

(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2016-529240

(P2016-529240A)

(43) 公表日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C O 7 D 273/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D	273/04	4 C O 5 6
C O 7 B 61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00	3 0 0
				4 H O 3 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-528475 (P2016-528475)	(71) 出願人	515280045
(86) (22) 出願日	平成26年7月21日 (2014. 7. 21)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエン
(85) 翻訳文提出日	平成28年3月17日 (2016. 3. 17)		ゲゼルシャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/065578		COVESTRO DEUTSCHLAN
(87) 国際公開番号	W02015/011071		D A G
(87) 国際公開日	平成27年1月29日 (2015. 1. 29)		ドイツ連邦共和国5 1 3 7 3レーパーケー
(31) 優先権主張番号	13177981.1		ゼン、カイザー-ビルヘルム アレー、6
(32) 優先日	平成25年7月25日 (2013. 7. 25)		O
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100114188
			弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミノオキサジアジンジオン基を含有するポリイソシアネートを生産するためのプロセスおよびそれらの使用

(57) 【要約】

本発明は、イミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための方法であって、少なくとも1つのモノメリックジ - および/またはトリ - イソシアネートを、a) 少なくとも1つの触媒、b) 18 ~ 30 において4 . 0未満の比誘電率を有する少なくとも1つの添加剤 ( A )、c) Aとは異なる添加剤がさらに存在してもよい、の存在下で、オリゴマー化する方法に関する。本発明はさらに、イミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための反応系、ならびにモノメリックジ - および/またはトリ - イソシアネートの触媒的変性によってイミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための、18 ~ 30 において4 . 0未満の比誘電率を有する添加剤 ( A ) の使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための方法であって、少なくとも1つのモノメリックジ - および / またはトリ - イソシアネートを

a) 少なくとも1つの触媒、

b) 18 ~ 30 において4.0未満の比誘電率を有する少なくとも1つの添加剤 (A)、

c) Aとは異なる添加剤がさらに存在してもよい  
の存在下でオリゴマー化する方法。

## 【請求項 2】

前記添加剤 (A) を、前記触媒と接触させる前に、前記モノメリックジ - および / またはトリ - イソシアネートに加えることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記添加剤 (A) として、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族、シクロ脂肪族および / または芳香脂肪族  $C_4 - C_{30}$  アルカン、特に  $C_5 - C_{30}$  アルカン、またはそれらの混合物を使用することを特徴とし、添加剤 (A) は、好ましくは、直鎖状、分岐鎖状または環状のブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンエイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリコ

ンタン (Tricontan)、およびその混合物を含む群より選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記モノメリックジ - および / またはトリ - イソシアネートの質量に基づいて 1 ~ 50 wt. %、好ましくは 2 ~ 30 wt. %、特に好ましくは 2 ~ 20 wt. % の添加剤 (A) を使用することを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記添加剤 (A) が 18 ~ 30 において 3.5 以下、好ましくは 3.0 以下、特に好ましくは 2.8 以下、さらには 2.5 以下の比誘電率を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記モノメリックジ - および / またはトリ - イソシアネートとして、脂肪族ジイソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、2 - メチルペンタン 1, 5 - ジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサレンジイソシアネートおよび / または 4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタレンジイソシアネート、好ましくは HDI を使用することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記触媒としてテトラ有機アンモニウム塩および / またはテトラ有機ホスホニウム塩を使用することを特徴とし、前記テトラ有機アンモニウム塩および / またはテトラ有機ホスホニウム塩の陰イオンが、特に、基:  $R^f C R_1 R_2 C O O^-$  [式中、 $R^f$  は直鎖状または分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を表し、 $R_1$  および  $R_2$  は、互いに独立して、H、直鎖状もしくは分岐鎖状の有機基、フルオリド ( $F^-$ )、ジ - および / またはポリ - (ヒドロゲン) フルオリド ( $[F^- \times HF]_m$ ) を表し、 $m$  は 0.001 ~ 20、好ましくは 0.1 ~ 20、特に好ましくは 0.5 ~ 20、最も好ましくは 0.5 ~ 5 の数値を有する] から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記ジ - および / またはポリ - (ヒドロゲン) フルオリド ( $[F^- \times HF]_m$ ) が、4 級アンモニウムフルオリド、アンモニウムジフルオリド、アンモニウムトリフルオリド、高級アンモニウムポリフルオリド、ホスホニウムフルオリド、ホスホニウムジフルオリ

10

20

30

40

50

ド、ホスホニウムトリフルオリドおよび/または高級ホスホニウムポリフルオリド、好ましくは4級アンモニウムフルオリドまたはヒドロキシドおよびホスホニウムフルオリドまたはヒドロキシドを、アルコールまたは水に前もって溶解しておいてもよい対応する量のフッ化水素と混合することによって調製することができるものであることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記触媒/触媒混合物を、それぞれモノメリックジ - および/またはトリ - イソシアネートの量に基づいて1 mol - ppm ~ 1 mol - %、好ましくは5 mol - ppm ~ 0.1 mol - %の量で使用することを特徴とする、請求項1 ~ 8のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項10】

0 ~ +250、好ましくは20 ~ 180、特に好ましくは40 ~ 150の温度範囲内において実行することを特徴とする、請求項1 ~ 9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

使用した前記モノメリックジ - および/またはトリ - イソシアネートの5 ~ 80 wt. %、好ましくは10 ~ 60 wt. %が転化された時にオリゴマー化を停止させることを特徴とする、請求項1 ~ 10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

特に、酸または酸誘導体、例えば塩化ベンゾイル、リンまたは硫黄を含有する酸の酸エステル、酸そのものの添加、触媒の吸着結合とそれに続く過による分離、またはそれらの組み合わせによる前記触媒の失活によって、オリゴマー化を停止させることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

20

【請求項13】

未転化のモノマーを反応混合物から分離することを特徴とする、請求項11または12に記載の方法。

【請求項14】

少なくとも1つのモノメリックジ - および/またはトリ - イソシアネート、ならびに  
 a) 少なくとも1つの触媒、  
 b) 18 ~ 30において4.0未満の比誘電率を有する少なくとも1つの添加剤(A)、  
 c) Aとは異なる添加剤がさらに存在してもよい  
 を含む、イミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための反応系。

30

【請求項15】

モノメリックジ - および/またはトリ - イソシアネートの触媒的変性によってイミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための添加剤(A)としての、18 ~ 30において4.0未満の比誘電率を有する化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための方法であって、少なくとも1つのモノメリックジ - および/またはトリ - イソシアネートを、

40

a) 少なくとも1つの触媒、  
 b) 18 ~ 30において4.0未満の比誘電率を有する少なくとも1つの添加剤(A)、  
 c) Aとは異なる添加剤がさらに存在してもよい  
 の存在下で、オリゴマー化する方法に関する。本発明はさらに、イミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための反応系、ならびにモノメリックジ - および/またはトリ - イソシアネートの触媒的変性によってイミノオキサジアジンジオン基

50

を含むポリイソシアネートを生産するための、18 ~ 30 において4.0未満の比誘電率を有する添加剤(A)の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

本明細書において変性と総称するイソシアネートのオリゴマー化またはポリマー化は、古くから知られている。変性ポリイソシアネートが遊離のNCO基(ブロック剤で一時的に不活性化されていてもよい)を含む場合、それらは、数多くのポリウレタンプラスチック材料およびコーティング組成物を生産するための非常に高品質な出発材料になる。

【0003】

イソシアネートを変性するための工業プロセスは数多く確立されており、これらのプロセスでは、ほとんどの場合ジイソシアネートである被変性イソシアネートを、一般に触媒の添加によって転化し、次に被変性イソシアネートの転化率が所望の値に到達したら、適切な手段によって触媒を不活性にし(失活させまたは分離除去し)、結果として生じたポリイソシアネートを一般に未転化のモノマーから分離する。先行技術のこれらのプロセスの概要については、H. J. Laasra, J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185以降を参照されたい。

10

【0004】

古くから知られていたイソシアヌレート構造(対称イソシアネートトリマー、簡略化のために従来は多くの場合、単に「トリマー」と呼ばれていた)に加えて、生成物におけるイミノオキサジアジンジオン基(非対称イソシアネートトリマー)の含有量が高い生成物を与える特別な形態のイソシアネート変性は、とりわけ欧州特許出願公開第962455号明細書、同第962454号明細書、同第896009号明細書、同第798299号明細書、同第447074号明細書、同第379914号明細書、同第339396号明細書、同第315692号明細書、同第295926号明細書および同第235388号明細書に記載されている。とりわけ(ヒドロゲンポリ)フルオリドは、それらのための好適な触媒であることが見出されている。

20

【0005】

先行技術の公知のプロセスの欠点は、生成物中のイミノオキサジアジンジオン含有量が対称トリマー(イソシアヌレート)と非対称トリマー(イミノオキサジアジンジオン)の和に基づいて約50%しかないこと、およびモノマー転化率が高くなると含有量がさらに減少することである。

30

【0006】

生成物中のイミノオキサジアジンジオン含有量は、触媒中の「HF含有量」を増加させることによって、すなわち、単純なフルオリド(これは一般に長期安定性を欠き、外からHFを添加しなくても、ジフルオリド型へと徐々に変化する)から、ジフルオリド、トリフルオリドなどへと変えることによって、望ましい方向に影響を及ぼすことができるが、この手法には、利点をしのぐほどではないものの、欠点(複雑な手順で中和しなければならないプロセス排ガス中のHF含有量が高くなる、触媒溶液の腐食性が高まるなど)がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】欧州特許出願公開第962455号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第962454号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第896009号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第798299号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第447074号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第379914号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第339396号明細書

【特許文献8】欧州特許出願公開第315692号明細書

50

【特許文献 9】欧州特許出願公開第 2 9 5 9 2 6 号明細書

【特許文献 10】欧州特許出願公開第 2 3 5 3 8 8 号明細書

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】H. J. Laasr, J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185 以降

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明の基礎にある目的は、高いイミノオキサジアジンジオン基含有量を有するポリイソシアネートを生産するための方法であって、上述の欠点を伴わない方法、すなわち、触媒中の「HF 含有量」を増加させなくても、生成物が、先行技術の公知のプロセスによって入手できる生成物よりも高いイミノオキサジアジンジオン構造の含有量を呈する方法を提供することであった。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

この目的は、イミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための方法であって、少なくとも 1 つのモノメリックジ - および / またはトリ - イソシアネートを

a) 少なくとも 1 つの触媒、

20

b) 18 ~ 30 において 4.0 未満の比誘電率を有する少なくとも 1 つの添加剤 (A)、

c) A とは異なる添加剤がさらに存在してもよい

の存在下で、オリゴマー化する方法によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

18 ~ 30 における比誘電率は、本発明における意味としては、一方では当該物質を、また他方では真空を誘電体とする、50 Hz の測定周波数におけるコンデンサーの静電容量の比によって決定される。これは、広く一般に知られている以下の関係によって表すことができる：

30

【数 1】

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

【0012】

[式中、 $\varepsilon_r$  は比誘電率であり、 $\varepsilon$  は当該物質の誘電率測定値であり、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率である]。18 ~ 30 という上述の温度範囲は、当該物質が、この範囲内にあるいずれかの所望の温度において、表示の比誘電率を有することを意味する。例えば、ある添加剤が 30 では 3.0 の比誘電率を有するが、例えば 20 では 4.0 より高い比誘電率を有する場合であっても、その添加剤は 18 ~ 30 において 4.0 未満の比誘電率という本発明の規定に適合する。同じことは、類推により、以下に規定する比誘電率の好ましい範囲にも当てはまる。

40

【0013】

次の表は、それぞれ 50 Hz において測定された、さまざまな物質の比誘電率の典型的な値の一覧である。

【表 1】

溶媒	下記の温度における 比誘電率	
		°C
n-ヘキサン	1,9	25
n-ヘプタン	2,0	25
シクロヘキサン	2,0	20
イソエイコサン	2,1	25
1,4-ジオキサン	2,2	25
四塩化炭素	2,2	20
ベンゼン	2,3	25
テトラクロロエテン	2,3	25
トルエン	2,4	25
トリエチルアミン	2,4	25
二硫化炭素	2,6	20
トリクロロエテン	3,4	16
アニソール	4,3	25
ジブチルエーテル	4,3	20
ジエチルエーテル	4,3	20
クロロホルム	4,8	20
プロモベンゼン	5,4	25
クロロベンゼン	5,6	25
ピペリジン	5,8	20
酢酸エチル	6,0	25
氷酢酸	6,2	20
アニリン	6,9	20
エチレングリコールジメチルエーテル	7,2	25
トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)	7,5	25

10

20

1,1,1-トリクロロエタン	7,5	20
テトラヒドロフラン	7,6	25
ジエチレングリコール	7,7	25
塩化メチレン	8,9	25
キノリン	9,0	25
二塩化エチレン	10,4	25
ピリジン	12,4	21
2-メチル-2-プロパノール(tert-ブタノール)	12,5	25
3-メチル-1-ブタノール(イソアミルアルコール)	14,7	25
1-ブタノール	17,5	25
メチルエチルケトン(ブタノン)	18,5	20
2-プロパノール(イソプロピルアルコール)	19,9	25
プロパノール	20,3	25
無水酢酸	20,7	19
アセトン	20,7	25
トリエチレングリコール	23,7	20
エタノール	24,6	25
ベンゾニトリル	25,2	25
アジポニトリル	30,0	18
N-メチル-2-ピロリドン(NMP)	32,2	25
メタノール	32,7	25
ニトロベンゼン	34,8	25
ニトロメタン	35,9	30
ガンマ-バレロラクトン	36,9	20
ジメチルホルムアミド	37,0	25
アセトニトリル	37,5	20
エチレングリコール	37,7	25
ジメチルアセトアミド	37,8	25
γ-ブチロラクトン	39,1	25
スルホラン	43,3	30
ジメチルスルホキシド	46,7	25
炭酸プロピレン(4-メチル-1,3-ジオキソール-2-オン)	65,1	25
水	78,4	25
ホルムアミド	111,0	20
N-メチルホルムアミド	182,4	25

10

20

30

40

50

## 【0014】

本発明の方法では、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族、シクロ脂肪族および/または芳香脂肪族 C<sub>4</sub> - C<sub>30</sub> アルカン、特に C<sub>5</sub> - C<sub>30</sub> アルカン、またはそれらの混合物を、添加剤(A)として使用することができる。したがって添加剤(A)は、特に、直鎖状、分岐鎖状または環状のブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンエイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリコンタン(Tricontan)、およびそれらの混合物を含む群から選択される。

## 【0015】

イミノオキサジアジンジオン形成にとって好ましい先行技術の触媒が、上述の添加剤の存在下で、生成物中のイミノオキサジアジンジオン含有量の著しい増加を、特にモノマー転化率を増加させた時に達成することは、最初に言及したどの先行技術文献からも推論することはできない。

## 【0016】

本発明の方法の有利な一形態では、添加剤(A)が 18 ~ 30 において 3 . 5 以下

、好ましくは3.0以下、特に好ましくは2.8以下、またはさらに2.5以下の比誘電率を有する。

【0017】

使用すべき添加剤の量は、本発明の方法では幅広い範囲内で変動しうる。これは、好ましくは、変性させようとするモノメリックジ-および/またはトリ-イソシアネートの質量に基づいて1~50wt.%、特に好ましくは2~30wt.%、最も好ましくは2~20wt.%である。一つにはポリイソシアネート樹脂の空時収量を高くするために、また触媒必要量を低く保つために、可能な限り少ない添加剤量が、当然、技術上は有利である。しかし、20%イソエイコサンを添加した場合でさえ、要求される触媒の追加量は、依然として技術上十分に許容されうる範囲内にあり、一方、結果として生じるポリイソシアネート樹脂中のイミノオキサジアジンジオン含有量は著しく増加し、そして特に、たとえモノマー転化率が高くなっても、添加剤なしの場合ほど大きく下がることはない。

10

【0018】

したがって、イミノオキサジアジンジオン基の含有量が高いポリイソシアネートを生産するための改良された方法が、本発明の変性方法によって簡単に利用できるようになった。

【0019】

本発明の方法の一実施形態では、添加剤(A)を(1または複数の)被変性モノマーと混合する。本発明の方法のさらにもう一つの形態では、添加剤(A)を、触媒と接触させる前に、モノメリックジ-および/またはトリ-イソシアネートに加える。

20

【0020】

原則として、公知のイソシアネートはどれでも、本発明の方法の範囲内で使用することができる。脂肪族、シクロ脂肪族、芳香脂肪族および/または芳香族に結合したイソシアネート基を有するジ-および/またはトリ-イソシアネートを、個別に、または互いに任意に混合して、使用することは好ましい。上述の(ポリ)イソシアネートを生成させる方法、すなわちホスゲンを使用するか使用しないかは、重要ではない。特に以下のものを挙げることができる：ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2-メチルペンタン1,5-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジイソシアネート、4-イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート、3(4)-イソシアナトメチル-1-メチルシクロヘキシルイソシアネート(IMCI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1,3-および1,4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン(XDI)、1,3-および1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H6XDI)、2,4-および2,6-トルイレンジイソシアネート(TDI)、ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン(4,4'-MDI)、4-イソシアナトフェニル-2-イソシアナトフェニルメタン(2,4'-MDI)、ならびにホルムアルデヒド-アニリン重縮合と、それに続いて、結果として生じた(ポリ)アミンを対応する(ポリ)イソシアネートに転化することによって得ることができる多核生成物(ポリメリックMDI)。脂肪族ジ-および/またはトリ-イソシアネートを使用することは好ましく、脂肪族ジイソシアネートは特に好ましい。ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2-メチルペンタン1,5-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジイソシアネートおよび/または4-イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネートの使用は、最も好ましく、HDIはさらに好ましい。

30

40

【0021】

適切な触媒は、原則として、この目的のために以前に記載されている先行技術の任意の化合物そのものまたはそれが溶解状態にあるものである。イソシアネート媒質における良好な溶解度を保証する陽イオンとの塩様構造を有する物質、特にテトラ有機アンモニウム塩およびテトラ有機ホスホニウム塩は、特に適切であり、陰イオンは、基： $R_f C R_1 R_2 C O O H$  [式中、 $R_f$ は直鎖状または分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を表し、 $R_1$ および $R_2$ は、互いに独立して、Hまたは直鎖状もしくは分岐鎖状の有機基、フルオリド

50

( $F^-$ )、ジ-および/またはポリ-(ヒドロゲン)フルオリド( $[F^- \times HF]_m$ )を表し、 $m$ は0.001~20、好ましくは0.1~20、特に好ましくは0.5~20、最も好ましくは0.5~5の数値を有する]から選択される。

【0022】

ジ-および/またはポリ-(ヒドロゲン)フルオリド( $[F^- \times HF]_m$ )は、特に、4級アンモニウムフルオリド、アンモニウムジフルオリド、アンモニウムトリフルオリド、高級アンモニウムポリフルオリド、ホスホニウムフルオリド、ホスホニウムジフルオリド、ホスホニウムトリフルオリドおよび/または高級ホスホニウムポリフルオリド、好ましくは4級アンモニウムフルオリドまたはヒドロキシドおよびホスホニウムフルオリドまたはヒドロキシドを、アルコールまたは水に前もって溶解しておいてもよい対応する量のフッ化水素と混合することによって調製することができるものでありうる。

10

【0023】

(1または複数の)触媒用の適切な溶媒は、触媒と反応せず触媒を十分に溶解することができる化合物であれば何でもよい。例えば上述のテトラ有機アンモニウム塩およびテトラ有機ホスホニウム塩の場合、それら適切な溶媒は脂肪族または芳香族炭化水素、アルコール、エステルおよびエーテルである。アルコールを使用することは好ましい。

【0024】

本発明の方法において必要な触媒の量は、先行技術のバルク変性に見られるものと著しくは異なる。触媒は、例えば、モノマーの量に基づいて、1 mol - ppm ~ 1 mol - %、好ましくは5 mol - ppm ~ 0.1 mol - %の量で使用することができる。

20

【0025】

本発明の方法は、例えば0 ~ +250、好ましくは20 ~ 180、特に好ましくは40 ~ 150の温度範囲内で実行することができる。

【0026】

本発明の方法のさらにもう一つの形態では、使用したモノメリックジ-および/またはトリ-イソシアネートの5~80 wt. %、好ましくは10~60 wt. %が転化された時に、オリゴマー化を停止させることができる。オリゴマー化は、例えば触媒を失活させることによって停止させることができる。先行技術の数多くの既述の方法、例えば化学量論量(未満または過剰)の酸または酸誘導体(例えば塩化ベンゾイル、リンまたは硫黄を含有する酸の酸エステル、酸そのものなど、ただしHFを除く)の添加、触媒の吸着結合とそれに続く過による分離、またはそれらの組み合わせなどは、基本的に、触媒を失活させるのに適切である。

30

【0027】

触媒の失活後に、未転化のモノマーと、付随して使用したあらゆる溶媒とを、例えば蒸留(薄膜蒸留という特殊な形態であってもよい)、抽出または結晶化/る過などといった任意の公知の分離技法によって、分離除去することができる。これらの技法のうちの2つ以上の組み合わせも使用することができる。

【0028】

例えばNC O - ブロック生成物へとさらに加工する場合などに重要であるように、本発明によって生産されるポリイソシアネートが遊離の未転化モノマーを含むべき場合は、触媒失活後のモノマーの分離を省略することができる。

40

【0029】

未転化のモノマーは、好ましくは、特に蒸留によって、分離除去される。本発明の生成物は、好ましくは、分離後に<0.5 wt. %、好ましくは<0.25 wt. %、特に好ましくは<0.1 wt. %の残存モノマー含有量を有する。

【0030】

添加剤を使用しない、例えば4級ホスホニウム塩による触媒反応(バルク変性、比較例1参照)と比較して、本発明の方法では、モノマー転化率が高い場合には特に、その他の点では同一の反応条件下で、生成物中のイミノオキサジアジンジオン含有量の著しい増加が観察される。

50

## 【0031】

本発明の方法のさらにもう一つの好ましい連続実施形態では、オリゴマー化を管形反応器で実行することができる。そうすることで本発明の触媒は、高濃度溶液として使用した場合でさえ、または純粋な活性物質の形態で使用した場合でさえ、生成物中でゲル粒子を自発的に形成する傾向が、先行技術の公知の触媒と比較して著しく低くなるので、これは有利である。

## 【0032】

本発明はさらに、少なくとも1つのモノメリックジ - および / またはトリ - イソシアネート、ならびに

a) 少なくとも1つの触媒、

b) 18 ~ 30 において4.0未満、特に3.5以下、好ましくは3.0以下、特に好ましくは2.8以下、さらには2.5以下の比誘電率を有する少なくとも1つの添加剤(A)、

c) (A)とは異なる添加剤がさらに存在してもよい

を含む、イミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための反応系に関する。

## 【0033】

本発明はさらに、モノメリックジ - および / またはトリ - イソシアネートの触媒的変性によってイミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートを生産するための添加剤(A)としての、18 ~ 30 において4.0未満、特に3.5以下、好ましくは3.0以下、特に好ましくは2.8以下、さらには2.5以下の比誘電率を有する化合物の使用を提供する。

## 【0034】

それゆえに、本発明の方法によって得ることができる生成物または生成物混合物は、発泡体であってもよい(1または複数の)プラスチック材料ならびに塗料、コーティング組成物、接着剤およびアグリゲート(Zuschlagsstoff)を生産するために幅広く使用することができる出発材料である。これらは、他の点では同等に高いかまたは改良された特性プロファイルを有する(主として)イソシアヌレートポリイソシアネートに基づく製品と比較して低下した溶液粘度および溶融粘度を有することから、水分散性であってもよい一成分および二成分ポリウレタン塗料を生産するのに特に適しており、それはNCO-ブロック型であってもよい。したがって、本発明のHDI系生成物は、塗料溶媒に高度に希釈した場合でさえ、凝集または濁りの発生に対して、対応するイソシアヌレート系生成物より安定である。

## 【0035】

これらは、純粋な形態で、または先行技術の他のイソシアネート誘導体、例えばウレジオン、ピウレット、アロファネート、イソシアヌレートおよび / またはウレタン基を含むポリイソシアネート(その遊離NCO基はブロック剤で不活性化されていてよい)などと一緒に、使用することができる。

## 【0036】

## [実施例]

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

## 【0037】

量は、別段の表示がある場合を除き、全て質量で表す。

## 【0038】

実施例および比較例に記載する樹脂のNCO含有量は、DIN 53185による滴定で決定した。

## 【0039】

全ての試料のリン含有量をX線蛍光解析(XRF)によって決定した。

## 【0040】

mol-%データはNMR分光法によって決定し、別段の表示がある場合を除き、常に

10

20

30

40

50

NCO二次生成物の和に関する。測定はBrucker製のDPX400またはDRX700計器を使って、乾燥C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>中の約5% (<sup>1</sup>H-NMR)または約50% (<sup>13</sup>C-NMR)試料で、400もしくは700MHz (<sup>1</sup>H-NMR)または100もしくは176MHz (<sup>13</sup>C-NMR)の周波数において実行した。ppmスケールのための基準として、溶媒中に少量のテトラメチルシランを使用し、その<sup>1</sup>H-NMR化学シフトを0ppmとした。あるいは、溶媒が含有するC<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Hのシグナルを基準として使用した：<sup>1</sup>H-NMR化学シフト7.15ppmおよび<sup>13</sup>C-NMR化学シフト128.02ppm。問題の化合物の化学シフトに関するデータは文献から採用した(D. Wendisch, H. ReiffおよびD. Dieterich, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141, 1986, 173-183とそこに引用されている文献、ならびに欧州特許出願公開第896009号明細書参照)。

10

## 【0041】

残存モノマー含有量はガスクロマトグラフィーによって決定した。

## 【0042】

別段の表示がある場合を除き、反応は全て、窒素雰囲気下で実行した。

## 【0043】

使用したジイソシアネートはBayer Material Science AG (D-51368レーパークーゼン)の製品であり、他の市販の化学薬品は、Aldrich (D-82018タウフキルヒェン)から入手した。ヒドロゲンポリフルオリド触媒の調製は文献公知であり、とりわけ欧州特許出願公開第962454号明細書に記載されている。使用したイソエイコサンは、異なるC<sub>20</sub>アルカンの異性体混合物であり、Ineos (D-50769ケルン)から入手した。

20

## 【0044】

## [実施例1]

## 比較例

攪拌機、不活性ガス系(窒素/真空)に接続した還流冷却器、および温度計を装備し、外部回路によって60に調節した二重壁フラットグランドフランジ容器に、1000gのHDIを投入し、減圧(0.1mbar)下で1時間攪拌することによって溶存ガスを取り除いた。窒素を通気した後、Na発光スペクトルのD線の光波長における屈折率を20で測定し(以下、 $n_D^{20}$ )、次に表1に示す触媒量(使用したHDIの質量に基づく、70%イソプロパノール溶液の形態)を計量し、内部温度が65を超えないように、少しずつ投入した。約1molのNCO基が転化された時に、触媒と等価な量のp-トルエンスルホン酸(40%イソプロパノール溶液の形態)を添加することによって触媒を失活させ、次にその混合物を反応温度でさらに30分間攪拌してから、後処理した。

30

## 【0045】

$n_D^{20}$ が1.4610である粗溶液の後処理は、プレエバポレーター(PE)を設けたショートパスエバポレーター(SPE)タイプの薄膜エバポレーターにおける真空蒸留によって実行し(蒸留条件:圧力:0.08±0.04mbar、PE温度:120、SPE温度:140)、未転化のモノマーは留出液として分離除去され、低モノマーポリイソシアネート樹脂は塔底物として分離除去された(1回目:実施例1-A)。ポリイソシアネート樹脂を分離除去し、留出液を第1容器と同じ構造の第2のフラットグランドフランジ攪拌器具に収集して、新たに脱気したHDIで出発量(1000g)にした。手順は、回を追うごとにイソシアネート転化率(原材料の屈折率で示される)を段階的に上昇させた点以外は、初めに説明したとおりとした。この手順を数回繰り返した。結果を表1に示す。

40

【表 2】

表1

実施例 1-	Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup> [HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> 溶液 <sup>(a)</sup> [mg]	n <sub>D</sub> <sup>20 (b)</sup>	Δ - n <sub>D</sub> <sup>20 (c)</sup>	樹脂量 [g]	樹脂 -NCO- 含有量 [%]	イミノオキサ ジアジンジオン <sup>(d)</sup>	イソシア ヌレート <sup>(d)</sup>	ウレトジオン <sup>(d)</sup>
A	507	1,4610	0,0087	195	23,6	44,3%	50,5%	5,0%
B	340	1,4604	0,0081	198	23,5	49,4%	47,1%	3,3%
C	402	1,4647	0,0124	251	23,7	43,0%	51,0%	5,7%
D	379	1,4650	0,0127	261	23,1	44,6%	51,4%	3,8%
E	402	1,4665	0,0142	290	22,9	42,9%	51,8%	5,0%
F	424	1,4668	0,0145	296	23,1	43,0%	52,6%	4,0%
G	469	1,4678	0,0155	310	23,0	40,0%	53,2%	4,8%
H	491	1,4680	0,0157	317	22,9	42,5%	50,1%	4,7%
I	580	1,4740	0,0217	434	22,3	39,5%	55,3%	4,7%
J	670	1,4745	0,0222	443	21,4	38,9%	55,6%	4,1%
K	804	1,4805	0,0282	535	21,0	37,9%	57,9%	4,1%
L	1216	1,4852	0,0329	608	20,5	36,2%	57,6%	3,9%
M	1183	1,4920	0,0397	696	19,2	31,5%	63,8%	2,8%

<sup>(a)</sup> iPrOH 中 70% ; <sup>(b)</sup> 蒸留に先立つ停止剤の作用後の反応混合物の屈折率、

<sup>(c)</sup> 最初の触媒添加前の出発値と比較した屈折率の増加、

<sup>(d)</sup> 変性反応において形成されたNCO二次生成物の和に基づくNMRによるmol-%、100%との差:ウレタン/アロファネート

10

20

## 【 0 0 4 6 】

## [ 実施例 2 ]

## 本発明の実施例

添加剤：イソエイコサン（25 / 50 Hzにおける比誘電率：2 . 1）

手順は、20%イソエイコサンを脱気HDIに加えた点以外は、実施例1で述べたとおりとした。イソエイコサンはHDIと同等の揮発性を有するので、後処理は実施例1で述べたように実行した。

【表 3】

表2

実施例 2	Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup> [HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> 溶液 <sup>(a)</sup> [mg]	Δ n <sub>D</sub> <sup>(b)</sup>	樹脂量 [g]	樹脂 NCO [%]	イミノオキサ ジアジンジオン <sup>(c)</sup>	イソシアヌレート <sup>(e)</sup>	ウレトジオン <sup>(e)</sup>
A	720	0,0080	209	23,4	54,6%	41,7%	3,2%
B	670	0,0078	220	23,2	56,6%	38,9%	3,6%
C	692	0,0077	228	23,3	53,7%	39,6%	3,1%
D	692	0,0162	377	22,0	53,6%	43,2%	3,1%
E	714	0,0173	391	21,7	51,3%	44,0%	3,6%
F	714	0,0218	513	21,3	50,5%	46,3%	3,1%
G	893	0,0217	498	21,0	49,2%	47,3%	3,1%
H	982	0,0258	621	20,3	47,7%	49,5%	2,6%
I	1004	0,0264	611	20,2	45,4%	51,0%	2,9%
J	1071	0,0296	657	19,5	45,5%	52,3%	2,0%
K	1071	0,0286	658	20,0	45,1%	51,9%	2,4%
L	1116	0,0290	696	18,9	42,6%	54,3%	2,1%
M	1205	0,0299	694	18,4	42,9%	54,0%	2,2%
N	1272	0,0325	732	17,9	40,1%	54,5%	2,2%
O	1272	0,0386	902	15,9	31,5%	60,4%	1,3%

<sup>(a)</sup> iPrOH 中 70%; <sup>(b)</sup> 最初の触媒添加前の出発値と比較した屈折率の増加。一定の転化率を超えると反応混合物は20℃では不均一になり、n<sub>D</sub><sup>20</sup> の決定は不可能であったか、または

判断を誤らせる結果を与えたので、ここでは、測定を60℃で実行した。

<sup>(c)</sup> 変性反応において形成されたNCO二次生成物の和に基づくNMRによるmol-%、100%との差：  
ウレタン/アロファネート

【 0 0 4 7 】

[ 実施例 3 ]

本発明の実施例

添加剤：n - ヘキサン（25 / 50 Hz における比誘電率：1 . 9）

手順は、20% n - ヘキサンを脱気 HDI に加えた点、および各反応後かつ真空蒸留の前に 120（PE）および 140（SPE）に加熱した蒸留器具に通すことによって n - ヘキサンを常圧で分離除去し、次のバッチに計量して投入した点以外は、実施例 1 で述べたとおりとした。次にリサイクルであるモノマーとポリイソシアネート樹脂とを実施例 1 で述べた真空蒸留によって分離した。

10

20

30

## 【表 4】

表3

実施例 3	Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup> [HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> - 溶液 <sup>(a)</sup> [mg]	$\Delta \cdot n_D^{(b)}$	樹脂量 [g]	樹脂 NCO [%]	イミノオキサジ アジンジオン <sup>(c)</sup>	イソシアヌレート <sup>(c)</sup>	ウレトジオン <sup>(c)</sup>
A	660	0,0075	205	23,7	57,2%	39,5%	3,2%
B	650	0,0072	198	23,4	58,4%	38,5%	2,8%
C	682	0,0158	390	21,8	50,8%	43,8%	4,2%
D	698	0,0210	502	20,8	49,3%	47,5%	2,9%
E	915	0,0260	600	19,8	46,5%	48,9%	3,0%
F	950	0,0285	668	19,8	44,2%	52,3%	2,9%
G	1180	0,0315	730	18,1	39,5%	54,9%	2,4%
H	1302	0,0392	915	15,4	33,3%	62,3%	1,8%

<sup>(a)</sup> iPrOH 中70% ; <sup>(b)</sup> 最初の触媒添加前の出発値と比較した屈折率の増加。一定の転化率を超えると反応混合物は20℃では不均一になり、 $n_D^{20}$  の決定は不可能であったか、

または判断を誤らせる結果を与えたので、ここでは、測定を60℃で実行した。

<sup>(d)</sup> 変性反応において形成されたNCO二次生成物の和に基づくNMRによるmol-%、100%との差：  
ウレタン/アロファネート

10

## 【 0 0 4 8 】

表 2 および 3 に示すデータを表 1 のものと比較すると、モノマー転化率が同等であれば、非極性添加剤イソエイコサンを使用することで、または非極性添加剤 n - ヘキサンを使用することでも、ポリイソシアネート樹脂中のイミノオキサジアジンジオン含有量の著しい増加が達成されることは明白である。

20

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/065578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/02 C08G18/16 C08G18/78 C08G18/79 C07D273/04 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 C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A	DE 10 2005 002867 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27 July 2006 (2006-07-27) paragraphs [0008] - [0011], [0030] - [0038], [0069] paragraphs [0070] - [0073], [0081] - [0084]; examples 10,18,41,48; tables 3,4,7,8 ----- EP 0 962 455 A1 (BAYER AG [DE]) 8 December 1999 (1999-12-08) cited in the application paragraphs [0009] - [0011] examples 1,3 ----- ----- -/--	1-6,9-15 7,8 1-15
<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 "E" earlier application or patent 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 3 September 2014		Date of mailing of the international search report 11/09/2014
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 Neugebauer, Ute

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2006)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2014/065578

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2004 048871 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 13 April 2006 (2006-04-13) paragraphs [0005] - [0014] paragraphs [0045] - [0047]; example 1 -----	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/065578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005002867 A1	27-07-2006	CA 2533080 A1	21-07-2006
		CN 1817935 A	16-08-2006
		DE 102005002867 A1	27-07-2006
		EP 1683818 A2	26-07-2006
		JP 2006199965 A	03-08-2006
		KR 20060085194 A	26-07-2006
		US 2006173152 A1	03-08-2006
-----			
EP 0962455 A1	08-12-1999	AT 225777 T	15-10-2002
		BR 9901691 A	21-03-2000
		BR 9902634 A	21-03-2000
		CA 2272755 A1	02-12-1999
		CA 2272761 A1	02-12-1999
		CN 1243124 A	02-02-2000
		DK 0962454 T3	28-10-2002
		EP 0962454 A1	08-12-1999
		EP 0962455 A1	08-12-1999
		ES 2185265 T3	16-04-2003
		ES 2187097 T3	16-05-2003
		HK 1025331 A1	24-12-2004
		JP 4519217 B2	04-08-2010
		JP 4538112 B2	08-09-2010
		JP 2000034284 A	02-02-2000
		JP 2000086640 A	28-03-2000
		KR 20000005770 A	25-01-2000
		PT 962454 E	31-12-2002
US 6090939 A	18-07-2000		
US 6107484 A	22-08-2000		
-----			
DE 102004048871 A1	13-04-2006	CN 1757639 A	12-04-2006
		DE 102004048871 A1	13-04-2006
		EP 1645577 A1	12-04-2006
		ES 2311914 T3	16-02-2009
		JP 5054300 B2	24-10-2012
		JP 2006104475 A	20-04-2006
		US 2006079694 A1	13-04-2006
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/065578

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV. C08G18/02	C08G18/16	C08G18/78 C08G18/79 C07D273/04
ADD. C07D		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G C07D		
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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 002867 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27. Juli 2006 (2006-07-27)	1-6,9-15
A	Absätze [0008] - [0011], [0030] - [0038], [0069] Absätze [0070] - [0073], [0081] - [0084]; Beispiele 10,18,41,48; Tabellen 3,4,7,8	7,8
A	EP 0 962 455 A1 (BAYER AG [DE]) 8. Dezember 1999 (1999-12-08) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0009] - [0011] Beispiele 1,3	1-15
A	DE 10 2004 048871 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 13. April 2006 (2006-04-13) Absätze [0005] - [0014] Absätze [0045] - [0047]; Beispiel 1	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld O 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 *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipa 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebraucht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. September 2014		11/09/2014
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  Neugebauer, Ute

1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/065578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005002867 A1	27-07-2006	CA 2533080 A1	21-07-2006
		CN 1817935 A	16-08-2006
		DE 102005002867 A1	27-07-2006
		EP 1683818 A2	26-07-2006
		JP 2006199965 A	03-08-2006
		KR 20060085194 A	26-07-2006
		US 2006173152 A1	03-08-2006
-----			
EP 0962455 A1	08-12-1999	AT 225777 T	15-10-2002
		BR 9901691 A	21-03-2000
		BR 9902634 A	21-03-2000
		CA 2272755 A1	02-12-1999
		CA 2272761 A1	02-12-1999
		CN 1243124 A	02-02-2000
		DK 0962454 T3	28-10-2002
		EP 0962454 A1	08-12-1999
		EP 0962455 A1	08-12-1999
		ES 2185265 T3	16-04-2003
		ES 2187097 T3	16-05-2003
		HK 1025331 A1	24-12-2004
		JP 4519217 B2	04-08-2010
		JP 4538112 B2	08-09-2010
		JP 2000034284 A	02-02-2000
		JP 2000086640 A	28-03-2000
		KR 20000005770 A	25-01-2000
		PT 962454 E	31-12-2002
US 6090939 A	18-07-2000		
US 6107484 A	22-08-2000		
-----			
DE 102004048871 A1	13-04-2006	CN 1757639 A	12-04-2006
		DE 102004048871 A1	13-04-2006
		EP 1645577 A1	12-04-2006
		ES 2311914 T3	16-02-2009
		JP 5054300 B2	24-10-2012
		JP 2006104475 A	20-04-2006
		US 2006079694 A1	13-04-2006
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100129713  
弁理士 重森 一輝

(74)代理人 100137213  
弁理士 安藤 健司

(74)代理人 100143823  
弁理士 市川 英彦

(74)代理人 100151448  
弁理士 青木 孝博

(74)代理人 100183519  
弁理士 櫻田 芳恵

(74)代理人 100196483  
弁理士 川崎 洋祐

(74)代理人 100203035  
弁理士 五味淵 琢也

(74)代理人 100185959  
弁理士 今藤 敏和

(74)代理人 100160749  
弁理士 飯野 陽一

(74)代理人 100146318  
弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812  
弁理士 城山 康文

(72)発明者 リヒター, フランク  
ドイツ国、5 1 3 7 3・レーバークーゼン、ハイマンシユトラーセ・4 0

(72)発明者 ハルパーブ, ラインハルト  
ドイツ国、5 1 5 1 9・オーデンタール、イン・デア・ヒルドシヤイト・6

Fターム(参考) 4C056 AA02 AB02 AC10 AD01 AE03 FA06 FB05 FC01  
4H039 CA42 CH30