

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juli 2007 (26.07.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/082596 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 27/26 (2006.01) **B01J 37/30** (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) **C08G 65/26** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/068841

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. November 2006 (23.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 057 895.0
2. Dezember 2005 (02.12.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TRILLER, Michael** [DE/DE]; Eichendorffstrasse 58, 68167 Mannheim (DE).
RUPPEL, Raimund [DE/DE]; Tieckstr. 19, 01099 Dresden (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF MULTIMETAL CYANIDE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MULTIMETALLCYANIDVERBINDUNGEN

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing multimetal cyanide compounds, comprising the following steps: a) the aqueous solution of a metallic salt of general formula (I) $M^1_g X_n$ (I) is reacted with the aqueous solution of a cyanometallate compound of general formula (II) $M^2_r [M^2(CN)_b]_d$, (II), optionally in the presence of organic ligands, organic additives, and/or surfactants, to a multimetal cyanide compound of general formula (III) $M^1_a [M^2(CN)_b]_d \cdot f M^1_j X_k \cdot h(H_2O) \cdot eL \cdot zP$ (III); b) the multimetal cyanide compound of general formula (III) is reacted with a salt of general formula (IV) $M^4_s Y_i$ (IV), which is different from (II) and wherein Y represents an anion that is different from X while M^4 represents alkali metal ions or an ammonium ion (NH_4^+) or alkyl ammonium ion (R_4N^+ , R^3NH^+ , $R_2NH_2^+$, RNH_3^+ , wherein R=C1-C20 alkyl). Also disclosed are compounds that can be obtained by means of said method as well as the use thereof as catalysts for producing polyether alcohols.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanidverbindungen, umfassend die Schritte a) Umsetzung der wässrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel (I) $M^1_g X_n$ (I) mit der wässrigen Lösung eines Cyanometallatverbindung der allgemeinen Formel (II) $M^2_r [M^2(CN)_b]_d$, (II), gegebenenfalls in Anwesenheit von organischen Liganden, organischen Zusatzstoffen und/oder oberflächenaktiven Mitteln, zu einer Multimetallcyanidverbindung der allgemeinen Formel (III) $M^1_a [M^2(CN)_b]_d \cdot f M^1_j X_k \cdot h(H_2O) \cdot eL \cdot zP$ (III) b) Umsetzung der Multimetallcyanidverbindung der allgemeinen Formel (III) mit einem von (II) verschiedenen Salz der allgemeinen Formel (IV) $M^4_s Y_i$ (IV), wobei Y ein von X verschiedenes Anion ist, M^4 Alkalimetallionen oder ein Ammoniumion (NH_4^+) oder Alkylammoniumion (R_4N^+ , R^3NH^+ , $R_2NH_2^+$, RNH_3^+ mit R=C1-C20-Alkyl) bedeute. Ferner daraus erhältliche Verbindungen sowie deren Verwendung als Katalysatoren zur Herstellung von Polyetheralkoholen.

WO 2007/082596 A1

Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanidverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanidverbindungen, die insbesondere als Katalysatoren zur ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxi-
5 den eingesetzt werden können.

Multimetallcyanid-Katalysatoren, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, sind effektive Katalysatoren zur Herstellung von Polyetherolen durch ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden. Derartige Produkte finden beispielsweise als Einsatzstoffe für die
10 Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung mit Polyisocyanaten, als oberflächenaktive Verbindungen oder als Trägeröle in der Technik Anwendung.

Durch die Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen als Katalysatoren können Polyetheralkohole mit einem reduzierten Gehalt an ungesättigten Nebenprodukten
15 hergestellt werden. Weiterhin ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anlagerung der Alkylenoxide gegenüber den gebräuchlichen basischen Katalysatoren und damit die Auslastung der Anlagen deutlich höher.

Die DMC-Katalysatoren werden üblicherweise hergestellt, indem ein Metallsalz mit
20 einer Cyanometallatverbindung umgesetzt wird. Zur Verbesserung der Eigenschaften der DMC-Katalysatoren ist es üblich, während und/oder nach der Umsetzung organische Liganden zuzusetzen. Eine Beschreibung der Herstellung von DMC-Katalysatoren findet sich beispielsweise in US-A 3,278,457.

Die DMC-Katalysatoren weisen jedoch auch Nachteile auf. So kann es beim Reaktionsstart zu einem verzögerten Anspringen der Reaktion kommen. Diese Verzögerung wird häufig auch als Induktionsperiode bezeichnet. Ein weiterer Nachteil ist die Bildung
25 sehr hochmolekularer Anteile im Polyetheralkohol. Diese hochmolekularen Anteile können sich bei der Weiterverarbeitung zu Polyurethanen sehr nachteilig auswirken.

30 Eine Möglichkeit, diese Nachteile zu überwinden, besteht in der Verbesserung der DMC-Katalysatoren. Im Stand der Technik wird eine große Zahl von Strukturen von DMC-Katalysatoren beschrieben. Dabei kann die Variation der DMC-Katalysatoren in der Morphologie, der Art der eingesetzten organischen Liganden, oder der Verwendung von Zusatzstoffen bestehen.
35

So beschreibt EP 1 400 281 den Zusatz von funktionellen Polymeren zur Verbesserung der Selektivität der DMC-Katalysatoren.

40 In EP 090 444 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren beschrieben, bei dem der DMC-Katalysator zusammen mit einer Säure zur Herstellung von Polyetheralkoholen eingesetzt wird.

In WO 01/64772 wird ein Verfahren zur Herstellung von DMC-Katalysatoren beschrieben, bei dem zunächst ein DMC-Katalysator hergestellt und dieser danach einer Umkristallisation unterzogen wird.

- 5 In WO 2004/020091 wird ein Verfahren zur Herstellung von DMC-Katalysatoren beschrieben, bei dem der DMC-Katalysator nach seiner Herstellung einer Phasenänderung unterzogen wird.

Es ist eine ständige Aufgabe, die Aktivität der DMC-Katalysatoren zu erhöhen und ihre
10 Anspringzeiten zu verkürzen.

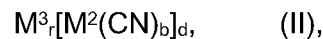
Es wurde von uns überraschenderweise gefunden, dass eine Verbesserung der Aktivität der DMC-Katalysatoren erreicht werden kann, wenn man die DMC-Katalysatoren nach ihrer Fällung mit einem Metallsalz behandelt, das verschieden von dem Metallsalz
15 ist, mit dem die Fällung des DMC-Katalysators durchgeführt wurde.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanidverbindungen, umfassend die Schritte

- 20 a) Umsetzung der wässrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel (I)

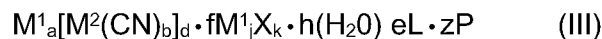


mit der wässrigen Lösung einer Cyanometallatverbindung der allgemeinen Formel (II)
25



gegebenenfalls in Anwesenheit von organischen Liganden, organischen Zusatzstoffen und/oder oberflächenaktiven Mitteln,
30

zu einer Multimetallcyanidverbindung der allgemeinen Formel (III)



35

- b) Umsetzung der Multimetallcyanidverbindung der allgemeinen Formel (III) mit einem von (II) verschiedenen Salz der allgemeinen Formel (IV)



40

wobei

- M¹ ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Sr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Ru²⁺, Ru³⁺, Pd²⁺
- 5 M² ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Ni²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺
- bedeuten und M¹ und M² gleich oder verschieden sind,
- 10 X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat oder Nitrit (NO₂⁻) oder eine Mischung von zwei oder mehr der voranstehend genannten Anionen oder
- 15 eine Mischung von einem oder mehreren der voranstehend genannten Anionen mit einer der ungeladenen Spezies ausgewählt aus CO, H₂O und NO,
- Y ein von X verschiedenes Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend, Halogenid, Sulfat, Hydrogensulfat, Disulfat, Sulfit, Sulfonat (=RSO₃⁻ mit R=C1-C20-Alkyl, Aryl, C1-C20-Alkylaryl), Carbonat, Hydrogencarbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Diphosphat, Borat, Tetraborat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Tetraphenylborat ist,
- 20
- 25 L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Polyester, Polycarbonat, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide oder deren Mischungen,
- 30 P ein organischer Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure und Maleinsäureanhydridcopolymer, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.
- 35
- 40

sowie

a, b, d, g, n, r, s, j, k und t ganze oder gebrochene Zahlen größer null,
e, f, h und z ganze oder gebrochene Zahlen größer gleich null sind,

5

wobei

a, b, d, g, n, j, k und r sowie s und t so ausgewählt sind, dass die Elektro-
neutralität gewährleistet ist,

10

M³ Wasserstoff oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeuten, sowie

M⁴ Alkalimetallionen oder ein Ammoniumion (NH₄⁺) oder Alkylammoniumion
(R₄N⁺, R₃NH⁺, R₂NH₂⁺, RNH₃⁺ mit R= C1-C20-Alkyl) bedeuten.

15

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach diesem Verfahren hergestellten DMC-
Katalysatoren, deren Verwendung zur Herstellung von Polyetheralkoholen sowie ein
Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkyl-
oxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren
die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten DMC-Katalysatoren einge-
setzt werden.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist M¹ Zn²⁺ und M² Co³⁺
oder Co²⁺.

25

Die Metalle M¹ und M² sind insbesondere dann gleich, wenn sie Kobalt, Mangan oder
Eisen sind.

Die Schritte a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens können dabei direkt hinter-
einander oder zeitlich und/oder räumlich getrennt voneinander durchgeführt werden.

30

Als Salz (IV) kann auch eine Mischung aus mindestens zwei Salzen eingesetzt wer-
den. Diese Ausführungsform ist jedoch weniger bevorzugt.

35

Wie beschrieben, werden zunächst in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens
aus einem Metallsalz der allgemeinen Formel (I) und einer Cyanometallatverbindung
der allgemeinen Formel (II) Multimetallcyanidverbindungen der allgemeinen Formel (III)
hergestellt.

40

Die DMC-Katalysatoren der allgemeinen Formel (III) können kristallin oder amorph
sein. Für den Fall, dass z gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanidverbindun-

gen bevorzugt. Im Fall, dass z größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (III), bei denen z größer null ist.

Der bevorzugte Katalysator enthält dann:

- a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung
- 10 b) mindestens einen organischen Liganden
- c) mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren der Formel (III) ist z gleich null, optional e auch gleich null und X ist ausschließlich Carboxylat, bevorzugt
15 Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Verbindungen sind beispielsweise beschrieben in WO 99/16775. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Multimetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt.

20 Ferner bevorzugt sind Multimetallcyanid-Katalysatoren, die kristallin und plättchenförmig sind, wie sie beispielsweise in WO 00/74845 beschrieben werden.

Bei einer anderen Ausführungsform der DMC-Katalysatoren der Formel (III) sind e , f und z ungleich Null. Dabei handelt es sich um DMC-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Liganden (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis
25 30 Gew.-%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%) enthalten (WO 98/06312). Die Katalysatoren können z.B. unter starkem Rühren (z.B. >20000 U/Min mit einem UltraTurrax®) oder unter anderweitiger Scherbelastung hergestellt werden.

30 Ebenfalls geeignete DMC-Katalysatoren der Formel (III) werden in WO 01/03830 beschrieben. Diese DMC-Katalysatoren werden mit organischen Sulfonen der allgemeinen Form $R-S(O)_2-R$ oder Sulfoxiden der allgemeinen Form $R-S(O)-R$ als organisches komplexierendes Agens hergestellt.

35 Weitere DMC-Katalysatoren der Formel (III) aus Metall[hexacyanometallat-hexanitrometallat] werden in der Anmeldung WO 01/04182 erwähnt. Die dort genannten Ausgangsverbindungen sind preiswerter als die in der Regel verwendete Zinkhexacyanocobaltate. Die so hergestellten DMC-Katalysatoren können auch geträgert werden, wie in den Anmeldungen WO 01/04180 und WO 01/04177 beschrieben wird. Dadurch kann
40 eine einfache Abtrennung des Katalysators erreicht werden. Hierbei kann es jedoch zu Abrieb bei den geträgerten Katalysatoren kommen.

Ein ebenfalls geeigneter DMC-Katalysator der Formel (III) kann gemäß der WO 01/04181 auf Basis von Hexacyanocobaltat-Nitroferrocyanid hergestellt werden. Die Katalysatoren können nach Schritt a) abgetrennt und gegebenenfalls aufgearbeitet und getrocknet werden. Zur Durchführung von Schritt b) werden sie dann wieder suspen-
5 diert. Dies kann beispielsweise geschehen, indem sie in Wasser suspendiert werden und zu dieser Suspension das Salz der Formel (IV), entweder als Feststoff oder vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung, zugegeben wird. Es ist auch möglich, den DMC-Katalysator der Formel (III) zur Durchführung von Schritt b) in der wässrigen Lösung des Salzes der Formel (IV) zu suspendieren. Dabei kann die Suspension auch
10 Liganden, oberflächenaktive Mittel oder andere Verbindungen enthalten.

Die Lösung des Salzes (IV) kann durch Auflösen des Salzes in Wasser hergestellt werden. Es ist auch möglich, die Salze in situ durch Zugabe der entsprechenden Säuren und Basen zu bilden.

15 Vorzugsweise erfolgt eine Suspendierung der Katalysatoren nach Formel (III) in der wässrigen Lösung des Salzes der Formel (IV).

Die Konzentration der Salzlösung beträgt vorzugsweise 0,1 % bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 % bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 % bis 10 Gew.-%, sofern die Löslichkeit des Salzes der Formel (IV) dies erlaubt. Der Anteil des DMC-Katalysators der Formel (III) an der Suspension beträgt 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%. Die Suspendierung und der Schritt b) wird insbesondere zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur der wässrigen Salzlösung durchgeführt und kann mehrmals wiederholt werden. An den letzten Suspendierungsvorgang können sich optional mehrere Waschgänge mit vollentsalztem Wasser anschließen.

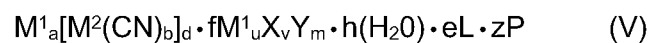
Die Behandlung der DMC-Katalysatoren der Formel (III) in der wässrigen Salzlösung des Salzes (IV) kann auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, vorzugsweise bei einem Druck zwischen 200 und 1200 hPa, durchgeführt werden.

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt Schritt b) durch Waschen, das heißt Durchströmen eines Filterkuchens des Katalysators der Formel (III) auf einem Filter mit einer wässrigen Salzlösung eines Salzes der Formel (IV). Der Filterkuchen kann direkt bei der Abtrennung des Katalysators der Formel (III) entstehen und noch auf dem Filter weiterbehandelt werden oder es kann ein bereits fertiger DMC-Katalysator der Formel (III) in Filterkuchenform überführt werden, indem er in vollentsalztem Wasser suspendiert und so auf die Filtrationsapparatur aufgebracht wird. Anschließend erfolgt die Behandlung mit der Salzlösung. Die Konzentrationen und die Temperatur sind wie oben beschrieben.

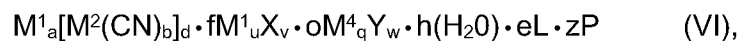
Vorzugsweise liegt der pH-Wert der wässrigen Lösung des Salzes (IV) zwischen 4 und 7. Falls die reine Lösung einen anderen pH-Wert aufweist, kann dieser durch Zugabe von Säure oder Base eingestellt werden.

- 5 Durch die Behandlung der DMC-Katalysatoren der Formel (III) in Schritt b) kann es im Katalysator zu einem Ionenaustausch und/oder zu einer Imprägnierung mit dem Salz (IV) kommen.

- 10 Im Falle eines Ionenaustauschs hat der aus Schritt b) resultierende Katalysator die allgemeine Formel (V), wobei die Symbole die gleiche Bedeutung haben wie in den Formeln (I) bis (IV).



- 15 Im Falle einer Imprägnierung hat der aus Schritt b) resultierende Katalysator die allgemeine Formel (VI), wobei die Symbole die gleiche Bedeutung haben wie in den Formeln (I) bis (IV),



20

wobei u, v, m o, q und w ganze oder gebrochene Zahlen größer null und so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität gewährleistet ist, und die übrigen Koeffizienten und Indizes die in den allgemeinen Formeln (I) bis (IV) aufgeführten Bedeutungen haben.

- 25 Bevorzugt findet ein Ionenaustausch gemäß Formel (V) statt. Häufig finden sich in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren sowohl Spezies der allgemeinen Formel (V) als auch der allgemeinen Formel (VI). Vorzugsweise hat zumindest bei einem Teil des behandelten Katalysators ein Ionenaustausch stattgefunden.

- 30 Durch das erfindungsgemäße Verfahren können DMC-Katalysatoren mit einer deutlich verbesserten katalytischen Aktivität erhalten werden. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Herstellung von Polyetheralkoholen wird die Induktionsperiode stark verkürzt. Außerdem kann die Katalysatormenge reduziert werden.

- 35 Wie beschrieben, werden die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen eingesetzt.

- 40 Als Alkylenoxide können alle bekannten Alkylenoxide verwendet werden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid. Insbesondere werden als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus den genannten Verbindungen eingesetzt.

Zur Herstellung von Polyetheralkoholen für den Einsatz als Rohstoffe zur Polyurethan-Herstellung kommen als Startsubstanzen insbesondere mehrfunktionelle Alkohole und als Alkylenoxide vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid zum Einsatz. Es ist
5 auch möglich, zusätzlich zu den Alkylenoxiden Kohlendioxid in die Polyetherkette einzubauen.

Als H-funktionelle Startsubstanzen kommen ein- oder mehrfunktionelle Verbindungen zum Einsatz. Insbesondere werden Alkohole mit einer Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 8, eingesetzt. Zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für Polyurethan-Weichschäume eingesetzt werden, kommen als Startsubstanzen vorzugsweise Alkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere von 2 und 3, zum Einsatz. Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit. Bei der Anlagerung der Alkylenoxide mittels DMC-Katalysatoren ist es
10 vorteilhaft, zusammen mit oder an Stelle von den genannten Alkoholen deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid, einzusetzen. Derartige Verbindungen haben vorzugsweise eine Molmasse bis 500 g/mol. Die Anlagerung der Alkylenoxide bei der Herstellung dieser Umsetzungsprodukte kann mit beliebigen Katalysatoren erfolgen, beispielsweise mit basischen Katalysatoren. Die Polyetheralkohole
15 für die Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen haben zumeist eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 20 und 100 mgKOH/g.

Die Anlagerung der Alkylenoxide bei der Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyetheralkohole kann nach den bekannten Verfahren erfolgen. So ist es möglich, dass die Polyetheralkohole nur ein Alkylenoxid enthalten. Bei
25 Verwendung von mehreren Alkylenoxiden ist eine sogenannte blockweise Anlagerung, bei der die Alkylenoxide einzeln nacheinander angelagert werden, oder eine sogenannte statistische Anlagerung, bei der die Alkylenoxide gemeinsam zudosiert werden, möglich. Es ist auch möglich, bei der Herstellung der Polyetheralkohole sowohl blockweise als auch statistische Abschnitte in die Polyetherkette einzubauen.
30

Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt bei den dafür üblichen Bedingungen, wie Temperaturen im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt zwischen 90 bis 140°C, insbesondere zwischen 100 bis 130°C und Drücken im Bereich von 0 bis 20 bar, bevorzugt
35 im Bereich von 0 bis 10 bar und insbesondere im Bereich von 0 bis 5 bar. Die Mischung aus Startsubstanz und DMC-Katalysator kann vor Beginn der Alkoxylierung gemäß der Lehre von WO 98/52689 durch Strippen vorbehandelt werden.

Nach Beendigung der Anlagerung der Alkylenoxide wird der Polyetheralkohol zumeist
40 nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, indem die nicht umgesetzten Alkylenoxide sowie leicht flüchtige Bestandteile entfernt werden, üblicherweise durch Destillation,

Wasserdampf- oder Gasstrippen und oder anderen Methoden der Desodorierung. Falls erforderlich, kann auch eine Filtration erfolgen.

5 Der Katalysator kann nach Abschluss der Anlagerung der Alkylenoxide vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Es ist jedoch für die meisten Einsatzfälle der Polyetheralkohole, insbesondere bei der Herstellung von Polyurethanen, möglich, ihn im Produkt zu belassen.

10 In einer besonderen Ausführungsform kann die Herstellung der Polyetheralkohole auch kontinuierlich erfolgen. Eine solche Verfahrensweise ist beispielsweise in WO 98/03571 oder in JP H6-16806 beschrieben. Dabei werden in einen kontinuierlichen Reaktor kontinuierlich Alkylenoxide und Startsubstanz dosiert und der entstehende Polyetheralkohol kontinuierlich entnommen.

15 Die erhaltenen monofunktionellen Polyetheralkohole werden zumeist als oberflächenaktive Verbindungen eingesetzt. Die multifunktionellen Polyetheralkohole werden zumeist mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen umgesetzt.

20 Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher beschrieben werden.

Beispiele

Katalysatorherstellung

25 Katalysator A (Vergleich)

In einem Rührkessel mit einem Volumen von 800L, ausgestattet mit einem Schrägblattrührer, einem Tauchrohr für die Dosierung und einer Leitfähigkeitsmesszelle wurden 370 kg wässrige Hexacyanokobaltsäure (9g/L Co-Gehalt, hergestellt durch Ionentausch aus Kaliumhexacyanokobaltat) vorgelegt und unter Rühren auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren 210 kg wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (2,7 Gew.-% Zn-Gehalt), die auch auf 50°C temperiert war, innerhalb von 50 Minuten zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 8 kg Pluronic® PE 6200 (BASF AG) in 10,7 kg Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 55°C erwärmt. Anschließend wurden weitere 67,5 kg wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (2,7 Gew.-% Zn-Gehalt), die ebenfalls auf 55°C temperiert war, innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch 1 Stunde nachgerührt und mit einer Filterpresse abfiltriert. Abschließend wurde mit 400L vollentsalztem Wasser nachgewaschen.

30
35

Katalysator B (Vergleich)

In einem Rührkessel mit einem Volumen von 800L, ausgestattet mit einem Schrägblattrührer, einem Tauchrohr für die Dosierung und einer Leitfähigkeitsmesszelle wurden 300kg einer 4,9 Gew.-%igen wässrigen $K_3[Co(CN)_6]$ -Lösung vorgelegt. 15 kg
5 20%ige Schwefelsäure wurden unter Rühren zugegeben und die Vorlage auf 25°C temperiert. Anschließend wurden 176kg einer wässrigen $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ -Lösung (2,5 Gew.-% Zn-Gehalt) über einen Zeitraum von 45 Minuten zugegeben. Danach wurden 72kg einer 41,8 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Pluronic® PE 6200 (BASF AG) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 55°C erwärmt. Dann wurden weitere 57,6
10 kg einer wässrigen $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ -Lösung (2,5 Gew.-% Zn-Gehalt) über einen Zeitraum von 7 Minuten zudosiert und die Reaktionsmischung noch 60 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde noch 1 Stunde nachgerührt und mit einer Filterpresse abfiltriert. Abschließend wurde mit 1410L vollentsalztem Wasser nachgewaschen.

15 Katalysator 1 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator B wurden in 1L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumsulfid, deren pH-Wert mit Schwefelsäure auf 6 eingestellt wurde, 3 Stunden unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Der DMC-Katalysator wurde nach Abkühlung abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

20

Katalysator 2 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator A wurden in 1L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumthiocyanat 2 Stunden unter Rühren suspendiert. Der DMC-Katalysator wurde abgesaugt und ein weiteres Mal in 1L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumthiocyanat 2 Stunden unter Rühren suspendiert. Anschließend wurde der DMC-Katalysator abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

25

Katalysator 3 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator A wurden in 1L einer 15 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumthiocyanat 3 Stunden unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Der DMC-Katalysator wurde nach Abkühlung abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

30

Katalysator 4 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator A wurden in 1L einer 0,5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumperchlorat 3 Stunden unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Der DMC-Katalysator wurde nach Abkühlung abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

35

Katalysator 5 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator A wurden in 1L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumthiocyanat 3 Stunden unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Der DMC-Katalysator wurde nach Abkühlung abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

40

Katalysator 6 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator B wurden in 1L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumbromid kurz aufgeschlämmt. Die homogene Suspension wurde in einem Rundkolben an einen Rotationsverdampfer gehängt und 2 Stunden bei 50°C und 75mbar einrotiert, wobei abdestillierte Flüssigkeit durch VE-Wasser ersetzt wurde, sodass die Suspension nicht eintrocknete. Der DMC-Katalysator wurde abgesaugt und die beschriebene Behandlung mit frischer Lösung erneut durchgeführt. Anschließend wurde der DMC-Katalysator abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

Katalysator 7 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator B wurden in 1L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumborat, hergestellt aus wässriger Borsäurelösung durch Zugabe von Kaliumhydroxid bis zu einem pH-Wert von 6, 2 Stunden unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Der DMC-Katalysator wurde abgesaugt und die beschriebene Behandlung mit frischer Lösung erneut durchgeführt. Anschließend wurde der DMC-Katalysator abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

Katalysator 8 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator B wurden in 1L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumdisulfat, deren pH-Wert mit Kaliumhydroxid auf 6 eingestellt wurde, 2 Stunden unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Der DMC-Katalysator wurde abgesaugt und die beschriebene Behandlung mit frischer Lösung erneut durchgeführt. Anschließend wurde der DMC-Katalysator abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

Katalysator 9 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator B wurden in 200mL VE-Wasser kurz aufgeschlämmt und auf einer Glassinterfritte abgesaugt. Der feuchte Filterkuchen wurde auf der Glassinterfritte mit 2L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumthiocyanat innerhalb von 3 Stunden langsam gewaschen. Anschließend wurde der DMC-Katalysator mit vollentsalztem Wasser nachgewaschen.

Katalysator 10 (erfindungsgemäß)

50g Katalysator B wurden in 1L einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Kaliumbenzoat 2 Stunden unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Der DMC-Katalysator wurde abgesaugt und die beschriebene Behandlung mit frischer Lösung erneut durchgeführt. Anschließend wurde der DMC-Katalysator abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

Bestimmung der Katalysatoraktivität

40

In einem 250 mL-Rührautoklaven wurden 64 g eines Glycerin-Propoxylats der Molmasse ca. 900 g/mol (im folgenden VP900 genannt) mit der entsprechenden Menge

DMC-Katalysator, der zuvor 16 Stunden bei 40°C getrocknet wurde, mittels eines Ultraturrax-Geräts 5 Minuten lang fein dispergiert. Anschließend wurde der Reaktor verschlossen und bei einer Temperatur von 100°C für zwei Stunden bei 3 mbar evakuiert. Anschließend wurden bei 130°C 36 g Propylenoxid innerhalb von 2 Minuten zudosiert und der Druck- und Temperaturverlauf aufgezeichnet. Nach dem vollständigen Abreagieren des Propylenoxids, erkennbar an dem Absinken des Drucks auf ein konstantes Niveau, wurde das Reaktionsprodukt bei 100°C nach Inertisierung mit Stickstoff und Entgasung bei 10 mbar aus dem Autoklaven abgelassen und die Ausbeute bestimmt. Aus den aufgezeichneten Kurven wurden als Maß für die Aktivität die Zeit bis zum Auftreten des ermittelten Maximums (Induktionsperiode), die maximale Temperatur und der maximale Druck entnommen.

Katalysator	Konzentration [ppm]	Induktionsperiode [min]	max. Temp. [°C]	max. Druck [bar]	Ausbeute [g]
Katalysator 1	50	3	229	10,6	97
Katalysator 2	50	6	243	10,7	97
Katalysator 3	50	3	246	10,4	97
Katalysator 4	50	4	232	10,4	97
Katalysator 5	50	2	245	9,7	96
Katalysator 6	50	4	218	10,3	97
Katalysator 7	50	2	232	9,9	96
Katalysator 8	50	2	235	9,9	97
Katalysator 9	50	2	240	10,1	97
Katalysator 10	50	4	240	10,9	97
Katalysator A	50	5	210	9,3	97
Katalysator B	50	4	215	9,5	96

Im Vergleich mit dem jeweiligen Referenzkatalysatoren weisen alle erfindungsgemäßen Katalysatoren entweder eine verkürzte Induktionsperiode, eine höhere Exothermie oder einen höheren Druck auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanidverbindungen, umfassend die Schritte

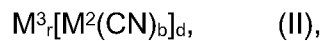
5

- a) Umsetzung der wässrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel (I)



10

mit der wässrigen Lösung einer Cyanometallatverbindung der allgemeinen Formel (II)

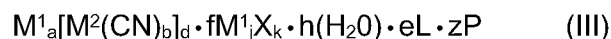


15

gegebenenfalls in Anwesenheit von organischen Liganden, organischen Zusatzstoffen und/oder oberflächenaktiven Mitteln,

zu einer Multimetallcyanidverbindung der allgemeinen Formel (III)

20



- b) Umsetzung der Multimetallcyanidverbindung der allgemeinen Formel (III) mit einem von (II) verschiedenen Salz der allgemeinen Formel (IV)

25



wobei

30

M¹ ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Sr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Ru²⁺, Ru³⁺, Pd²⁺

35

M² ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Ni²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

bedeuten und M¹ und M² gleich oder verschieden sind,

40

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat oder Nitrit (NO₂⁻) oder eine Mischung von zwei oder mehr der voranstehend ge-

nannten Anionen oder eine Mischung von einem oder mehreren der voranstehend genannten Anionen mit einer der ungeladenen Spezies ausgewählt aus CO, H₂O und NO,

- 5 Y ein von X verschiedenes Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend, Halogenid, Sulfat, Hydrogensulfat, Disulfat, Sulfit, Sulfonat (=RSO₃⁻ mit R=C1-C20-Alkyl, Aryl, C1-C20-Alkylaryl), Carbonat, Hydrogencarbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Diphosphat, Borat, Tetraborat, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Tetraphenylborat ist,
- 10
- 15 L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Polyester, Polycarbonat, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide oder deren Mischungen,
- 20 P ein organischer Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure und Maleinsäureanhydridcopolymer, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen und grenzflächenaktive Verbindungen,
- 25 30 Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.
- sowie
- 35 a, b, d, g, n, r, s, j, k und t ganze oder gebrochene Zahlen größer null, e, f, h und z ganze oder gebrochene Zahlen größer gleich null sind,
- wobei
- 40 a, b, d, g, n, j, k und r sowie s und t so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität gewährleistet ist,

M³ Wasserstoff oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeuten, sowie

5 M⁴ Alkalimetallionen oder ein Ammoniumion (NH₄⁺) oder Alkylammoniumion (R₄N⁺, R₃NH⁺, R₂NH₂⁺, RNH₃⁺ mit R= C1-C20-Alkyl) bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Schritten a) und b) die Multimetallcyanidverbindung von der wässrigen Phase abgetrennt wird.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) Verbindung (III) in der wässrigen Lösung des Salzes der allgemeinen Formel (IV) suspendiert wird.

15

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) die Suspension unter Rückfluss gekocht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei einem Druck von 200 bis 1200 hPa durchgeführt wird.

20

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) durch Waschen des in Schritt a) abgetrennten Feststoffs mit einer wässrigen Lösung des Salzes der allgemeinen Formel (IV) durchgeführt wird.

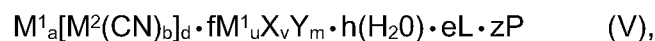
25

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der wässrigen Lösung des Metallsalzes der allgemeinen Formel (IV) in Schritt b) im Bereich zwischen 0,5 und 15 Gew.-% liegt.

30

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wässrigen Lösung des Salzes der allgemeinen Formel (IV) zwischen 4 und 7 liegt.

9. Multimetallcyanidverbindungen der allgemeinen Formel (V)



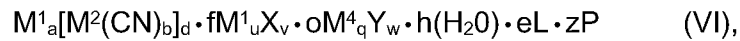
35

wobei u, v und m ganze oder gebrochene Zahlen größer null und so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität gewährleistet ist, und die übrigen Koeffizienten und Indizes die in den allgemeinen Formeln (I) bis (IV) aufgeführten Bedeutungen haben,

40

herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Multimetallcyanidverbindungen der allgemeinen Formel (VI)



- 5 wobei o, q und w ganze oder gebrochene Zahlen größer null und so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität gewährleistet ist, und die übrigen Koeffizienten und Indizes die in den allgemeinen Formeln (I) bis (V) aufgeführten Bedeutungen haben,
- 10 herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
11. Verwendung Multimetallcyanidverbindungen nach Anspruch 9 zur Herstellung von Polyetherpolyolen.
- 15 12. Verwendung Multimetallcyanidverbindungen nach Anspruch 10 zur Herstellung von Polyetherpolyolen.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen nach Anspruch 9 oder 10 eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/068841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J27/26 B01J37/02 B01J37/30 C08G65/26

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 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)
 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	US 6 696 383 B1 (LE-KHAC BI [US] ET AL) 24 February 2004 (2004-02-24) column 2, line 48 - column 3, line 54 column 4, lines 6-22 column 4, line 55 - column 5, line 13 column 5, lines 24-43 examples 1-9,15 claims 1,8	1-13
X	----- EP 1 254 714 A2 (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 6 November 2002 (2002-11-06) paragraphs [0008] - [0014] paragraphs [0020] - [0027] paragraphs [0032] - [0038] examples A,C,1,3 claims 6-9 -----	1-13
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">31 May 2007</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">08/06/2007</p>
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Goebel, Matthias</p>
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/068841

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/39883 A (BAYER AG [DE]; HOFMANN JOERG [DE]; KLINKSIEK BERND [DE]; EHLERS STEPHA) 7 June 2001 (2001-06-07) page 7, line 1 - page 8, line 15; figures 1-3 claims; examples 1-8 -----	1-13
X	WO 01/80994 A (BAYER AG [DE]; HOFMANN JOERG [DE]; EHLERS STEPHAN [US]; KLINKSIEK BERN) 1 November 2001 (2001-11-01) page 3, line 30 - page 7, line 26 page 9, lines 7-15 page 10, line 23 - page 12, line 29 claims 1-3,5-12; examples 1-5 -----	1-13
X	EP 1 258 291 A (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 20 November 2002 (2002-11-20) paragraphs [0008] - [0017] paragraphs [0044] - [0049] paragraphs [0085] - [0092] paragraphs [0097] - [0102] examples 5,11,16,18,20,21,27; compounds V, XI,XVI,XVIII,XX,XXI,XXVII claims 6-9 -----	1-13
X	WO 01/04180 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application page 2, line 28 - page 4, line 17 page 5, lines 11-17 page 6, lines 2-14 examples 1-6,9-11 claim 1 -----	1-9,11, 13
A	-----	10,12
X	WO 2004/044034 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; WEHMEYER RICHARD M [US]) 27 May 2004 (2004-05-27) example 10 -----	9,11,13
X	WO 99/44739 A (BASF AG [DE]; GROSCH GEORG HEINRICH [DE]; LARBIG HARALD [DE]; LORENZ R) 10 September 1999 (1999-09-10) example 1 -----	9,11,13
X	WO 99/56874 A (ARCO CHEM TECH [US]; LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NE [NL]) 11 November 1999 (1999-11-11) page 7, line 24 - page 9, line 7 page 9, line 25 - page 10, line 5 claims 1-7; examples -----	9,11,13
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/068841

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2006/103212 A (BASF AG [DE]; HINZ WERNER [US]; WILDESON JACOB [DE]; DEXHEIMER EDWARD) 5 October 2006 (2006-10-05) example 4 -----	9, 11, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/068841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6696383	B1	24-02-2004	BR 0304147 A	08-09-2004
			CA 2441185 A1	20-03-2004
			CN 1494946 A	12-05-2004
			EP 1400281 A1	24-03-2004
			JP 2004114037 A	15-04-2004
			KR 20040025838 A	26-03-2004
			MX PA03008434 A	29-10-2004
			PL 362241 A1	22-03-2004
			SG 107154 A1	29-11-2004
			US 2004116281 A1	17-06-2004
			US 2004102314 A1	27-05-2004
EP 1254714	A2	06-11-2002	AT 298629 T	15-07-2005
			BR 0201570 A	10-06-2003
			CA 2383454 A1	02-11-2002
			CN 1383918 A	11-12-2002
			DE 10121312 A1	07-11-2002
			ES 2243616 T3	01-12-2005
			HU 0201414 A2	28-11-2002
			JP 2002338681 A	27-11-2002
			KR 20020084814 A	11-11-2002
			MX PA02004339 A	28-01-2003
			PL 353695 A1	04-11-2002
			PT 1254714 T	31-10-2005
			SG 102046 A1	27-02-2004
			WO 0139883	A
AU 1860201 A	12-06-2001			
BR 0015970 A	16-07-2002			
CA 2392819 A1	07-06-2001			
CN 1407913 A	02-04-2003			
CZ 20021921 A3	16-10-2002			
DE 19958355 A1	07-06-2001			
EP 1244519 A1	02-10-2002			
ES 2258985 T3	16-09-2006			
HK 1054710 A1	27-05-2005			
HU 0203666 A2	28-04-2003			
JP 2003515440 T	07-05-2003			
MX PA02005478 A	28-01-2003			
PL 355412 A1	19-04-2004			
PT 1244519 T	30-06-2006			
TW 572782 B	21-01-2004			
US 6780813 B1	24-08-2004			
WO 0180994	A	01-11-2001	AT 270148 T	15-07-2004
			AU 6021701 A	07-11-2001
			BR 0110117 A	11-02-2003
			CA 2406526 A1	17-10-2002
			CN 1424937 A	18-06-2003
			CZ 20023475 A3	12-02-2003
			EP 1276563 A1	22-01-2003
			ES 2223846 T3	01-03-2005
			HU 0300622 A2	28-07-2003
			JP 2003531251 T	21-10-2003
			MX PA02010329 A	23-05-2003
			PL 358096 A1	09-08-2004
			PT 1276563 T	29-10-2004
			RU 2284218 C2	27-09-2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/068841

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0180994	A		US 2003158449 A1	21-08-2003
EP 1258291	A	20-11-2002	BR 0201622 A CA 2384552 A1 CN 1383919 A DE 10122020 A1 HU 0201506 A2 JP 2003034724 A KR 20020085806 A MX PA02004514 A PL 353720 A1 SG 102680 A1 US 2002198099 A1	11-03-2003 07-11-2002 11-12-2002 14-11-2002 28-12-2002 07-02-2003 16-11-2002 16-08-2005 18-11-2002 26-03-2004 26-12-2002
WO 0104180	A	18-01-2001	AU 5921000 A CN 1360608 A EP 1196473 A1 JP 2003504465 T MX PA02000305 A	30-01-2001 24-07-2002 17-04-2002 04-02-2003 21-06-2002
WO 2004044034	A	27-05-2004	AU 2003301912 A1 BR 0315469 A CA 2504921 A1 CN 1735647 A EP 1562999 A1 JP 2006505673 T KR 20050084970 A MX PA05004922 A	03-06-2004 23-08-2005 27-05-2004 15-02-2006 17-08-2005 16-02-2006 29-08-2005 18-08-2005
WO 9944739	A	10-09-1999	DE 19809539 A1 EP 1060020 A1 US 6362126 B1	09-09-1999 20-12-2000 26-03-2002
WO 9956874	A	11-11-1999	AU 3823199 A BR 9911018 A CA 2331035 A1 CN 1299300 A EP 1079926 A1 HU 0102308 A2 ID 27584 A JP 2002513818 T US 6063897 A	23-11-1999 06-02-2001 11-11-1999 13-06-2001 07-03-2001 28-10-2001 12-04-2001 14-05-2002 16-05-2000
WO 2006103212	A	05-10-2006	US 2006223972 A1	05-10-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/068841

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J27/26 B01J37/02 B01J37/30 C08G65/26

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 696 383 B1 (LE-KHAC BI [US] ET AL) 24. Februar 2004 (2004-02-24) Spalte 2, Zeile 48 - Spalte 3, Zeile 54 Spalte 4, Zeilen 6-22 Spalte 4, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 13 Spalte 5, Zeilen 24-43 Beispiele 1-9,15 Ansprüche 1,8	1-13
X	EP 1 254 714 A2 (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 6. November 2002 (2002-11-06) Absätze [0008] - [0014] Absätze [0020] - [0027] Absätze [0032] - [0038] Beispiele A,C,1,3 Ansprüche 6-9	1-13
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Mai 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/06/2007

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

Goebel, Matthias

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/068841

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/39883 A (BAYER AG [DE]; HOFMANN JOERG [DE]; KLINKSIEK BERND [DE]; EHLERS STEPHA) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Seite 7, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 15; Abbildungen 1-3 Ansprüche; Beispiele 1-8	1-13
X	WO 01/80994 A (BAYER AG [DE]; HOFMANN JOERG [DE]; EHLERS STEPHAN [US]; KLINKSIEK BERN) 1. November 2001 (2001-11-01) Seite 3, Zeile 30 - Seite 7, Zeile 26 Seite 9, Zeilen 7-15 Seite 10, Zeile 23 - Seite 12, Zeile 29 Ansprüche 1-3,5-12; Beispiele 1-5	1-13
X	EP 1 258 291 A (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 20. November 2002 (2002-11-20) Absätze [0008] - [0017] Absätze [0044] - [0049] Absätze [0085] - [0092] Absätze [0097] - [0102] Beispiele 5,11,16,18,20,21,27; Verbindungen V, XI,XVI,XVIII,XX,XXI,XXVII Ansprüche 6-9	1-13
X	WO 01/04180 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 18. Januar 2001 (2001-01-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 28 - Seite 4, Zeile 17 Seite 5, Zeilen 11-17 Seite 6, Zeilen 2-14 Beispiele 1-6,9-11 Anspruch 1	1-9,11, 13
A		10,12
X	WO 2004/044034 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; WEHMEYER RICHARD M [US]) 27. Mai 2004 (2004-05-27) Beispiel 10	9,11,13
X	WO 99/44739 A (BASF AG [DE]; GROSCH GEORG HEINRICH [DE]; LARBIG HARALD [DE]; LORENZ R) 10. September 1999 (1999-09-10) Beispiel 1	9,11,13
X	WO 99/56874 A (ARCO CHEM TECH [US]; LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NE [NL]) 11. November 1999 (1999-11-11) Seite 7, Zeile 24 - Seite 9, Zeile 7 Seite 9, Zeile 25 - Seite 10, Zeile 5 Ansprüche 1-7; Beispiele	9,11,13

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/068841

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 2006/103212 A (BASF AG [DE]; HINZ WERNER [US]; WILDESON JACOB [DE]; DEXHEIMER EDWARD) 5. Oktober 2006 (2006-10-05) Beispiel 4 -----	9, 11, 13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/068841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 6696383	B1	24-02-2004	BR 0304147 A	08-09-2004
			CA 2441185 A1	20-03-2004
			CN 1494946 A	12-05-2004
			EP 1400281 A1	24-03-2004
			JP 2004114037 A	15-04-2004
			KR 20040025838 A	26-03-2004
			MX PA03008434 A	29-10-2004
			PL 362241 A1	22-03-2004
			SG 107154 A1	29-11-2004
			US 2004116281 A1	17-06-2004
			US 2004102314 A1	27-05-2004
			EP 1254714	A2
BR 0201570 A	10-06-2003			
CA 2383454 A1	02-11-2002			
CN 1383918 A	11-12-2002			
DE 10121312 A1	07-11-2002			
ES 2243616 T3	01-12-2005			
HU 0201414 A2	28-11-2002			
JP 2002338681 A	27-11-2002			
KR 20020084814 A	11-11-2002			
MX PA02004339 A	28-01-2003			
PL 353695 A1	04-11-2002			
PT 1254714 T	31-10-2005			
SG 102046 A1	27-02-2004			
WO 0139883	A	07-06-2001		
			AU 1860201 A	12-06-2001
			BR 0015970 A	16-07-2002
			CA 2392819 A1	07-06-2001
			CN 1407913 A	02-04-2003
			CZ 20021921 A3	16-10-2002
			DE 19958355 A1	07-06-2001
			EP 1244519 A1	02-10-2002
			ES 2258985 T3	16-09-2006
			HK 1054710 A1	27-05-2005
			HU 0203666 A2	28-04-2003
			JP 2003515440 T	07-05-2003
			MX PA02005478 A	28-01-2003
			PL 355412 A1	19-04-2004
			PT 1244519 T	30-06-2006
			TW 572782 B	21-01-2004
			US 6780813 B1	24-08-2004
			WO 0180994	A
AU 6021701 A	07-11-2001			
BR 0110117 A	11-02-2003			
CA 2406526 A1	17-10-2002			
CN 1424937 A	18-06-2003			
CZ 20023475 A3	12-02-2003			
EP 1276563 A1	22-01-2003			
ES 2223846 T3	01-03-2005			
HU 0300622 A2	28-07-2003			
JP 2003531251 T	21-10-2003			
MX PA02010329 A	23-05-2003			
PL 358096 A1	09-08-2004			
PT 1276563 T	29-10-2004			
RU 2284218 C2	27-09-2006			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/068841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0180994	A		US 2003158449 A1	21-08-2003
EP 1258291	A	20-11-2002	BR 0201622 A	11-03-2003
			CA 2384552 A1	07-11-2002
			CN 1383919 A	11-12-2002
			DE 10122020 A1	14-11-2002
			HU 0201506 A2	28-12-2002
			JP 2003034724 A	07-02-2003
			KR 20020085806 A	16-11-2002
			MX PA02004514 A	16-08-2005
			PL 353720 A1	18-11-2002
			SG 102680 A1	26-03-2004
			US 2002198099 A1	26-12-2002
WO 0104180	A	18-01-2001	AU 5921000 A	30-01-2001
			CN 1360608 A	24-07-2002
			EP 1196473 A1	17-04-2002
			JP 2003504465 T	04-02-2003
			MX PA02000305 A	21-06-2002
WO 2004044034	A	27-05-2004	AU 2003301912 A1	03-06-2004
			BR 0315469 A	23-08-2005
			CA 2504921 A1	27-05-2004
			CN 1735647 A	15-02-2006
			EP 1562999 A1	17-08-2005
			JP 2006505673 T	16-02-2006
			KR 20050084970 A	29-08-2005
			MX PA05004922 A	18-08-2005
WO 9944739	A	10-09-1999	DE 19809539 A1	09-09-1999
			EP 1060020 A1	20-12-2000
			US 6362126 B1	26-03-2002
WO 9956874	A	11-11-1999	AU 3823199 A	23-11-1999
			BR 9911018 A	06-02-2001
			CA 2331035 A1	11-11-1999
			CN 1299300 A	13-06-2001
			EP 1079926 A1	07-03-2001
			HU 0102308 A2	28-10-2001
			ID 27584 A	12-04-2001
			JP 2002513818 T	14-05-2002
			US 6063897 A	16-05-2000
WO 2006103212	A	05-10-2006	US 2006223972 A1	05-10-2006