PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07B 59/00, C07C 57/54, C08F 20/22

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/05128

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. April 1992 (02.04.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01739

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 1991 (12.09.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 29 067.0 13. September 1990 (13.09.90) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* DAPPERHELD, Steffen [DE/DE]; Im Birkenfeld 28, D-6238 Hofheim am Taunus (DE). HEUMÜLLER, Rudolf [DE/DE]; Strandpromenade 3, D-6054 Rodgau (DE). WILDT, Manfred [DE/DE]; Steinertsweg 9, D-6126 Brombachtal (DE).

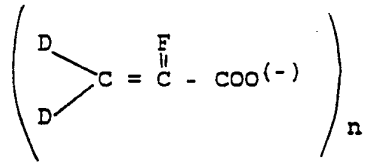
(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

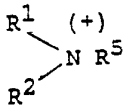
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 3,3-DIDEUTERO-2-FLUORACRYLIC ACID AND TRIDEUTERO-2-FLUORACRYLIC ACID SALTS AND THEIR USE

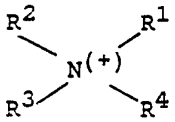
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER SALZE DER 3,3-DIDEUTERO-2-FLUORACRYLSÄURE UND DER TRIDEUTERO-2-FLUORACRYLSÄURE UND DEREN VERWENDUNG



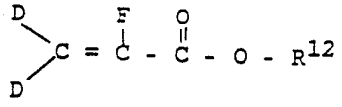
$A^{n(+)}$



(III)



(II)



(V)

(57) Abstract

A process is disclosed for producing compounds having formula (I), in which n = 1, 2 or 3, by reaction of compounds having formula (V), in which R^{12} is a hydrogen or deuterium atom, with equimolar amounts of a base in water or an organic solvent, or in a mixture of water with one or several organic solvents, at a temperature in a range between the setting and boiling points of the reaction solution. $A^{(+)}$ is a $NH_4^{(+)}$ or a $NH_3D^{(+)}$ group, a metal $M^{(+)}$, preferably an alkali or alkaline earth metal, or a primary, secondary, tertiary or quaternary ammonium ion having formula (II), or a residue having formula (III).

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) mit n = 1, 2 oder 3 durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (V), (R^{12} bedeutet ein Wasserstoff- oder Deuteriumatom) mit äquimolaren Mengen einer Base in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln bei einer Temperatur, die im Bereich zwischen dem Erstarrungs- und Siedepunkt der Reaktionslösung liegt. $A^{(+)}$ bedeutet eine $NH_4^{(+)}$- oder eine $NH_3D^{(+)}$-Gruppe, ein Metall $M^{(+)}$, vorzugsweise ein Alkali oder Erdalkalimetall, oder ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres Ammoniumion der Formel (II) oder einen Rest der Formel (III).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU+	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung der Salze der 3,3-Dideutero-2-fluoracrylsäure und der Trideutero-2-fluoracrylsäure und deren Verwendung

Ester halogenierter Acrylsäuren, insbesondere die fluorhaltigen Ester der 2-Fluoracrylsäure, sind wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kunststoffen mit besonderen Eigenschaften.

Die aus der Literatur bekannten Ester der 2-Fluoracrylsäure, wie beispielsweise der Phenyl-, Butyl-, Trifluorisopropyl oder Hexafluorisopropylester sind polymerisierbar und dienen zur Herstellung von Polymeren, die bei Raumtemperatur transparente bzw. durchsichtige oder lichtdurchlässige und farblose Feststoffe darstellen und als strahlungsempfindliche Schutzschichten oder als Mantelmaterial von optischen Fasern verwendet werden.

Die Synthese des Hexafluorisopropylesters der 2-Fluoracrylsäure, der als Zwischenprodukt für die Herstellung von fluorhaltigen Polymeren dient, wird in der EP-A-0 203 462 beschrieben.

Die Säure und der Alkohol können bei dieser Synthese nicht direkt verestert werden, sondern ausgehend von der 2-Fluoracrylsäure, bevorzugt von deren Ammoniumsalz, wird das 2-Fluoracryloylchlorid hergestellt, welches in einem Folgeschritt mit Hexafluorisopropanol zum 2-Fluoracrylsäurehexafluorisopropylester verestert wird.

Es ist bekannt, daß der Ersatz von Wasserstoffatomen gegen Deuteriumatome in Verbindungen, die zu polymeren Lichtwellenleitern verarbeitet werden eine außerordentliche Steigerung der Transparenz dieser Polymere zur Folge hat. Beispielsweise beträgt die Entfernung, über die Daten mittels polymerer Lichtwellenleiter aus

Polymethylmethacrylat übertragen werden können, ca. 150 m. Perdeuteriertes Polymethylmethacrylat hingegen erlaubt eine Übertragung von Daten über eine Entfernung von 1,5 km (Chem.-Ing.-Tech. 59 (1987) 643). Die europäische Patentanmeldung 128517 behandelt aus diesem Grunde die Verwendung von Estern der 3,3-Dideutero-2-fluoracrylsäure zur Herstellung von optischen Fasern.

3.3-Dideutero-2-fluoracrylsäure und Trideutero-2-fluoracrylsäure läßt sich nach dem in der Patentanmeldung EP-A-0 280 120 beschriebenen Verfahren durch den Austausch der Chloratome von 3.3-Dichlor-2-fluoracrylsäure gegen Deuteriumatome herstellen.

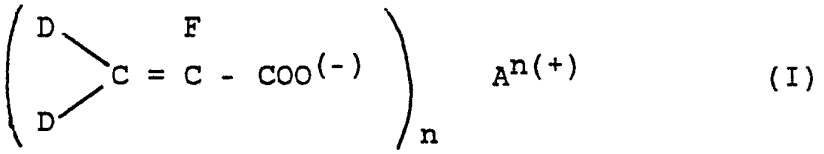
Fluorierte Ester der 3,3-Dideutero-2-fluoracrylsäure und der Trideutero-2-fluoracrylsäure lassen sich auf einfache Weise aus den entsprechenden Ammonium- oder Alkalisalzen herstellen.

Aus dem Stand der Technik ergab sich daher die Aufgabe diese Salze, die als Ausgangsmaterialien für die Synthese von deuterierten 2-Fluoracrylsäurederivaten dienen können, auf einfache und wirtschaftliche Weise herzustellen.

Ein weiterer Vorteil ist die Überführung der empfindlichen Säuren in chemisch stabile und somit lagerfähige Salze.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung der Salze der 3,3-Dideutero-2-fluoracrylsäure und der Trideutero-2-fluoracrylsäure, sowie deren Verwendung zur Herstellung transparenter polymerer Materialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es Verbindungen der Formel (I)

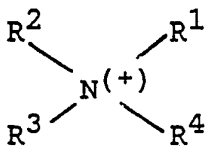


(I)

mit n = 1, 2 oder 3

auf eine einfache, ökonomisch günstige Art herzustellen. Die auf diese Weise erhaltenen Endprodukte sind im Gegensatz zu den Derivaten der freien 2-Fluoracrylsäuren chemisch stabil, so daß die Möglichkeit besteht die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen über einen längeren Zeitraum zu lagern, bevor diese einer weiteren Umsetzung unterworfen werden. Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:
die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Barium-Salze, die Ammonium- und Deuteroammonium-Salze, ferner Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, die isomeren Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, n-Octyl, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Benzyl-, Phenylethyl-, Furylmethylammonium-Salze, die Di -und Trimethyl-, -ethyl-, -propyl-, -butyl-, -pentyl-, -hexyl-, -octyl-, -decyl-, -dodecyl-, -tetradecyl-, -hexadecyl-, -octadecylammoniumsalze, die Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetra-n-propyl-, Tetra-n-butylammoniumsalze und die Annilinium-, Pyridinium-, sowie die isomeren Methyl-pyridinium oder Dimethylpyridinium-, Pyrrolidinium-, Piperidinium- und Morpholinium-Salze der 3,3-Dideutero-2-fluoracrylsäure.

$A^{(+)}$ stellt in Formel I eine $NH_4^{(+)}$ oder eine $NH_3D^{(+)}$ Gruppe, ein Metall $M^{(+)}$, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetall, oder ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres Ammoniumion der Formel (II) dar.



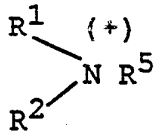
(II)

R^1, R^2, R^3 und R^4 können hierbei gleich oder verschieden voneinander sein und unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Deuteriumatom, eine geradkettige oder verzweigte C_1-C_{20}-Alkylgruppe oder einen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Aralkylrest darstellen.

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, isomere Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Benzyl-, Phenylethyl-, Furylmethylammoniumionen, Di- und Trimethyl-, ethyl-, propyl-, -butyl-, -pentyl-, -hexyl-, -octyl-, -decyl-, -dodecyl-, -tetradecyl-, -hexadecyl-, octadecylammonium, sowie Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetra-n-propyl- und Tetra-n-butyl-ammoniumionen

Ferner kann $A^{(+)}$ einen Rest der Formel (III) bedeuten

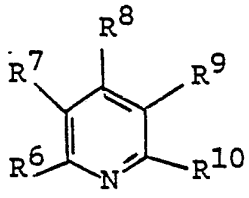


(III)

worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und R^5 einen der Reste

$$-(CH_2)_{4-6}- \quad , \quad -(CH_2)_2-X-(CH_2)_2-$$

mit X = NH, O oder S
oder eine Verbindung der Formel (IV) darstellt

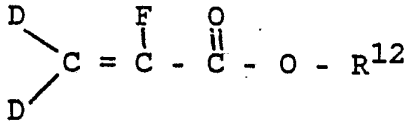


(IV)

R^6 bis R^{10} können hierbei gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine verzweigte oder unverzweigte, gegebenenfalls halogensubstituierte C_1-C_4-Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine verzweigte oder unverzweigte C_1-C_4-Alkoxygruppe oder eine NO_2, CO_2R^{11} oder SO_3R^{11} Gruppe darstellen, wobei R^{11} eine C_1-C_6-Alkylgruppe oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallion darstellt. Beispiele für Formel III sind unter anderem Pyrrolidinium-, Piperidinium- und Morpholiniumreste.

Ferner ist es möglich, daß je zwei benachbarte Reste R^6 bis R^{10} zusammen eine $-C_4H_4-$ oder eine $-C_3H_3N-$Gruppe bilden.

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) geht man von Verbindungen der Formel V (mit $-R^{12}$ = Wasserstoff oder Deuterium) aus:



(V)

Die Salze dieser teilweise oder vollständig deuterierten 2-Fluoracrylsäuren werden durch Umsetzung der Säure mit einer Base in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln hergestellt.

Als organische Lösungsmittel sind diejenigen Lösungsmittel bevorzugt, in denen die Säure und/oder die Base löslich und das resultierende Salz unlöslich ist und in kristalliner Form oder als Öl anfällt.

Geeignete Lösungsmittel sind unter anderem:

C_1-C_4 aliphatische Ether, cyclische Ether, C_5-C_{12}-aliphatische, C_6-C_{10} aromatische und

C_7-C_{10}-araliphatische, geradkettige, verzweigte oder zyklische Kohlenwasserstoffe, C_1-C_4 halogenierte Kohlenwasserstoffe, C_1-C_4-Alkylester der C_1-C_3-Carbonsäuren, Nitrile der C_2-C_4-Carbonsäuren, Amide der C_1-C_3-Carbonsäuren, zyklische Amide und die geradkettigen, verzweigten oder zyklischen C_1-C_7-aliphatischen Alkohole oder symmetrische oder asymmetrische C_3 bis C_8-Ketone.

Bevorzugte Lösungsmittel sind:

Ether wie Diethylether, Di-iso-propylether, Di-n-butylether, tert.-Butylmethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Dekalin, Benzol, Toluol, die isomeren Xylole, Tetralin, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Di-, Tri- oder Tetrachlormethan oder -ethan oder Trichlortrifluorethan, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrolidinon, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril oder Alkohole wie Methanol, Ethanol, und die isomeren Propanole oder Butanole sowie Ketone wie Aceton oder Methylisobutylketon.

Die Umsetzung der Säure mit der Base erfolgt durch Zusammengeben beider Komponenten in äquimolaren Mengen bei Temperaturen zwischen dem Erstarrungspunkt und dem Siedepunkt der Reaktionslösung. Die bevorzugten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0°C und 40°C.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung kann mit Hilfe der gängigen Verfahren erfolgen.

Kristalline Produkte können auf einfache Weise vom Reaktionsgemisch abgesaugt werden, während ölige Salze am besten durch eine Phasentrennung oder Extraktion mit nachfolgender destillativen Abtrennung des Lösungsmittels erhalten werden können.

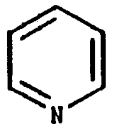
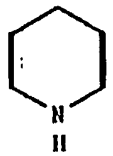
Beispiele

Die nachfolgend angeführten Salze der 3.3-Dideutero-2-fluoracrylsäure und Trideutero-2-fluoracrylsäure (gekennzeichnet durch 1)) wurden durch Zutropfen von 5 ml eines Lösungsmittels, das 0,2 g Säure enthielt, zu einer Lösung oder Suspension der Base in 5 ml Wasser bzw. Lösungsmittel hergestellt.

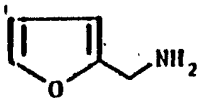
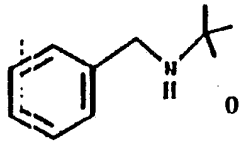
Zur Aufarbeitung wurden die kristallinen Produkte abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Unlösliche ölige Produkte wurden durch Abdekantieren des Lösungsmittels erhalten. Wasser wurde am Rotationsverdampfer bei 50°C bei einem Druck von 200 mbar abdestilliert.

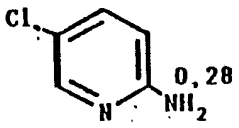
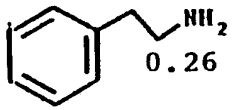
Die Produkte wurden über ihre Schmelzpunkte, bzw. ein F^{19}-NMR-Spektrum in D_6-Dimethylsulfoxid oder D_2O (gekennzeichnet durch *) in Gegenwart von $CFCl_3$ als internem Standard charakterisiert.

Die folgende Tabelle enthält eine Auswahl von Salzen der 3.3-Dideutero-2-fluoracrylsäure und Trideutero-2-fluoracrylsäure, die durch ihren Schmelzpunkt und oder ihr F^{19}-NMR Spektrum charakterisiert sind.

	Lösungsmittel	Base	[g]	Salz [g]	Schmelz-punkt [°C]	F^{19}-NMR [-ppm]
1	$(C_2H_5)_2O$ / H_2O	NaOH	0.084	0.26	> 250	111,25-111,75
2	"	KOH	0.128	0.27	> 250	111,25-111,75
3	"	$CaCO_3$	0.22	0.3	> 250	-
4	"	$(CH_3)_4NOH+8H_2O$	0.4	0.38	157-159 Zers.	110,75 - 111
5	$(CH_3)_3COCH_3$	$(C_2H_5)_3N$	0.22	0.26	Öl	110,25-110,6
6	$(C_2H_5)_2O$	$C_{12}H_{25}NH_2$	0.4	0.6	80-81	106,8 - 107
7	$(C_2H_5)_2O$		0.18	0.33	Öl	116 -116,5
8	$(C_2H_5)_2O$ / CH_3CN		0.19	0.36	Öl	108 108,5

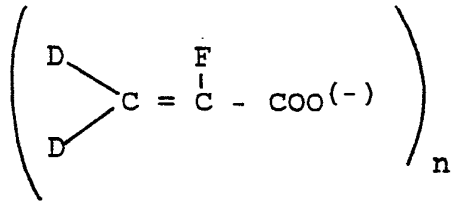
	Lösungsmittel	Base [g]	Salz [g]	Schmelz-punkt [°C]	F^{19}-NMR [-ppm]
9	$(C_2H_5)_2O$	0.23	0.4	81	105,25-105,75
10	$(CH_3)_3COCH_3$	0.18	0.31	92-94	108.3-108,6
11	$(C_2H_5)_2O$	0.31	0.43	167-169	107,6-108

	Lösungsmittel	Base	[g]	Salz [g]	Schmelzpunkt [°C]	F^{19}-NMR [-ppm]
12	CH_2Cl_2		0.19	0.34	öl	107,5-108
13	C_7H_{16}/ $(C_2H_5)_2O$		0.31	0.46	165-166	107-107,5
14	$(C_2H_5)_2O$	$C_8H_{11}NH_2$	0.3	0.47	öl	109,75-110,25
15	$(C_2H_5)_2O$	$(C_4H_9)_3N$	0.3	0.45	öl	108-108,5

	Lösungsmittel	Base [g]	Salz [g]	Schmelzpunkt [°C]		F^{19}-NMR [-ppm]
16	CH_3CN CH_2Cl_2	 0,28	0,08	106		106-106,25
17	$(C_2H_5)_2O$	 0.26	0.42		öl	110,5-111
18	$(C_2H_5)_2O$ CH_3OH	$(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ 0.02	0.37		öl	110,75-111*
19	$(C_2H_5)_2O$ /H_2O	$Ba(OH)_2+8H_2O$ 0.07	0.67	>250		
20	$(CH_3)_3COCH_3$	NH_3 0,03	0,22	186-187 [1)]		111,25-111,5

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)

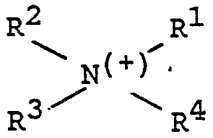


(I)

mit n = 1, 2 oder 3

worin

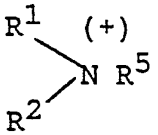
$A^{(+)}$ eine $NH_4^{(+)}$- oder eine $NH_3D^{(+)}$-Gruppe, ein Metall $M^{(+)}$, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetall, oder ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres Ammoniumion der Formel (II)



(II)

bedeutet, wobei

R^1, R^2, R^3 und R^4 gleich oder verschieden voneinander sind und unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Deuteriumatom, eine geradkettige oder verzweigte C_1-C_{20}-Alkylgruppe, einen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Aralkylrest darstellen oder $A^{(+)}$ einen Rest der Formel (III) bedeutet



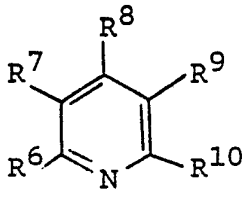
(III)

worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und R^5 einen der Reste

$$-(CH_2)_{4-6}- \quad , \quad -(CH_2)_2-X-(CH_2)_2-$$

mit X = NH, O oder S

oder R^5 eine Verbindung der Formel (IV) bedeutet



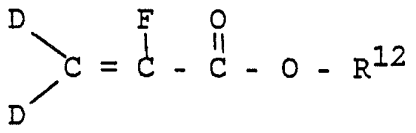
(IV)

wobei R^6, R^7, R^8, R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Deuteriumatom, eine verzweigte oder unverzweigte, gegebenenfalls halogensubstituierte C_1-C_4-Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine verzweigte oder unverzweigte C_1-C_4-Alkoxygruppe, eine NO_2, CO_2R^{11} oder SO_3R^{11} Gruppe bedeuten, wobei

R^{11} eine C_1-C_6-Alkylgruppe oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallion darstellt,

oder je zwei benachbarte Reste R^6 bis R^{10} zusammen eine $-C_4H_4-$ oder $-C_3H_3N-$ Gruppe bedeuten

durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (V)



(V)

worin R^{12} ein Wasserstoff- oder Deuteriumatom bedeuten mit äquimolaren Mengen einer Base in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln bei einer Temperatur die im Bereich zwischen dem Erstarrungs- und Siedepunkt der Reaktionslösung liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel bevorzugt Diethylether, Di-iso-propylether, Di-n-butylether, tert.-Butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Pentan, Hexan, Heptan, Dekalin, Benzol, Toluol, Xylole, Tetralin, Di-, Tri- oder Tetrachlormethan oder -ethan, Trichlortrifluorethan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrolidinon, Acetonitril, Propionitril, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Aceton oder Methylisobutylketon verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der obengenannten Formel (I) $A^{(+)}$ $NH_3D^{(+)}$ ist.

4. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung transparenter polymerer Materialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01739

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.[5] C07B59/00; C07C57/54; C08F20/22

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.[5]	C07B ; C08F

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
A	EP,A,0128517 (DAIKIN KOGYO) 19 December 1984, document cited in the description see page 20, line 22 - page 21, line 22; example 30	1-4
A	EP,A,0203462 (HOECHST) 03 December 1986 document cited in the description see claims; example 1	1-4
A	EP,A,0280120 (HOECHST) 31 August 1988, document cited in the description see claims; examples 1-11	1-4

* Special categories of cited documents: [10]

"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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
17 December 1991 (17.12.91)	17 January 1992 (17.01.92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
EUROPEAN PATENT OFFICE	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9101739 SA 50828

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 17/12/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0128517	19-12-84	JP-A- 60168704	02-09-85
		JP-A- 59228605	22-12-84
		US-A- 4615584	07-10-86
EP-A-0203462	03-12-86	DE-A- 3518893	27-11-86
		DE-A- 3602275	30-07-87
		DE-A- 3614695	05-11-87
		AU-B- 588319	14-09-89
		AU-A- 5785286	26-11-87
		JP-A- 62026247	04-02-87
		JP-A- 62167742	24-07-87
EP-A-0280120	31-08-88	DE-A- 3704915	25-08-88
		AU-B- 595683	05-04-90
		AU-A- 1190788	18-08-88
		JP-A- 63203782	23-08-88
		US-A- 4800012	24-01-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 91/01739

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

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

Int.Kl. 5 C07B59/00; C07C57/54; C08F20/22

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

Klassifikationssytem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C07B ; C08F

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN [9]

Art.°	Kennzeichnung der Veröffentlichung [11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile [12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
A	EP,A,0 128 517 (DAIKIN KOGYO) 19. Dezember 1984 Dokument in der Beschreibung genannt siehe Seite 20, Zeile 22 - Seite 21, Zeile 22; Beispiel 30	1-4
A	EP,A,0 203 462 (HOECHST) 3. Dezember 1986 Dokument in der Beschreibung genannt siehe Ansprüche; Beispiel 1	1-4
A	EP,A,0 280 120 (HOECHST) 31. August 1988 Dokument in der Beschreibung genannt siehe Ansprüche; Beispiele 1-11	1-4

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10] :

"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 ausgefuhrt)

"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 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 menreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17.DEZEMBER 1991	17 JAN 1992
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
EUROPAISCHES PATENTAMT	WRIGHT M.W. M.W. Wright

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101739
SA 50828

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 17/12/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0128517	19-12-84	JP-A-	60168704	02-09-85
		JP-A-	59228605	22-12-84
		US-A-	4615584	07-10-86
EP-A-0203462	03-12-86	DE-A-	3518893	27-11-86
		DE-A-	3602275	30-07-87
		DE-A-	3614695	05-11-87
		AU-B-	588319	14-09-89
		AU-A-	5785286	26-11-87
		JP-A-	62026247	04-02-87
		JP-A-	62167742	24-07-87
EP-A-0280120	31-08-88	DE-A-	3704915	25-08-88
		AU-B-	595683	05-04-90
		AU-A-	1190788	18-08-88
		JP-A-	63203782	23-08-88
		US-A-	4800012	24-01-89

EPO FORM P0473