

(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2013-522381

(P2013-522381A)

(43) 公表日 平成25年6月13日(2013.6.13)

(51) Int.Cl.
C08G 67/02 (2006.01)F1
C08G 67/02テーマコード (参考)
4J005

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-556479 (P2012-556479)	(71) 出願人	512137348
(86) (22) 出願日	平成23年3月8日 (2011.3.8)		バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成24年11月9日 (2012.11.9)		Bayer Intellectual Property GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/053411		ドイツ40789モンハイム、アルフレート・ノーベル-シュトラッセ10番
(87) 国際公開番号	W02011/110535	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成23年9月15日 (2011.9.15)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102010018785.2	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成22年4月29日 (2010.4.29)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100104592
(31) 優先権主張番号	102010011350.6		弁理士 森住 憲一
(32) 優先日	平成22年3月12日 (2010.3.12)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多アミン官能性オリゴマーおよび対応するオキシムの還元によるその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、多アミン官能性オリゴマーおよび多オキシム官能性オリゴマー、ならびにオレフィンまたはジエンなどのカルボニル担体の共重合、ヒドロキシルアミンとの反応およびその後の選択的触媒水素化によるそれらの製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多アミン官能性オリゴマーの製造方法であって、
はじめに、一酸化炭素と少なくとも 1 つのオレフィンをフリーラジカル機構により共重合させ、

次いで、得られたコポリマーのカルボニル基をヒドロキシルアミンと反応させて、多オキシム官能性オリゴマーを形成し、

その後、多オキシム官能性オリゴマーを多アミン官能性オリゴマーに還元することを特徴とする方法。

【請求項 2】

用いるオレフィンが、

(A) エチレンおよびプロピレンまたはプロピレンとエチレンの混合物からなる群から選択されるオレフィン、および

(B) (A) とは異なる、少なくとも 1 つの別の末端および / または内部オレフィンを含むオレフィン混合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

成分 (A) がエチレンである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

成分 (B) が 1 - ブテン、2 - ブテン、ブタジエン、ペンテンの異性体、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、イソオクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、高級末端若しくは内部アルケン、スチレン、 α - メチルスチレン、3 - および / または 4 - メチルスチレンである、請求項 2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

還元が分子状水素を用いた水素化により行われる、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

多オキシム官能性オリゴマーを水素化することを特徴とする多アミン官能性オリゴマーの製造方法。

【請求項 7】

水素化がアンモニアの存在下で行われる、請求項 5 または 6 に記載の方法。

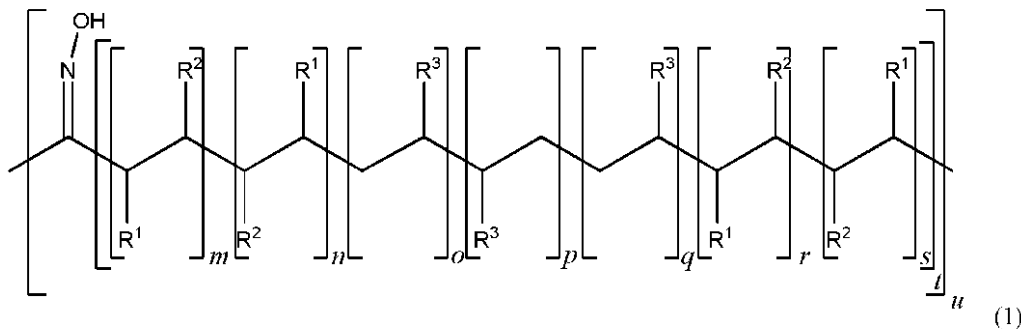
【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法により得られる多アミン官能性オリゴマー。

【請求項 9】

水素化される多オキシム官能性オリゴマーが、下記式 (1) :

【化 1】



〔式中、

R^1 は、メチル、エチル、 n - プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、イソブチル、 n - ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3 - CH_3C_6H_4$ または $4 - CH_3C_6H_4$ であり、

R^2 は、水素、メチル、エチル、 n - プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、イソブチ

ル、*n*-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、3-CH₃C₆H₄または4-CH₃C₆H₄であり、

R³は、水素またはメチルであり、

m、*n*、*o*、*p*、*q*、*r*、*s*は0~400であり、*m*+*n*+*o*+*p*+*q*+*r*+*s*は1~400であり、*t*は1~100であり、*u*は2~250であり、または、

$R^1 = R^2 = -[CH_2)_u (CHR^3)_v (CR^4)_2)_w (CH_2)_x (CHR^5)_y (CR^6)_2)_z]_a -$ (式中、*u*、*v*、*w*、*x*、*y*、*z*は0~6であり、*u*+*v*+*w*+*x*+*y*+*z*は3~6であり、*a*は3~6であり、R³および*m*、*n*、*o*、*p*、*q*、*r*、*s*、*t*、*u*は前記と同じ定義である)であって、

変数*m*、*n*、*o*、*p*、*q*、*r*および/または*s*に関して、オリゴマー中の個々の構造単位*t*および*u*は異なり得る]

の化合物である、請求項6に記載の方法。

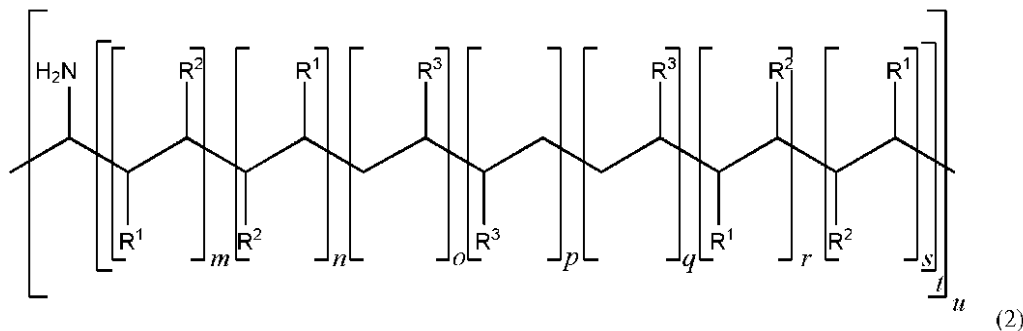
【請求項10】

水素化が、分子状水素の使用により、かつ、アンモニアの存在下で行われる、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

式(2)：

【化2】



[式中、

R¹は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、3-CH₃C₆H₄または4-CH₃C₆H₄であり、

R²は、水素、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、3-CH₃C₆H₄または4-CH₃C₆H₄であり、

R³は、水素またはメチルであり、

m、*n*、*o*、*p*、*q*、*r*、*s*は0~400であり、*m*+*n*+*o*+*p*+*q*+*r*+*s*は1~400であり、*t*は1~100であり、*u*は2~250であり、または、

$R^1 = R^2 = -[CH_2)_u (CHR^3)_v (CR^4)_2)_w (CH_2)_x (CHR^5)_y (CR^6)_2)_z]_a -$ (式中、*u*、*v*、*w*、*x*、*y*、*z*は0~6であり、*u*+*v*+*w*+*x*+*y*+*z*は3~6であり、*a*は3~6であり、R³および*m*、*n*、*o*、*p*、*q*、*r*、*s*、*t*、*u*は前記と同じ定義である)であって、

変数*m*、*n*、*o*、*p*、*q*、*r*および/または*s*に関して、オリゴマー中の個々の構造単位*t*および*u*は異なり得る]

の多アミン官能性オリゴマー。

【請求項12】

第1級アミノ基と第2級アミノ基の比率が少なくとも7:3である、請求項8または11に記載の多アミン官能性オリゴマー。

【請求項13】

イソシアネートおよびエポキシドに対する反応相手としての、多イソシアネート官能性

オリゴマーのホスゲン化のための出発物質としての、および弾性塗料若しくは成形体を製造するための、請求項 8、11 または 12 に記載の多アミン官能性オリゴマーの使用。

【請求項 14】

一酸化炭素とエチレンおよび/またはプロピレン((C))および(C)とは異なる1つ以上の末端および/または内部オレフィン((D))のフリーラジカル共重合により得られるコポリマーをヒドロキシルアミンと反応させて、多オキシム官能性オリゴマーを形成する多オキシム官能性オリゴマーの製造方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の方法により得られる多オキシム官能性オリゴマー。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、一酸化炭素とオレフィンのフリーラジカル共重合、オキシムを形成するその後のヒドロキシルアミンによるケト基の反応、およびアミンを形成するその後の還元、により合成することのできる多アミン官能性オリゴマーに関する。

【背景技術】

【0002】

多アミン官能性オリゴマーは、例えば、イソシアネートまたはエポキシドの興味深い反応相手である。2つを越えるアミン基を含む分子は、例えばポリイソシアネートまたはポリエポキシドなどのアミン反応性化合物と結合することができ、三次元網目構造を形成する興味深い架橋剤である。反応性の制御に関して、第1級アミノ基は、マレイン酸エステルと反応してアスパラギン酸エステルを形成することができ、またはケトン若しくはアルデヒドと反応してケタミン若しくはアルジミンを形成することができる。さらに、アミン基はホスゲンと反応してイソシアネートを形成することができる。これらの多イソシアネート官能性オリゴマーもまた、興味深いポリマー構成成分である。

20

【0003】

これまで、ジェフアミンと称されるもののみが合成可能であった。ジェフアミンはポリオキシアルキレンアミン、ポリエーテル主鎖の末端に第1級アミン基を含むポリエーテルである。遊離したHClがエーテル基を分解するため、エーテル基はイソシアネートを形成するホスゲンとの反応を妨げる。さらに、エーテル基は光分解の影響を受けやすい。

30

【0004】

したがって、そのアミン基は純粋に脂肪族炭化水素主鎖に位置している多アミン官能性オリゴマーの合成が望まれている。そのような生成物は、これまで報告されていない。さらに、分子量(M_n)およびガラス転移温度(T_g)は、多アミン官能性オリゴマーができる限り低い粘度を有するよう低いものであるべきである。分子内にアミン基を導入するための様々な反応が存在する。その1つはオキシムのアミンへの還元(好ましくは水素化)であり、そこではヒドロキシルアミンによる反応により対応するケトンからオキシムを合成することができる。JACS(1956)78, 860-861による体系的調査は、ラネーコバルト若しくはラネーニッケルによる単体オキシムの水素化は、第1級アミンと第2級アミンの比率に関して選択性が低いことを示す。第2級アミンが生じる場合、オリゴマー鎖は結合して完全な架橋に至るまで分子量の望ましくない増加を引き起こし得るため、多官能性オリゴマーオキシムにとってこの選択性は特に重要な意味を有する。さらに、第2級アミンはホスゲンと反応せずイソシアネートを形成しないが、カルバミルクロリドを形成する(その塩素はその後オリゴマー中に残留する)。低分子量オキシムの水素化において認められる第1級アミンに関する選択性は、多オキシム官能性オリゴマーには不十分である。対応する第1級アミンを生じるための2つ以上のオキシム基を含む分子の水素化はこれまで報告されていない。

40

【0005】

ポリケトン形成のために一酸化炭素およびオレフィンを重合させることは既知である。このフリーラジカル共重合は、Progress of Polymer Science

50

ce (1997) 22、1547～1605またはUS 6750278、US 6541586、US 6740718若しくはUS 6642328に記載されている。ポリオキシムを形成するための、フリーラジカル重合により合成可能なポリケトンとヒドロキシルアミンの反応の可能性は、US 2495286において言及されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第6750278号明細書

【特許文献2】米国特許第6541586号明細書

【特許文献3】米国特許第6740718号明細書

【特許文献4】米国特許第6642328号明細書

【特許文献5】米国特許出願第2495286号明細書

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Progress of Polymer Science (1997) 22、第1547～1605頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、第2級アミノ基の割合が低く、第2級アミノ基の形成に起因する進行をできる限り含まない多アミン官能性オリゴマーを合成することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

驚くべきことに、そのような生成物を多オキシム官能性オリゴマーの水素化により合成し得ることがわかった。水素化すべきオリゴマーは、例えば一酸化炭素とオレフィンのフリーラジカル共重合およびその後のヒドロキシルアミンとの反応により得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、はじめに、一酸化炭素と少なくとも1つのオレフィンをフリーラジカル機構により共重合させ、

次いで、得られたコポリマーのカルボニル基をヒドロキシルアミンと反応させて、多オキシム官能性オリゴマーを形成し、

その後、多オキシム官能性オリゴマーを多アミン官能性オリゴマーに還元することを特徴とする多アミン官能性オリゴマーの製造方法に関する。

【0011】

本発明は、多オキシム官能性オリゴマーを水素化することを特徴とする多アミン官能性オリゴマーの製造方法にも関する。

【0012】

さらに、本発明は、上記2つの方法により得られる多アミン官能性オリゴマーに関する。

【0013】

本発明は、使用する多オキシム官能性オリゴマーが下記式(1)：

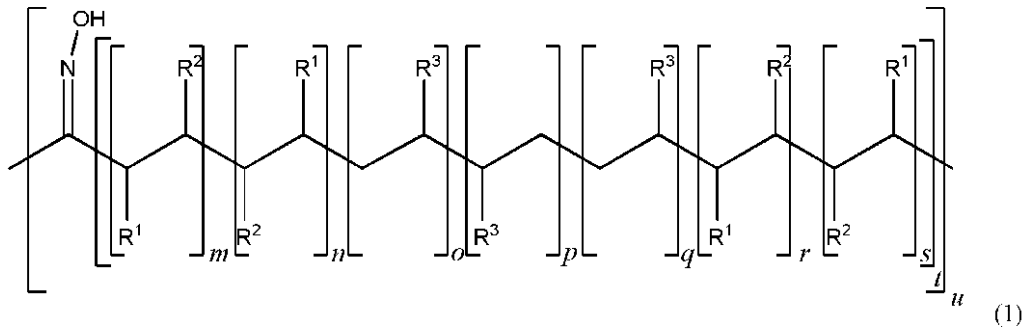
10

20

30

40

【化 1】



10

〔式中、

R^1 は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^2 は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^3 は、水素またはメチルであり、

m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s は、 $0 \sim 400$ であり、 $m+n+o+p+q+r+s$ は $1 \sim 400$ であり、 t は $1 \sim 100$ であり、 u は $2 \sim 250$ であり、または、

$R^1 = R^2 = -[CH_2)_u (CHR^3)_v (CR^4)_w (CH_2)_x (CHR^5)_y (CR^6)_z]_a -$ (式中、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 、 z は $0 \sim 6$ であり、 $u+v+w+x+y+z$ は $3 \sim 6$ であり、 a は $3 \sim 6$ であり、 R^3 および m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u は前記と同じ定義である) であって、

変数 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r および s に関して、オリゴマー中の個々の構造単位 t および u は異なり得る]

で示される化合物である、後者に記載の方法に対応する方法にも関する。

【0014】

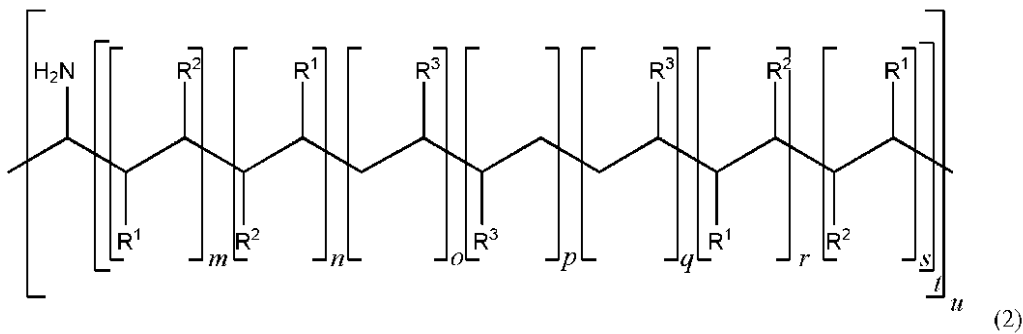
表現「多オキシム官能性オリゴマー」には、式(1)のオリゴマーの混合物も含まれる。

30

【0015】

さらに、本発明は、式(2)：

【化 2】



40

〔式中、

R^1 は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^2 は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェ

50

ニル、3 - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ または 4 - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ であり、

R^3 は、水素またはメチルであり、

m, n, o, p, q, r, s は、0 ~ 400 であり、 $m + n + o + p + q + r + s$ は 1 ~ 400 であり、 t は 1 ~ 100 であり、 u は 2 ~ 250 であり、または、

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = -[\text{CH}_2)_u(\text{CHR}^3)_v(\text{CR}^4)_w(\text{CH}_2)_x(\text{CHR}^5)_y(\text{CR}^6)_z]_a$ - (式中、 u, v, w, x, y, z は 0 ~ 6 であり、 $u + v + w + x + y + z$ は 3 ~ 6 であり、 a は 3 ~ 6 であり、 R^3 および $m, n, o, p, q, r, s, t, u$ は前記と同じ定義である) であって、

変数 m, n, o, p, q, r および / または s に関して、オリゴマー中の個々の構造単位 t および u は異なり得る]

で示される多アミン官能性オリゴマーにも関する。

【0016】

表現「多アミン官能性オリゴマー」には、式(2)のオリゴマーの混合物も含まれる。

【0017】

好ましい実施態様において、

(A) エチレンおよびプロピレンまたはプロピレンとエチレンの混合物からなる群から選択されるオレフィン、および

(B) 少なくとも1つの高級末端オレフィンおよび / または少なくとも1つの高級内部オレフィン

を含むオレフィン混合物を使用する。

【0018】

本発明の目的において、高級末端若しくは内部オレフィン、例えば1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン、ペンテンの異性体、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、イソオクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、高級末端若しくは内部アルケン、スチレン、
-メチルスチレン、3-および / または4-メチルスチレンである。

【0019】

特に好ましい実施態様において、

(A) エチレン、および

(B) 少なくとも1つの高級末端オレフィンおよび / または少なくとも1つの高級内部オレフィン

を含むオレフィン混合物を使用する。

【0020】

共重合は、例えば、アゾ化合物または過酸などのフリーラジカル開始剤により開始される。モノマーに対して0.01 ~ 50重量%、好ましくは0.1 ~ 30重量%、特に好ましくは0.1 ~ 3重量%のフリーラジカル開始剤を使用する。共重合は、使用する開始剤の半減期が1分 ~ 1時間の範囲になるような温度で行う。反応は、好ましくは50 ~ 250、好ましくは70 ~ 180の温度で行う。反応温度は、使用する出発物の分解温度に依存し、かつ少なくとも上記の温度である。2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)を使用する場合の温度は、好ましくは30 ~ 140であり、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を使用する場合の温度は、好ましくは50 ~ 160であり、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を使用する場合の温度は、好ましくは70 ~ 180である。アゾジイソブチロニトリルを使用する特に好ましい場合において、その温度は好ましくは70 ~ 130である。気体の若しくは低沸点モノマーの場合、加圧下で反応を行う。オレフィン混合物においてエチレンおよび / またはプロピレンを使用している場合、エチレンの分圧は、好ましくは10 ~ 2000 barであり、特に好ましくは30 ~ 100 barであり、COの分圧はエチレンの分圧の1 ~ 30%である。共重合は、溶媒の存在下または非存在下で行うことができ、好ましくは溶媒の非存在下で行うことができる。とりわけ適当な溶媒は、テトラヒドロフラン、メチルシクロヘキサンまたはペンタンである。

【0021】

10

20

30

40

50

分子量は使用するフリーラジカル開始剤の量により、および/または水素またはメルカプタンなどの適当な調整剤を加えることにより、および温度や分圧などの反応条件の適当な選択により設定することができる。

【0022】

多官能性オキシムの形成において、カルボニル基に対して、1~10倍モル量でヒドロキシルアミンを使用する。好ましくは、ヒドロキシルアミンを水溶液として、または溶媒非含有で使用する。また、インサイチューで、塩基を含む水溶液若しくはアルコール溶液において、塩酸塩若しくは硫酸塩などのヒドロキシルアミンの塩から遊離することもできる。多カルボニル官能性オリゴマーとヒドロキシルアミンとの反応は、二相混合物中で行うことができる。好ましくは、多カルボニル官能性オリゴマーまたはベンゼン、トルエン、クロロベンゼン若しくはクロロホルムなどの不活性溶媒の多カルボニル官能性オリゴマー溶液およびヒドロキシルアミン水溶液から形成される二相混合物を使用する。さらに、少なくとも一部が水溶性であり、ヒドロキシルアミンに対して不活性である溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ジオキサソラン、THF、DMF、NMPまたはジメチルアセトアミドを可溶化剤として使用することができる。反応は、0~100、好ましくは15~40の温度で行う。その後、相分離によりおよび/または反応混合物の揮発性成分を留去することにより、多官能性オキシムを単離することができる。

10

【0023】

また本発明は、一酸化炭素とエチレンおよび/またはプロピレン、および、例えば1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、イソオクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、または高級末端若しくは内部アルケン、スチレン、 α -メチルスチレン、3-および/または4-メチルスチレンなどの1つ以上の高級末端若しくは内部オレフィンのフリーラジカル共重合により得られるコポリマーをヒドロキシルアミンと反応させて多オキシム官能性オリゴマーを形成することを特徴とする多オキシム官能性オリゴマーの製造方法に関する。

20

【0024】

本発明は、また、この方法により得られる多オキシム官能性オリゴマーにも関する。

【0025】

多オキシム官能性オリゴマーは、選択的同種若しくは異種水素化触媒を使用して、適当な還元剤、好ましくは分子状水素により還元する。水素による水素化は20~200、好ましくは80~180、特に好ましくは120~160の温度で、10~200 bar、好ましくは10~100 bar、特に好ましくは10~50 barの加圧下、0.1~20重量%の水素化触媒（例えばコバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金など）の存在下で行う。この触媒は、ラネー触媒として使用してもよく、また適当な担体に担持して使用することもできる。好ましくはラネーコバルト、ラネーニッケルまたは担持コバルト、ニッケル若しくはルテニウム触媒を使用する。適当な担体物質は、好ましくは炭素および酸化物（例えば二酸化ケイ素、二酸化アルミニウム、二酸化ケイ素と二酸化アルミニウムの混合酸化物、および酸化チタンなど）である。好ましくは、水素化をアンモニアの存在下で行い、特に好ましくはオキシム基に対して等モル量のアンモニアの存在下で行う。水素化は、溶媒の存在下または非存在下で行うことができる。適当な溶媒は、THF、ジオキサソランまたはC1~C4アルコールである。他の還元剤は、アルカリ金属またはその水素化物、アラナート若しくはボロナートである。

30

40

【0026】

ニトリル含有フリーラジカル開始剤、例えばアゾジイソブチロニトリルまたは2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)を使用する場合、それによりポリマー中に導入されるニトリル基も同様に、オキシム還元条件下、第1級アミン基へ還元することができ、本発明の多アミン官能性オリゴマーの官能性に寄与する。

【0027】

多オキシム官能性オリゴマー中にアルケン基またはアリール基が存在する場合、オキシ

50

△還元条件下、これらも同様に還元することができる。

【0028】

本発明の多アミン官能性オリゴマーは、500～20,000、好ましくは800～8,000 g/molの分子量(M_n)を有する。この多アミン官能性オリゴマーは少なくとも2個の、平均3～20個のアミン基、好ましくは3～10個のアミン基を含む。1gの物質に含まれるアミン量に相当するKOHの量(mg)に対応するアミン価は8～967であり、好ましくは20～120である。第1級アミン基と第2級アミン基の比率は、少なくとも7:3であり、好ましくは少なくとも9:1であり、特に好ましくは少なくとも19:1である。

【0029】

使用すべき多官能性オキシムは、500～20,000、好ましくは800～8,000 g/molの分子量(M_n)を有する。この多オキシム官能性オリゴマーは、少なくとも2個の、平均3～20個のオキシム基、好ましくは3～10個のオキシム基を有する。オキシム当量は71～6700、好ましくは500～2800 g/eqである。

【0030】

本発明の多アミン官能性オリゴマーは、イソシアネートおよびエポキシドに対する反応相手として、多イソシアネート官能性オリゴマーを形成するためのホスゲン化における出発物質として、および弾性塗料若しくは成形体を製造するためにとりわけ好適である。マレイン酸のジアルキルエステルによる副産物(ポリアスパラギン酸エステル)およびケトン若しくはアルデヒドによる副産物(ポリケタミン若しくはポリアルジミン)は、ポリイソシアネートに対する反応相手として特に適している。

【0031】

したがって、本発明は、本発明の多アミン官能性オリゴマーのイソシアネートおよびエポキシドに対する反応相手としての、多イソシアネート官能性オリゴマーを形成するためのホスゲン化における出発物質としての、および弾性塗料若しくは成形体を製造するための使用に関する。

【実施例】

【0032】

ポリケトンのCO含量は、対応する ^1H NMRスペクトルにおいて得られたシグナルの積分から決定した。 ^1H NMRスペクトルは、400 MHz、 CDCl_3 においてBruker AV400を用いて測定した。化学シフトは、溶媒シグナル(CDCl_3 , $=7.26\text{ ppm}$)に対して校正した。

【0033】

ポリケトンの ^1H NMRシグナルは以下のとおりであった： 2.6 (CO- CH_2 - CH_2 -CO, Integral A), 2.4 (CO- CH_2 -(CH_2) $_2$, Integral B), 1.7 (CO- CH_2 - CH_2 - CH_2 +C($\text{CH}^{\text{AIBN}}_3$) $_2$ CN+C- CH^{Hex} -(C_4H_9)-C, Integral C), 1.2 ((CH_2) $_2$ -(CH^{a1}) $_2$)-(CH_2) $_2$, Integral D), 0.8 (H^{Hex} -(CH_2) $_3$, Integral E) ppm。

【0034】

ポリケトンのCO含量は、相対的分子含有量nに対する下記計算によって、積分A、B、C、DおよびEからAIBN断片C($\text{CH}^{\text{AIBN}}_3$) $_2$ CNおよび(1-ヘキサンの)n-ブチル側鎖の含量の適切な補正により決定した：

$$n(\text{CO}) = [n(\text{CH}_2) + n(\text{CH}'_2)] / 2 = (A / 2 + B / 2) / 2 = (A + B) / 4$$

$$n(\text{CH}_2) = A / 2$$

$$n(\text{CH}'_2) = B / 2$$

$$n(\text{CH}_2) = n(\text{CH}'_2) = B / 2$$

$$n(\text{CH}^{\text{Hex}}) = n(\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3) = E / 3$$

$$n(\text{CH}^{\text{AIBN}}_3) = (C - B - E / 3) / 6$$

10

20

30

40

50

$$n(\text{CH}^{\text{Al i}}_2) = D / 2$$

$$n(\text{CH}^{\text{Hex}}_3) = E / E$$

【0035】

各基の分子量 M ($M(\text{CO}) = 28 \text{ g/mol}$ 、 $M(\text{CH}_3) = 15 \text{ g/mol}$ 、 $M(\text{CH}_2) = 14 \text{ g/mol}$ 、 $M(\text{CH}) = 13 \text{ g/mol}$ 、 $M(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}) = 68 \text{ g/mol}$) による各基の相対的分子含有量 n の乗算後、これが CO 含量となる。

CO 含量

$$= 28 * n(\text{CO}) / \{ 28 * n(\text{CO}) + 14 * [n(\text{CH}_2)] + 13 * n(\text{CH}^{\text{Hex}}) + 15 * n(\text{CH}^{\text{Hex}}_3) + 68 * n(\text{CH}^{\text{AIBN}}_3) \}$$

$$= 7(A + B) / [14A + 21B + 13E / 3 + 34(C - B - E / 3) / 3 + 7D + 5F]$$

10

【0036】

窒素含量は、Vari o E Lにおいて CHN 元素分析により決定した。

【0037】

M_n および M_w は、PSS Polymer Service製のSECURITY GPCシステムにおいて、標準ポリスチレンを用いてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により決定した(ポリケトンおよびポリオキシムに対する溶離剤としてTHF、ポリアミンに対して0.1% DEAEA (THF中); 流速1.0 ml/分; カラム: 2 x PSS SDV linear S、8 x 300 mm、5 μm; RID検出器; BHT(内部標準))。

20

【0038】

粘度は、Anton Paar製のMCR 51レオメーターを用いて測定した(測定方式: コーンプレート型; 加熱範囲23 ~ 60、加熱速度0.1 / 秒、剪断速度250 / 秒(一定); 測定コーン: CP 25.1 (直径25 mm)、コーン角度: 1°)。

【0039】

ガラス転移温度(T_g)は、Perkin Elmer製のDSC Pyris 6を用いて測定した。加熱方法: (-70) (3分) - (+10) / 分 - (+180) - (-10) / 分 - (-70) (3分) - (+10) / 分 - (+180)。

【0040】

[実施例1]

エチレン/ヘキサン/一酸化炭素コポリマーの調製

200 ml 圧力反応器に50 mlのヘキサン、50 mlのメチルシクロヘキサンおよび1 gのAIBNを投入した。加圧下、50 barのエチレン、10 barの一酸化炭素および20 barの水素を投入し、混合物を80 で18時間加熱した。濾過およびロータリーエバポレーターによる揮発性成分の除去後、無色から黄色の油として生成物が得られた。

30

【0041】

<実験1>

収率: 5.3 g

CO 含量 = 7.1 重量%

元素分析: 窒素含量 = 2.91%

GPC分析: $M_n = 1301 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 2272 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w / M_n) = 1.75$

40

【0042】

<実験2>

収率: 3.4 g

CO 含量 = 9.9 重量%

元素分析: 窒素含量 = 4.49%

GPC分析: $M_n = 992 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 1559 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w / M_n) = 1.57$

50

【0043】

< 実験3 >

収率：3.4 g

CO含量 = 9.7 重量%

元素分析：窒素含量 = 3.5 %

GPC分析： $M_n = 1106 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 1792 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w / M_n) = 1.62$

【0044】

〔実施例2〕

実施例1のポリケトンからのポリオキシムの調製

10

< 実験1 >

4.3 gの実施例1<実験1>のポリケトン、ヒドロキシルアミンの50%濃度水溶液4.3 gと50 mlのTHFと混合し、得られた混合物を還流下4時間攪拌した。この反応混合物を30 mlのジクロロメタンと混合し、振とうし、相分離を行った。 $MgSO_4$ により乾燥させ、活性炭素により浄化した後、ロータリーエバポレーターにおいて有機相を濃縮した。これにより4.1 gのポリオキシムが調製された。

元素分析：窒素含量 = 5.95 %

GPC分析： $M_n = 1339 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 2256 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w / M_n) = 1.68$

【0045】

20

< 実験2 >

2.1 gの実施例1<実験2>のポリケトン、ヒドロキシルアミンの50%濃度水溶液2.2 gと50 mlのTHFと混合し、得られた混合物を還流下4時間攪拌した。この反応混合物を30 mlのジクロロメタンと混合し、振とうし、相分離を行った。 $MgSO_4$ により乾燥させた後、ロータリーエバポレーションにおいて有機相を濃縮した。これにより1.86 gの生成物が調製された。NMRによりケト基が未だ存在することが認められたため、1.66 gの生成物をヒドロキシルアミンの50%濃度水溶液1.7 gと同条件下で再度反応させた。ワークアップ後、1.2 gのポリオキシムが調製された。

元素分析：窒素含量 = 8.52 %

GPC分析： $M_n = 1008 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 1515 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w / M_n) = 1.50$

30

【0046】

< 実験3 >

3.4 gの実施例1<実験3>のポリケトン、ヒドロキシルアミンの50%濃度水溶液0.98 gと50 mlのTHFと混合し、得られた混合物を還流下4時間攪拌した。この反応混合物を30 mlのジクロロメタンと混合し、振とうし、相分離を行った。 $MgSO_4$ により乾燥させた後、ロータリーエバポレーターにおいて有機相を濃縮した。これにより2.97 gのポリオキシムが調製された。

元素分析：窒素含量 = 7.1 %

GPC分析： $M_n = 1109 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 1749 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w / M_n) = 1.58$

40

【0047】

〔実施例3〕

実施例2のポリオキシムからのポリアミンの調製

【0048】

< 実験1 >

200 ml圧力反応器に、50 mlの0.5 Nアンモニア/ジオキサン溶液、200 mgのラネーニッケルおよび3.5 gの実施例2<実験1>のポリオキシムを投入した。加圧下、40 barの水素を導入し、混合物を140 で4時間水素化した。ラネーニッケルを濾過により除去し、THFにより洗浄した後、残渣をロータリーエバポレーションに

50

より濃縮した。これにより 3.4 g のポリアミンが調製された。

元素分析：窒素含量 = 5.06%

GPC分析： $M_n = 1363 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 2477 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w/M_n) = 1.82$

粘度(23)：20580 mPa·s

Tg < -70

【0049】

<実験2a>

200 ml 圧力反応器に、30 ml の 0.5 N アンモニア/ジオキサン溶液、40 mg のラネーニッケルおよび 0.61 g の実施例 2 <実験 2> のポリオキシムを投入した。混合物を 140 °C まで加熱した後、加圧下、40 bar の水素を導入し、混合物を 140 °C で 4 時間水素化した。ラネーニッケルを濾過により除去し、THF により洗浄した後、残渣をロータリーエバポレーターにより濃縮した。これにより 0.64 g のポリアミンが調製された。

元素分析：窒素含量 = 7.59%

GPC分析： $M_n = 976 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 1580 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w/M_n) = 1.62$

粘度(23)：40320 mPa·s

Tg < -70

【0050】

<実験2b>

200 ml 圧力反応器に、30 ml の 0.5 N アンモニア/ジオキサン溶液、40 mg のラネーニッケルおよび 0.46 g の実施例 2 <実験 2> のポリオキシムを投入した。加圧下、40 bar の水素を導入し、混合物を 140 °C で 4 時間水素化した。ラネーニッケルを濾過により除去し、THF により洗浄した後、残渣をロータリーエバポレーターにより濃縮した。これにより 0.46 g のポリアミンが調製された。

元素分析：窒素含量 = 7.30%

GPC分析： $M_n = 967 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 1555 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w/M_n) = 1.61$

粘度(23)：34180 mPa·s

Tg < -70

【0051】

実験 2 a と 2 b を比較すると、水素を室温で添加した後反応温度まで加熱するか、反応温度まで達した後で水素を添加するかは、生成物の特性にとって重要でないことがわかる。

【0052】

〔実験3〕

200 ml 圧力反応器に、30 ml の 0.5 N アンモニア/ジオキサン溶液、40 mg のラネーニッケルおよび 0.87 g の実施例 2 <実験 4> のポリオキシムを投入した。加圧下、40 bar の水素を導入し、混合物を 140 °C で 4 時間水素化した。ラネーニッケルを濾過により除去し、THF により洗浄した後、残渣をロータリーエバポレーターにより濃縮した。これにより 0.71 g のポリアミンが調製された。

元素分析：窒素含量 = 6.1%

GPC分析： $M_n = 1084 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 1814 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w/M_n) = 1.67$

粘度(23)：41570 mPa·s

Tg < -70

【0053】

ポリマー鎖の結合による第 2 級アミンの形成は分子量の大幅な増加をもたらすため、ポリアミンとポリオキシムの分子量を比較すると、オキシム水素化における第 1 級アミンの

選択性が非常に良好であることがわかる。

【0054】

〔比較例1〕

エチレン/一酸化炭素コポリマーの調製

【0055】

200 ml 圧力反応器に100 ml のメチルシクロヘキサンおよび1 g のAIBNを投入した。加圧下、50 bar のエチレン、10 bar の一酸化炭素および10 bar の水素を投入し、混合物を80 で8時間加熱した。大気圧に戻した後、固液混合物が得られた。濾過により、3.27 g の口ウ様固体を単離した。

GPC分析： $M_n = 1800 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 2824 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w/M_n) = 1.57$

10

【0056】

さらに、ロータリーエバポレーターにおいて残渣の揮発性成分を除去することにより、1.38 g の油状固体を得た。

GPC分析： $M_n = 805 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 1191 \text{ g/mol}$ 、 $D(M_w/M_n) = 1.48$

【0057】

この例は、エチレンと一酸化炭素の共重合が、エチレン、1-ヘキセンおよび一酸化炭素の共重合に比べて、固体ポリマー成分を含むより不均一な生成物を生じることを示している。

20

【0058】

〔比較例2〕


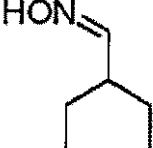
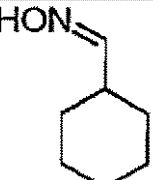
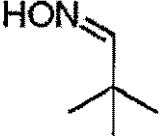
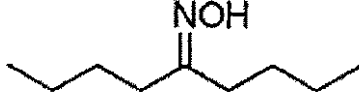
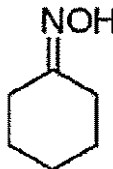
オキシムの水素化の選択性における立体的条件の影響

7.5 g の表1のオキシム、1.175 ml のTHFおよび750 mg のラネーニッケルの混合物を、200 ml 圧力反応器に投入し、圧力下、140 で40 bar の水素を導入した。135分後、反応器を室温まで冷却し、減圧した。ラネーニッケルを濾過により除去し、残渣をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1にまとめた。

【0059】

【表 1】

表1:単官能オキシムの水素化におけるモデル試験

基質	選択性 [%]		転化率 [%]
	第1級アミン	第2級アミン	
	73.1	26.9	100
	79.4	20.6	100
	87.5	12.5	100
	97.7	2.3	100
	98.5	-	100
	81.8	18.2	100

10

20

【0060】

30

モデル基質における実験は、立体的要件の厳しいオキシムは比較的高い選択性で水素化されて、第1級アミンを生じることを明らかにする。さらに、この実験は、直鎖のケトオキシムは水素化されて、直鎖のアルドキシムより高い選択性で第1級アミンを生じることを明らかにする。

【0061】

〔比較例3〕

オキシムの水素化の選択性におけるアンモニアの影響

7.5 gの2-エチルブタンアルドキシム、175 mlのTHF、395 mgの28%濃度アンモニア水溶液および750 mgのラネーニッケルの混合物を、200 ml圧力反応器に投入し、加圧下、140 で40 barの水素を導入した。135分後、反応器を室温まで冷却し、減圧した。ラネーニッケルを濾過により除去し、残渣をGCにより分析した。唯一の生成物として、1-アミノ-2-エチルブタンが得られた。

40

【0062】

表1、項目2の実施例の比較から、第1級アミンを生じるラネーニッケルによるオキシムの水素化の選択性が、1当量のアンモニアを添加することにより79.4%から>99%まで大幅に増加することが明らかである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/053411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G67/02 C08G59/50 C08L63/00 C08L73/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
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, 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	EP 0 372 602 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 13 June 1990 (1990-06-13) page 4, line 55 - line 58 page 5, line 20 - line 23 page 9, line 29 - line 30 -----	8,11-14
X	US 2 495 255 A (HOEHN HARVEY H) 24 January 1950 (1950-01-24) example XIII -----	8,11,12
X	US 5 952 428 A (YOKOTA MASATOSHI [JP] ET AL) 14 September 1999 (1999-09-14) claims 1,4; example 2 column 2, line 16 - line 25 -----	8
X	US 5 300 690 A (SINAI-ZINGDE GURUDAS D [US]) 5 April 1994 (1994-04-05) claim 1; examples 1-20 -----	14,15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
		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		"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
13 October 2011	02/11/2011	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer O'Sullivan, Timothy	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/053411

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LU ET AL: EUR. POLYM. JOURNAL, vol. 32, no. 11, 1996, pages 1285-1288, XP002661188, the whole document -----	14,15
A	DE 199 06 019 A1 (BASF AG [DE]) 17 August 2000 (2000-08-17) claim 1 page 3, line 37 - line 45; claim 1 -----	1-15
A	US 2 846 406 A (HELMUT KLEINER ET AL) 5 August 1958 (1958-08-05) claim 1; example 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/053411

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0372602	A2	13-06-1990	
		AT 136563 T	15-04-1996
		AU 620168 B2	13-02-1992
		AU 4449089 A	17-05-1990
		BR 8905751 A	05-06-1990
		CA 2002578 A1	10-05-1990
		CN 1043148 A	20-06-1990
		DE 68926218 D1	15-05-1996
		DE 68926218 T2	10-10-1996
		DK 558289 A	11-05-1990
		ES 2085860 T3	16-06-1996
		GR 3020275 T3	30-09-1996
		JP 2196829 A	03-08-1990
		JP 3003115 B2	24-01-2000
		MX 174375 B	11-05-1994
		NO 894452 A	11-05-1990

US 2495255	A	24-01-1950	NONE

US 5952428	A	14-09-1999	NONE

US 5300690	A	05-04-1994	NONE

DE 19906019	A1	17-08-2000	
		AU 2906800 A	04-09-2000
		DE 10080359 D2	09-08-2001
		WO 0049060 A1	24-08-2000

US 2846406	A	05-08-1958	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/053411

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G67/02 C08G59/50 C08L63/00 C08L73/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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, 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	EP 0 372 602 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 13. Juni 1990 (1990-06-13) Seite 4, Zeile 55 - Zeile 58 Seite 5, Zeile 20 - Zeile 23 Seite 9, Zeile 29 - Zeile 30 -----	8,11-14
X	US 2 495 255 A (HOEHN HARVEY H) 24. Januar 1950 (1950-01-24) Beispiel XIII -----	8,11,12
X	US 5 952 428 A (YOKOTA MASATOSHI [JP] ET AL) 14. September 1999 (1999-09-14) Ansprüche 1,4; Beispiel 2 Spalte 2, Zeile 16 - Zeile 25 -----	8
X	US 5 300 690 A (SINAI-ZINGDE GURUDAS D [US]) 5. April 1994 (1994-04-05) Anspruch 1; Beispiele 1-20 -----	14,15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"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
"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. Oktober 2011		02/11/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter O'Sullivan, Timothy

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/053411

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LU ET AL: EUR. POLYM. JOURNAL, Bd. 32, Nr. 11, 1996, Seiten 1285-1288, XP002661188, das ganze Dokument -----	14,15
A	DE 199 06 019 A1 (BASF AG [DE]) 17. August 2000 (2000-08-17) Anspruch 1 Seite 3, Zeile 37 - Zeile 45; Anspruch 1 -----	1-15
A	US 2 846 406 A (HELMUT KLEINER ET AL) 5. August 1958 (1958-08-05) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/053411

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0372602	A2	13-06-1990	
		AT 136563 T	15-04-1996
		AU 620168 B2	13-02-1992
		AU 4449089 A	17-05-1990
		BR 8905751 A	05-06-1990
		CA 2002578 A1	10-05-1990
		CN 1043148 A	20-06-1990
		DE 68926218 D1	15-05-1996
		DE 68926218 T2	10-10-1996
		DK 558289 A	11-05-1990
		ES 2085860 T3	16-06-1996
		GR 3020275 T3	30-09-1996
		JP 2196829 A	03-08-1990
		JP 3003115 B2	24-01-2000
		MX 174375 B	11-05-1994
		NO 894452 A	11-05-1990

US 2495255	A	24-01-1950	KEINE

US 5952428	A	14-09-1999	KEINE

US 5300690	A	05-04-1994	KEINE

DE 19906019	A1	17-08-2000	
		AU 2906800 A	04-09-2000
		DE 10080359 D2	09-08-2001
		WO 0049060 A1	24-08-2000

US 2846406	A	05-08-1958	KEINE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 クリストフ・ギュルトラー

ドイツ5 0 6 7 6 ケルン、マウリティウスヴァル2 3 番

(72)発明者 トーマス・エルンスト・ミュラー

ドイツ8 1 8 2 7 ミュンヘン、タンガシュトラークセ9 アー番

(72)発明者 エヴァ・ゲバウアー

ドイツ5 2 0 6 2 アーヘン、ベンデルシュトラークセ2 7 番

(72)発明者 ヘニング・フォクト

ドイツ5 2 0 6 2 アーヘン、フェン5 番

(72)発明者 エフゲン・ベレザンスキー

フランス、エフ - 6 9 0 0 7 リヨン、アップ3 0 1、リュ・イアブレイ1 0 0 番

(72)発明者 ブルクハルト・ケーラー

ドイツ3 4 2 8 9 ツィーレンベルク、カスタニエンヴェーク5 ベー番

(72)発明者 ヴァルター・ライトナー

ドイツ5 2 0 7 4 アーヘン、ブリュッセラー・リング3 7 番

Fターム(参考) 4J005 AB01 BD05