



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01J 27/26, C08G 65/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/15337 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06474 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1999 (03.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 42 383.7 16. September 1998 (16.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, D-47800 Krefeld (DE). HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarckstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RQ, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: BIMETALLIC CYANIDE CATALYSTS FOR PRODUCING POLYETHER POLYOLS (54) Bezeichnung: DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN (57) Abstract The invention relates to novel bimetallic cyanide catalysts for producing polyether polyols by polyaddition of alkylene oxides to starter compounds with active hydrogen atoms. The catalyst contains a) bimetallic cyanide compounds, b) organic complex ligands which are different from c), and c) carboxylic acid esters of polyvalent alcohols. The degree of activity of the inventive catalysts in the production of polyether polyols is increased considerably. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen, b) von c) verschiedene organische Komplexliganden und c) Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole enthält. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen

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

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



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

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

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

20 Überraschend wurde jetzt gefunden, daß DMC-Katalysatoren, die einen Carbon säureester mehrwertiger Alkohole als Komplexligenanden enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität besitzen.

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

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

- c) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole.

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

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

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

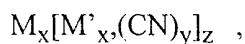
Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid

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

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

20

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



25

worin M wie in Formel (I) und

M' wie in Formel (II) definiert ist, und

x, x', y und z ganzzahlig und so gewählt sind, daß die Elektroneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

30

Vorzugsweise ist

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

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

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

5

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

10

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

15

20

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

25

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

30

b) in Mengen von 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators. Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, an Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole.

5

Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind z.B. Ester von C₂-C₃₀-Carbonsäuren mit aliphatischen oder alicyclischen Alkoholen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propantriol (Glycerin), 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Butantriol, 1,6-Hexan-
10 diol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Kohlenhydraten (Zuckern) oder Zuckeralkohole wie Sorbit oder Sorbitan. Als Zucker geeignet sind Monosaccharide wie Glucose, Galactose, Mannose, Fructose, Arabinose, Xylose oder Ribose, Disaccharide wie Saccharose oder Maltose und Oligo- oder Polysaccha-
15 ride wie Stärke.

Als Carbonsäurekomponente kommen z.B. in Frage C₂-C₃₀-Carbonsäuren wie Aryl-, Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, bevorzugt Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, besonders bevorzugt Alkylcarbonsäuren wie Essigsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure,
20 Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

Bevorzugt eingesetzte Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind Ester von 1,2,3-Propantriol (Glycerin), 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Maltose oder Sorbitan mit C₂-C₁₈-Alkylcarbonsäuren.
25

Besonders bevorzugte Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester von 1,2,3-Propantriol (Glycerin), Pentaerythrit oder Sorbitan mit C₂-C₁₈-Alkylcarbonsäuren.

30

Methoden zur Herstellung von Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole oder Isolierung aus Fetten sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Band 9, 3. Auflage, 1980, S. 795 ff.; "Römpp, Lexikon Chemie", S. 1571, 10. Auflage, 5
5 Stuttgart/New York, 1997; „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Volume A10, 5 th Edition, 1987, S. 173 bis 218.

Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können mit gleichen oder auch voneinander verschiedenen Carbonsäuren verestert sein.
10

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie oder extraktiver Entfernung des Anteils an Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole mit anschließender gravimetrischer Bestimmung.
15

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

20 Bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysatoren enthaltend

- a) Zinkhexacyanocobaltat (III),
- b) tert.-Butanol und
- 25 c) einen Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wäßriger Lösung durch Umsetzung von α) Metallsalzen, insbesondere der Formel (I)
30 mit Metallocyanidsalzen insbesondere der Formel (II) β) von organischen Komplex-

liganden b), die von Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole verschieden sind und
γ) Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole.

Bevorzugt werden dabei zunächst die wäßrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B.
5 Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuß (mindestens 50 Mol-%, be-
zogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexa-
cyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexligenanden b) (z.B. tert.-Buta-
nol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Ver-
bindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser d), überschüssiges Metallsalz e),
10 und den organischen Komplexligenanden b) enthält.

Der organische Komplexligand b) kann dabei in der wäßrigen Lösung des Metall-
salzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Aus-
fällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar
15 zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wäßrigen Lösungen und den
organischen Komplexligenanden b) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete
Suspension wird üblicherweise anschließend mit dem Carbonsäureester mehrwertiger
Alkohole c) behandelt. Der Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole c) wird dabei
bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexligenanden b) ein-
20 gesetzt.

Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch be-
kannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführ-
ungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wäßrigen Lösung
25 des organischen Komplexligenanden b) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und an-
schließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise
können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem er-
findungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

30 Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexligenanden b) in der wäßrigen
Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiter-

hin ist es vorteilhaft, der wäßrigen Waschlösung etwas Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, zuzufügen.

5 Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nicht wäßrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexligenanden und Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 3. Aufl., 1993, S. 25 bis 32 und 57 bis 67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne daß die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflußt werden.
- 5
- 10 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, haben jedoch keinerlei limitierenden Charakter.

Beispiele

Katalysatorpräparation

5 Beispiel A

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

- 10 Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mmol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24 000 U/min). Dann
- 15 wird eine Mischung aus 1 g eines Glycerintricapronats (Firma Aldrich), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1 000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Glycerintricapronats gerührt (10 000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min
- 20 mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Glycerintricapronats gerührt (10 000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,3 g

25

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 12,3 %, Zink = 27,0 %, tert.-Butanol = 7,2 %, Glycerintricapronat = 3,7 %

Beispiel B

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

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde Glycerintricaprylat (Rilanit GTC®, Firma Henkel) anstelle des Glycerintricapronats aus Beispiel A eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,0 g

10

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 12,4 %, Zink = 26,9 %, tert.-Butanol = 8,6 %, Glycerintricaprylat = 8,4 %

Beispiel C

15

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

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde Pentaerythritetracaprylat
(Rilanit PEC 4®, Firma Henkel) anstelle des Glycerintricapronats aus Beispiel A
eingesetzt.

20

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 4,0 g

25 Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 13,8 %, Zink = 28,6 %, tert.-Butanol = 9,9 %, Pentaerythritetracaprylat =
8,6 %

Beispiel D (Vergleich)

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

5

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

15

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 3,08 g

Elementaranalyse:

20

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

Herstellung von Polyetherpolyolen

25

Allgemeine Durchführung

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

30

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

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

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

Beispiel 1

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (15 ppm)

Induktionszeit:	210 min
Propoxylierungszeit:	275 min
Gesamtreaktionszeit:	485 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 29,8
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6
	Viskosität 25°C (mPas): 965

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

Beispiel 2

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (25 ppm)

	Induktionszeit:	180 min
5	Propoxylierungszeit:	115 min
	Gesamtreaktionszeit:	295 min
	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 29,6
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 9
		Viskosität 25°C (mPas): 914

10

Beispiel 3

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (25 ppm)

	Induktionszeit:	130 min
15	Propoxylierungszeit:	145 min
	Gesamtreaktionszeit:	275 min
	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 29,4
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 9
		Viskosität 25°C (mPas): 917

20

Vergleichsbeispiel 4

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

25

Beispiele 1 bis 3 zeigen, daß die neuen, erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer deutlich erhöhten Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, daß auf eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann.

30

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator enthaltend
 - 5 a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,
 - b) einen oder mehrere, von c) verschiedene, organische Komplexliganden, und
 - 10 c) einen oder mehrere Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole.
2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend d) Wasser und/oder e) wasserlösliches Metallsalz.
- 15 3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.
4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der organische Komplexligand tert.-Butanol ist.
- 20 5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Katalysator 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% eines Carbonsäureesters mehrwertiger Alkohole enthält.
- 25 6. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole ein Mono-, Di- oder Triester von Glycerin oder ein Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester von Pentaerythrit oder Sorbitan mit einer Alkylcarbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen ist.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend die Schritte:

- 5
- i) Umsetzung in wäßriger Lösung von
 - α) Metallsalzen mit Metallcyanidsalzen
 - β) organischen Komplexliganden, die von Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole verschieden sind, und
 - γ) Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole,
 - ii) Isolierung, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.
- 10
8. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisenden Starterverbindungen, in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 15
9. Polyetherpolyol, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.
- 10.
10. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/06474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/26 C08G65/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 714 428 A (LE-KHAC BI) 3 February 1998 (1998-02-03) column 5, line 4 -column 5, line 6 ----	1-6,8-10
X	US 5 158 922 A (HINNEY HARRY R ET AL) 27 October 1992 (1992-10-27) cited in the application column 6, line 56; claims ----	1-3,7-10
X	EP 0 700 949 A (ARCO CHEM TECH) 13 March 1996 (1996-03-13) cited in the application page 3, line 7 -page 3, line 11; examples ----	9
A	US 4 477 589 A (VAN DER HULST HARM ET AL) 16 October 1984 (1984-10-16) -----	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in 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

20 December 1999

Date of mailing of the international search report

28/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5714428 A	03-02-1998	AU 4947297 A	11-05-1998
		CA 2259312 A	23-04-1998
		CN 1228039 A	08-09-1999
		WO 9816310 A	23-04-1998
		EP 0932445 A	04-08-1999
		PL 332729 A	11-10-1999
US 5158922 A	27-10-1992	CA 2088346 A	05-08-1993
		DE 69305663 D	05-12-1996
		DE 69305663 T	27-02-1997
		EP 0555053 A	11-08-1993
		JP 6041292 A	15-02-1994
EP 0700949 A	13-03-1996	US 5482908 A	09-01-1996
		AT 177123 T	15-03-1999
		AU 688548 B	12-03-1998
		AU 3048795 A	21-03-1996
		BR 9503975 A	24-09-1996
		CA 2157312 A	09-03-1996
		CN 1133300 A	16-10-1996
		DE 69508009 D	08-04-1999
		DE 69508009 T	12-08-1999
		ES 2127997 T	01-05-1999
		HU 73052 A, B	28-06-1996
		JP 8104741 A	23-04-1996
		RO 111742 A	30-01-1997
		SG 32489 A	13-08-1996
		US 5536883 A	16-07-1996
		ZA 9507474 A	09-04-1996
US 4477589 A	16-10-1984	AU 551979 B	15-05-1986
		BR 8301675 A	13-12-1983
		CA 1226294 A	01-09-1987
		DE 3378690 A	19-01-1989
		EP 0090444 A	05-10-1983
		ES 521139 A	01-06-1984
		JP 1772455 C	14-07-1993
		JP 4063013 B	08-10-1992
		JP 58185433 A	29-10-1983
		ZA 8302289 A	28-12-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06474

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J27/26 C08G65/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08G

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 714 428 A (LE-KHAC BI) 3. Februar 1998 (1998-02-03) Spalte 5, Zeile 4 -Spalte 5, Zeile 6 ---	1-6,8-10
X	US 5 158 922 A (HINNEY HARRY R ET AL) 27. Oktober 1992 (1992-10-27) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 56; Ansprüche ---	1-3,7-10
X	EP 0 700 949 A (ARCO CHEM TECH) 13. März 1996 (1996-03-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 7 -Seite 3, Zeile 11; Beispiele ---	9
A	US 4 477 589 A (VAN DER HULST HARM ET AL) 16. Oktober 1984 (1984-10-16) -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06474

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5714428 A	03-02-1998	AU 4947297 A	11-05-1998
		CA 2259312 A	23-04-1998
		CN 1228039 A	08-09-1999
		WO 9816310 A	23-04-1998
		EP 0932445 A	04-08-1999
		PL 332729 A	11-10-1999
US 5158922 A	27-10-1992	CA 2088346 A	05-08-1993
		DE 69305663 D	05-12-1996
		DE 69305663 T	27-02-1997
		EP 0555053 A	11-08-1993
		JP 6041292 A	15-02-1994
EP 0700949 A	13-03-1996	US 5482908 A	09-01-1996
		AT 177123 T	15-03-1999
		AU 688548 B	12-03-1998
		AU 3048795 A	21-03-1996
		BR 9503975 A	24-09-1996
		CA 2157312 A	09-03-1996
		CN 1133300 A	16-10-1996
		DE 69508009 D	08-04-1999
		DE 69508009 T	12-08-1999
		ES 2127997 T	01-05-1999
		HU 73052 A, B	28-06-1996
		JP 8104741 A	23-04-1996
		RO 111742 A	30-01-1997
		SG 32489 A	13-08-1996
		US 5536883 A	16-07-1996
		ZA 9507474 A	09-04-1996
US 4477589 A	16-10-1984	AU 551979 B	15-05-1986
		BR 8301675 A	13-12-1983
		CA 1226294 A	01-09-1987
		DE 3378690 A	19-01-1989
		EP 0090444 A	05-10-1983
		ES 521139 A	01-06-1984
		JP 1772455 C	14-07-1993
		JP 4063013 B	08-10-1992
		JP 58185433 A	29-10-1983
		ZA 8302289 A	28-12-1983