritt a) Alkohole mit einer
Funktionalität von 1 bis 8 eingesetzt werden.
35
 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
niedermolekularen Alkohole in Schritt a) ausgewählt sind aus
der Gruppe, enthaltend Glycerin, Trimethylolpropan, Penta-
erythrit, Di- und Tripentaerythrit, Sorbit, Saccharose,
Ethylenglykol und seine Homologen, insbesondere Ethylenglykol
und/oder Diethylenglykol, Propylenglykol und seine höheren
40 Homologen, insbesondere Propylenglykol und/oder Dipropyl-
englykol, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3-, 2,3- und 1,4-Butandiol,
Pentan- und Hexandiole.
 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
45 die Polyetheralkohole nach Schritt c) eine Hydroxylzahl
im Bereich zwischen 20 und 600 mg KOH/g aufweisen.

14

7. Polyetheralkohole, herstellbar nach Anspruch 1.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von

5

d) Polyisocyanaten mit

e) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

10

dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen mindestens ein Polyetheralkohol nach Anspruch 4 eingesetzt wird.

- 15** 9. Polyurethane, herstellbar nach Anspruch 8.

20**25****30****35****40****45**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G65/26				
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 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 97 27236 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 31 July 1997 (1997-07-31) page 12, line 13-27 page 23, line 28 -page 24, line 2 page 24, line 12-15 tables 1,2	1-9		
X	WO 92 00365 A (OLIN CORP) 9 January 1992 (1992-01-09) Anspruch 6 zusammen mit S. 5 Z. 18 Beispiel 1 zusammen mi S. 5 Z. 18	1-7		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">29 September 2003</p>		Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">07/10/2003</p>		
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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Kositza, M</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05936

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9727236	A	31-07-1997	US 5605939 A	25-02-1997
			AU 1544897 A	20-08-1997
			BR 9706974 A	06-04-1999
			CA 2241627 A1	31-07-1997
			CN 1209820 A ,B	03-03-1999
			DE 69700406 D1	16-09-1999
			DE 69700406 T2	23-03-2000
			WO 9727236 A1	31-07-1997
			EP 0876416 A1	11-11-1998
			ES 2135287 T3	16-10-1999
			JP 2000517347 T	26-12-2000
			TW 440577 B	16-06-2001
			US 5648559 A	15-07-1997
WO 9200365	A	09-01-1992	US 5002678 A	26-03-1991
			AU 8075891 A	23-01-1992
			MX 171057 B	27-09-1993
			WO 9200365 A1	09-01-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05936

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G65/26

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 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)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 27236 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 31. Juli 1997 (1997-07-31) Seite 12, Zeile 13-27 Seite 23, Zeile 28 -Seite 24, Zeile 2 Seite 24, Zeile 12-15 Tabellen 1,2	1-9
X	WO 92 00365 A (OLIN CORP) 9. Januar 1992 (1992-01-09) Anspruch 6 zusammen mit S. 5 Z. 18 Beispiel 1 zusammen mit S. 5 Z. 18	1-7

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

29. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/10/2003

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

Kositza, M

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05936

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9727236	A	31-07-1997	US	5605939 A	25-02-1997
			AU	1544897 A	20-08-1997
			BR	9706974 A	06-04-1999
			CA	2241627 A1	31-07-1997
			CN	1209820 A ,B	03-03-1999
			DE	69700406 D1	16-09-1999
			DE	69700406 T2	23-03-2000
			WO	9727236 A1	31-07-1997
			EP	0876416 A1	11-11-1998
			ES	2135287 T3	16-10-1999
			JP	2000517347 T	26-12-2000
			TW	440577 B	16-06-2001
			US	5648559 A	15-07-1997

WO 9200365	A	09-01-1992	US	5002678 A	26-03-1991
			AU	8075891 A	23-01-1992
			MX	171057 B	27-09-1993
			WO	9200365 A1	09-01-1992
