

(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2008-506795  
(P2008-506795A)

(43) 公表日 平成20年3月6日(2008.3.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 85/00 (2006.01)</b>	CO8G 85/00	4J001
<b>CO8G 63/78 (2006.01)</b>	CO8G 63/78	4J029
<b>CO8G 79/04 (2006.01)</b>	CO8G 79/04	4J030
<b>CO8G 69/28 (2006.01)</b>	CO8G 69/28	4J031

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2007-520707 (P2007-520707)  
 (86) (22) 出願日 平成17年7月2日 (2005.7.2)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年3月15日 (2007.3.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/007171  
 (87) 国際公開番号 W02006/007966  
 (87) 国際公開日 平成18年1月26日 (2006.1.26)  
 (31) 優先権主張番号 102004034708.5  
 (32) 優先日 平成16年7月17日 (2004.7.17)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 507143897  
 ルルギ・ツィンマー・ゲゼルシャフト・ミ  
 ト・ベシュレンクテル・ハフツング  
 ドイツ連邦共和国、60295 フランク  
 フルト・アム・マイン、ルルギアレー、5  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100093919  
 弁理士 奥村 義道  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛冶澤 實  
 (72) 発明者 ケンプ・ルードルフ  
 ドイツ連邦共和国、63584 グリュン  
 ダウ、プファルガッセ、22

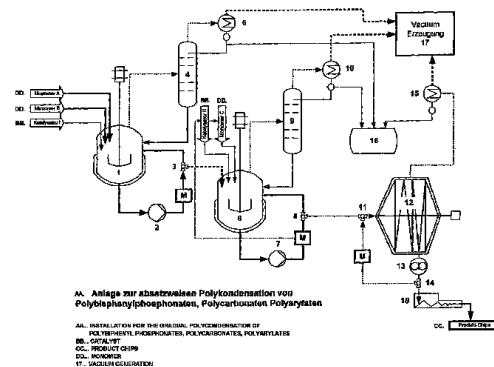
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融縮合によってポリマーをバッチ式に製造する方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 高分子量のポリホスホナート、ポリスルホン、ポリアリーレート、ポリアミド、ポリアリーレンエーテルまたはポリエーテルケトン、ヒドロキシ-、カルボキシ-、酸無水物-、リン酸-、ホスホン酸-、ホスホナート-、ホスフィノ-、ホスフィナート-、カルボニル-、スルホニル-、スルホナート-、シロキサン-またはアミノ基を持つモノマー化合物それ自体をまたは少なくとも1種類のジフェノール、ジアルコール、ジアミンまたはジカルボナート成分と一緒に溶融縮合することによってバッチ式に製造する方法の提供。

【解決手段】 a) バッチ式に運転される第一反応器(1)においてエステル化およびエステル交換触媒の存在下にエステル化またはエステル交換並びに予備縮合を実施し; b) 次の場合によっては、バッチ式に運転される中間反応器(6)において場合によっては1種類以上の他のモノマー、他の触媒および添加剤の添加下に重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されりまで行いそしてc) 最後に、バッチ式に運転される最終反応器(12)において所望の重縮合度または粘度が達成され



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

高分子量のポリホスホナート、ポリスルホン、ポリアリーレート、ポリアミド、ポリアリーレンエーテルまたはポリエーテルケトン、ヒドロキシ-、カルボキシ-、酸無水物-、リン酸-、ホスホン酸-、ホスホナート-、ホスフィノ-、ホスフィナート-、カルボニル-、スルホニル-、スルホナート-、シロキサン-またはアミノ基を持つモノマー化合物それ自体をまたは少なくとも1種類のジフェノール、ジアルコール、ジアミンまたはジカルボナート成分と一緒に溶融縮合することによってバッチ式に製造する方法において、

a) バッチ式に運転される第一反応器(1)においてエステル化およびエステル交換触媒の存在下にエステル化またはエステル交換並びに予備縮合を実施し;

b) 次の場合によっては、バッチ式に運転される中間反応器(6)において場合には1種類以上の他のモノマー、他の触媒および添加剤の添加下に重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されりまで行いそして

c) 最後に、バッチ式に運転される最終反応器(12)において所望の重縮合度または粘度が達成されるまで縮合を続け、そして

d) 場合によっては、二つより多い官能基を持つ分岐分子を

- エステル化またはエステル交換の前または間に、

- 場合によっては中間反応器において実施される重縮合の前または間に、または

- 最終反応器で実施される重縮合の前または間に添加し、

その際に反応器中での滞留時間を5分~15時間の間に順守し、反応器(1)および(6)での温度を180~300 にそして反応器(12)での温度を240~400 に調整しそして縮合の際に生じる蒸気を吸い取りながら反応器(1)および中間反応器(6)中の圧力を連続的にまたは段階的に2000から100 mbarにそして反応器(12)においては100~0.01 mbarにまで下げることの特徴とする、上記方法。

## 【請求項 2】

第一反応器(1)で得られる予備縮合物を、1種類以上の他のモノマー、他の触媒および場合によってはあるいは在るかもしれない添加物の同時添加下に、中間反応器(6)を省いて直接的に最終反応器(12)に供給しそしてそこで重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されるまで行い、その際に、生じた分解生成物との重縮合反応の間に洩れ出すモノマーを凝縮物として集めそして次に蒸留により後処理する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

第一反応器(1)で予備縮合物を製造する際に分解生成物と一緒に蒸気として洩れ出すモノマーを第一反応器(1)に戻し、他方、分解生成物を凝縮物として排除しそして第一反応器において生じる予備縮合物を他の1種類以上のモノマー、他の触媒および場合によってはあるかもしれない添加物の添加後に、中間反応器(6)を省いて直接的に最終反応器(12)に供給しそしてそこで重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されるまで行うことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

分解生成物蒸気から分別凝縮および/または蒸留によってモノマーを回収しそしてプロセスに戻す、請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 5】

反応器中での圧力を直線的にまたは段階的に下げそして直ぐ後の反応器において直ぐ前の反応器における高さの最大で半分までに下げる、請求項1~4のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 6】

反応器(1)で製造された、エステル化および/またはエステル交換された予備縮合物が20構造単位までの平均鎖長を有する、請求項1~5のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 7】

中間反応器(6)から得られる生成物が15~35構造単位の平均鎖長を有する、請求項

10

20

30

40

50

1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

最終反応器 ( 1 2 ) から得られる生成物が 3 0 ~ 1 0 0 の構造単位の平均鎖長を有する請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

縮合反応の経過を流動特性、圧力波挙動の変化および / または光学的性質の変化を連続的に測定することによってチェックする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 0】

他のモノマー、安定剤、流動性改善剤および / または添加物の添加によって縮合生成物の流動特性を調整する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 1 1】

各反応器における生成物をそれぞれの滞留時間の間、循環する、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一つに記載の方法を実施する装置において、少なくとも最終反応器 ( 1 2 ) が水平に配置された容器で構成されており、該容器が 0 . 5 : 1 ~ 5 : 1、好ましくは 0 . 7 : 1 . 3 ~ 3 : 1 の直径 : 長さ - 比を有することを特徴とする、上記装置。

【請求項 1 3】

管状導管が加熱用ジャケットを備えており、該ジャケットの温度が導管を通る生成物の融点より少なくとも 2 °C、最高 2 0 °C 高い、請求項 1 2 に記載の装置。

20

【請求項 1 4】

最終反応器 ( 1 2 ) が薄いフィルムを製造するためにおよび回転ディスクの上に持ち込まれる生成物を掻き落とすために反応器壁に固定要素を備えている、請求項 1 2 または 1 3 に記載の装置。

【請求項 1 5】

水平型最終反応器 ( 1 2 ) の反応器軸は両側の蓋を連通するだけで設けられている、請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれか一つに記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0 0 0 1】

本発明の対象は、高分子量のポリホスホナート、ポリスルホン、ポリアリーレート、ポリアミド、ポリアリーレンエーテルまたはポリエーテルケトン、ヒドロキシ -、カルボキシ -、酸無水物 -、リン酸 -、ホスホン酸 -、ホスホナート -、ホスフィノ -、ホスフィナート -、カルボニル -、スルホニル -、スルホナート -、シロキサン - またはアミノ基を持つモノマー化合物それ自体をまたは少なくとも 1 種類のジフェノール、ジアルコール、ジアミンまたはジカルボナート成分と一緒に溶融縮合することによってバッチ式に製造する方法および装置である。

【0 0 0 2】

更に本発明は、長鎖または短鎖の一つまたは複数の分岐を持ち且つ星状、くし形、ブッシュ状、樹木状または樹枝状分岐構造を規則的なまたは統計的な分布で有するポリマーおよびコポリマーを製造する方法にも関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 3】

ドイツ特許第 3 , 1 1 1 , 6 5 3 号明細書から公知のポリホスホナートの製造方法の場合には、実験室規模において一般的である様な処方および方法によってジヒドロキシジフェニルまたは他のビスフェノール類またはメチルホスホン酸から段階的に進められる多数の方法段階において、ポリホスホナートが製造される。実験室規模で製造される他のポリマーの例は D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter の “Praktikum der makromolekularen Stoffe ( 巨大分子物質の実験 ) ”、Wiley-VCH 出版社、ワインハイム、1999 にある。この刊

50

行物においては、実験室規模で減圧下で同時に窒素を圧入しながら蒸留および方法を実施することが説明されている。この方法は多大な経費を必要とし、実験室規模でしか使用できない。この場合には、工業用装置では実質的に決して達成できない様な、容積と壁面との良好な比およびそれ故の非常に良好な熱伝導速度が達成される。例えば容積は半径の3乗で増加するが、壁面は半径の2乗でしか増加しない。例えば容積と壁面積との比は、例えば半分まで充填した1Lの丸底フラスコでは1.9でありそして半分充填した2000Lの球状容器では2.6である。これによって長い滞留時間を受け入れなければならないかまたは熱を伝達する部材によって面積損を相殺しなければならない。反応の際に、反応混合物から外に放出しなければならない分解生成物も生ずる場合にも、ここでも面積は容積に比例して減少する。このことは比較的長い滞留時間をもたらすかまたは反応容積の顕著な攪拌を実現する攪拌機関の様な要素を設けさせる。

10

#### 【0004】

それ故に実験室規模で実施される方法を工業的な反応装置に転化することは殆ど直接的に行うことができず、且つ方法の経過を変えることが必然的に必要とされることがわかっている。多くの場合、特にポリマーの製造の場合には、一般に使用される高温のもとではポリマーの分解および分解反応が生じるので、長い滞留時間で実施することは許容されない。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

それ故に本発明の課題は、方法の経過およびそのために使用される装置の構造を互いに調和させて、ポリマーの分解および分解反応を生じさせないようにすることによって上述の欠点を回避することである。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

それ故に本発明の方法は、減圧下での短い滞留時間のもとでモノマーの溶融縮合によって製造されるポリマーが実質的に変色することなく且つゲルを含まないことに特徴がある。これは、多段階法において最初に低温で僅かな熱負荷下に予備縮合物を製造し、次いでそれを高温で特別な反応器において重縮合および最終縮合に付することによって達成される。

30

#### 【0007】

バッチ式で実施される予備縮合の場合に、溶融物の反応および滞留スペクトルに関して実証されていた、高粘性生成物のための攪拌式容器または攪拌式容器カスケードは、最適な解決手段ではないことがわかっている。非常に大きい反応容積の場合に攪拌機の働き、および循環流を妨害する内部構造物が反応空間でのモノマーおよび重縮合物の分配に同様に重要な影響を及ぼすことも考慮するべきである。特に色品質を悪化させる副反応を生ずる傾向のある重合の場合には、貫流され難い反応器中におよび熱交換表面に長く滞留し過ぎることが問題である。かゝる場所での滞留時間が長過ぎる場合には、特に重縮合反応の場合に鎖成長と同時にポリマー鎖の分解が生じる。

#### 【0008】

殆どの合成樹脂は、燃焼の際に溶融しそして滴り落ちるという不都合な性質を有している。

40

#### 【0009】

これらの欠点は分岐分子をポリマー鎖におよび分岐に組み入れることによって回避される。分岐の付加によって流動特性は、加熱の影響の元での滴り落ちがもはや生じ得ないように変更され得る。

#### 【0010】

更に分岐点の数および種類によって、特別な性質を伴うくし形、ブッシュ状および/または星型ポリマー骨格が形成される。例えば、鱗茎形態(Zwiebelbildung)とも称される薄片気泡の場合の流動性向上能力が、あたかも特に薄くかつ安定なフィルムを引抜くかま

50

たは帯状ガラス板を押出す様に有利に影響する少ない長鎖分岐が特に適している。

【0011】

本発明の課題は、できるだけ均一で狭い分子量分布を有するポリホスホナート、ポリスルホン、ポリアリーレート、ポリアミド、ポリアリーレンエーテルまたはポリエーテルケトンとを溶融縮合によって製造することである。得られる生成物は黒色の粒子を含まず、高々全く僅かな黄変しか有さずそして長鎖または短鎖の分岐にもかかわらず実質的にゲルを有していなるべきでない。

【0012】

この課題は、高分子量のポリホスホナート、ポリスルホン、ポリアリーレート、ポリアミド、ポリアリーレンエーテルまたはポリエーテルケトンとを、ヒドロキシ -、カルボキシ -、酸無水物 -、リン酸 -、ホスホン酸 -、ホスホナート -、ホスフィノ -、ホスフィナート -、カルボニル -、スルホニル -、スルホナート -、シロキサン - またはアミノ基を持つモノマー化合物それ自体をまたは少なくとも1種類のジフェノール、ジアルコール、ジアミンまたはジカルボナート成分と一緒に溶融縮合することによってバッチ式に製造する方法において、

a) バッチ式に運転される第一反応器(1)においてエステル化およびエステル交換触媒の存在下にエステル化またはエステル交換並びに予備縮合を実施し;

b) 次に場合によっては、バッチ式に運転される中間反応器(6)において場合によっては1種類以上の他のモノマー、他の触媒および添加剤の添加下に重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されりまで行いそして

c) 最後に、バッチ式に運転される最終反応器(12)において所望の重縮合度または粘度が達成されるまで縮合を続け、そして

d) 場合によっては、二つより多い官能基を持つ分岐分子を

- エステル化またはエステル交換の前または間に、
- 場合によっては中間反応器において実施される重縮合の前または間に、または
- 最終反応器で実施される重縮合の前または間に添加し、

その際に反応器中での滞留時間を5分~15時間の間に順守し、反応器(1)および(6)での温度を180~300 にそして反応器(12)での温度を240~400 に調整しそして縮合の際に生じる蒸気を吸い取りながら反応器(1)および中間反応器(6)中の圧力を滞留時間に互って2000から100mbarにそして反応器(12)においては100~0.01mbarにまで下げることとを特徴とする、上記方法によって解決される。

【0013】

この場合、上記の条件のもとでは、中間反応器(6)において中でもブッシュ状の長鎖または短鎖の分岐が生じ、他方、最終反応器(12)においては統計的でそしてくし形の分岐が生じる。

【0014】

特に有利な一つの方法は、第一反応器(1)で得られる予備縮合物を、1種類以上の他のモノマー、他の触媒および場合によってはあるいは在るかもしれない添加物の同時添加下に、中間反応器(6)を省いて直接的に最終反応器(12)に供給しそしてそこで重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されるまで行い、その際に、生じた分解生成物との縮合反応の間に洩れ出るモノマーを凝縮物として集めそして次に蒸留により後処理することを本質とする。

【0015】

別の一つの方法は、第一反応器(1)で予備縮合物を製造する際に分解生成物と一緒に蒸気として洩れ出すモノマーを第一反応器(1)に戻し、他方、分解生成物を凝縮物として排出しそして第一反応器において生じる予備縮合物を他の1種類以上のモノマー、他の触媒および場合によってはあるかもしれない添加物の添加後に、中間反応器(6)を省いて直接的に最終反応器(12)に供給しそしてそこで重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されるまで行うことを特徴とする。これらの方法は図1、2および3に例示

されている。

【0016】

この場合、モノマーは充填ゲートを通して不活性雰囲気中でモノマー用容器（図には記載していない）に不連続的に搬送される。この容器から次いで、バッチ式に製造すべきポリマーの量によって決まる予め規定した質量が、周辺温度のもとで固体で存在する場合には、粉末モノマーとして第一反応器（1）に供給される。周辺温度において液体で存在するモノマーは不活性化された容器から気密な運搬機関によって反応器（1）に送られる。意図する反応条件のもとでのモノマーの揮発性次第で、等モル比（1：1）を超える量のモノマーを計量供給する。反応の間に分解生成物と一緒に洩れ出すモノマーの濃度を一定に維持するために、蒸気を精留塔（4）に供給する。この塔の運転は、難揮発性モノマーが底部に集まりそして反応器（1）に再び戻されるように行う。易揮発性分解生成物は塔（4）の頂部に到達し、凝縮器（5）で凝縮させ、塔（4）の部分流として還流液として再び戻される。還流比は塔（4）によるモノマーの分離効率に依存している。勿論、バッチ運転中の転化率の増加に連れて蒸気中の分解生成物とモノマーとのモル比が変化するので、運転条件はこの事実に従わなければならない。

10

【0017】

反応器（1）においけるエステル化段階および/またはエステル交換段階においては、比較的高い温度でかつ適当の触媒の存在下に第一の反応が行われる。この反応器から得られるエステル化生成物またはエステル交換生成物は図1によれば、ポンプ（2）および弁（3）を通過して、決められた滞留時間が達成されるまで循環されそして生成物は弁（3）の切換によって中間反応器（6）に供給することができ、そこには別のモノマー、例えば三つ、四つおよび/またはそれ以上の官能基を持つモノマーを一度にまたは相前後して添加することができる。この場合、本発明によればポンプ（7）および弁（8）を通過して流れる生成物の常に変化する性質を例えばドイツ特許出願第10,200,228号明細書に従う流動特性の連続測定によって、ドイツ特許出願10,347,826号明細書に従う圧力波挙動(Druckwellenverhalten)の変化または公知のFTIR-、NIR-またはUW-スペクトロスコピーの方法に従うスペクトロスコピー特性の変化によってチェックする。この場合、変性用モノマーの添加量は重縮合物の性質を連続的にコントロールすることによって制御するのが特に有利である。

20

【0018】

予備反応した生成物とのこれらの後反応および/または続く反応の間に遊離する追加的な分解生成物は添加されたモノマー成分も含有している。これらの大抵非常に高価である生成物を経済的に利用することを保証しそして分解生成物で著しく希釈されたものから回収する必要がないように、精留塔（9）に蒸気を供給する。精留塔（9）の運転は、難揮発性モノマーが底部に集まりそして反応器（9）に再び導入されるように行う。易揮発性の分解生成物は塔（9）の頂部に至り、凝縮器（10）において凝縮されそして塔（9）の部分流として還流系に戻される。塔（9）へ向う一部生成物と収集容器（16）に供給される部分とによって決まる還流比は、塔（9）に於けるモノマーの分離効率に左右される。勿論、バッチ式運転での転化率の増加に連れて蒸気中の分解生成物とモノマーのモル比は変化しそして運転条件はこの事実に従わなければならない。

30

40

【0019】

この反応器から得られるポリマーは図1に従って弁（8および11）を通過して、例えばヨーロッパ特許出願第1,251,957号明細書に記載されている様な特別に形成された最終反応器の重縮合反応器（12）に至る。この反応器は、直径と長さとの比0.5：1～5：1、好ましくは0.7：1.3～3：1を持つ水平に配置された容器で構成されている。このものは固定された攪拌要素を備えた実質的に水平状態で運転される軸を有しており、そこからポリホスホナート、ポリアリレート、ポリスルホナートまたはポリエーテルケトン並びにそれらのコポリマーが歯車式ポンプによって最終反応器から引き出される。管状導管は、温度が該導管内を案内される生成物の融点より少なくとも2 高く最高で20 高い加熱ジャケットを備えている。最終反応器は、薄いフィルムを製造するため

50

におよび回転ディスクの上に持ち込まれる生成物を掻き落とすために反応器壁に固定要素を備えており、その際に反応器軸は両側の蓋を連通してことだけで設置されている。

【0020】

予備縮合物は最終反応器において5分から15時間、好ましくは15～600分の溶融物滞留時間、重縮合される。温度は反応器(1)および/または中間反応器(6)においては180～300に維持し、他方、最終反応器(12)においては240～400の範囲に高める。この場合、蒸気ジェット流および/または機械的送風器(17)によって、反応の際に遊離する蒸気が各反応器から吸い取られそしてエステル化反応器および/またはエステル交換反応器(1)中並びに中間反応器(6)中の圧力を連続的にまたは段階的に2000mbarから100mbarに下げそして最終反応器においては100～0.1mbarに下げる。反応器(1)において圧力を、完全エステル交換および20の構造単位までの鎖繰り返し単位の最初の予備縮合を達成した後に始めて圧力を徐々に直線的にまたは段階的に下げるのが特に有利であることが判っている。このやり方によって、大きい気泡の形成が避けられる。この気泡は破裂の際に、ガス流または分解生成物蒸気流によってポリマー粒子も一緒に連れていってしまう。

10

【0021】

図2に示した方法のコンセプトは、装置設備の費用を少なくするべき場合に特に有利である。この場合、上述のポリマーの製造は、モノマーを不活性雰囲気のもとに置かれたモノマー容器(図示していない)からの充填弁を通して段階的に搬送することによって解決される。この容器から、製造すべきポリマーの量によって決められる確り予め決められた質量を第一反応器(1)に供給する。モノマーが雰囲気温度において固体である場合には、該モノマーは粉末状態で供給される。該モノマーが雰囲気温度で液体である場合には、モノマーは不活性にされた容器から気密な搬送機関によって反応器(1)に導入される。意図する反応条件のもとでのモノマーの揮発性次第で等モル量(1:1)を超えるモノマーを計量供給する。

20

【0022】

図1に記載した方法と相違してここでは分解生成物との反応の間に洩れ出るモノマーの精留を行わない。反応器から洩れ出る蒸気は凝縮器(19)において凝縮されそして凝縮液収集容器(16)に供給される。

【0023】

反応器(1)でのエステル化段階および/またはエステル交換段階では高温でかつ触媒添加下に第一反応を実施する。この場合に得られるエステル化生成物またはエステル交換生成物を図2に従ってポンプ(2)および弁(3)を通して、決定された粘度が達成されるまでの間、循環供給しそして次に生成物を弁(3)の切換によって最終反応器(12)に供給する。他のモノマー、例えば三つ、四つおよび/またはそれ以上の官能基を持つモノマーを反応器(1)の循環導管に一度にまたは相前後して添加する。この場合、本発明に従ってポンプ(2)および弁(3)を通して循環ポンプ供給される生成物の常に変化する性質を、例えばドイツ特許出願公開第10,200,228号明細書に従う流動特性の連続測定によって、ドイツ特許出願公開第10,347,826号明細書に従う圧力波挙動の変化または公知のFTIR-、NIR-またはUV-スペクトロスコピーの方法に従う光学特性の変化の測定によってチェックする。変性モノマーの添加を縮合生成物の性質をコントロールすることによって行なうのが特に有利である。

30

40

【0024】

予備反応した生成物とのこれらの後反応および/または続く反応の間に遊離する追加的な分解生成物を同様に凝縮させそして容器(16)に集める。反応器(1)から得られるポリマーは図2に従って、例えばヨーロッパ特許出願公開第1,251,957号明細書に記載されている様な特別に製作された最終反応器に至る。この反応器は実質的に水平状態で運転される軸およびそれに固定された攪拌要素を有し、得られる縮合物は歯車式ポンプで最終反応器から引き出される。その際、弁(14)は、所望の重縮合が達成されるまで、重縮合物を弁(14)を通して反応器(12)に供給される様に調整される。重縮合

50

の最終に達した後に弁(14)は、最終生成物がポンプ(13)によって顆粒化装置(18)に送られる様に切換られそして急冷後にポリマー切片に切断される。

【0025】

反応器(12)から吸い出される蒸気は凝縮器(21)において凝縮し、そして容器(16)に集められる。各バッチの製造の中断後に集めた凝縮液をポンプ(23)によって蒸留および精留(24)に送り、そこにおいて始めて易揮発性生成物を頂部を通して排出する。その際に塔(24)の運転は、難揮発性モノマーを底部に集めそして容器(28、29、30)に集める。易揮発性分解生成物は塔(24)の頂部に至り、凝縮器(25)で凝縮されそして塔(24)の部分流として弁(35)を通過してプロセスに戻される。塔(24)の後の生成物の部分と弁(34、35)を通過して収集容器(26、27)に送られる部分とによって決まる還流比は有効率および精留すべき物質に左右される。

10

【0026】

図1および2に記載した方法と相違して、図3に記載の方法では、反応の間に分解生成物と一緒に洩れ出てくるモノマーの同時精留が行われる。該モノマーは反応器(1)から蒸気として洩れ出しそして塔(4)に戻される。その際に分解生成物よりも高沸点のモノマーが凝縮されそして底部生成物として反応器(1)に戻される。頂部を通して離れる低沸点成分または分解生成物は凝縮器(5)で凝縮される。この凝縮液は塔循環流と流出すべき生成物に分けられ、後者は凝縮液収集容器(16)に送られる。

【0027】

反応器(1)でのエステル化段階および/またはエステル交換段階では高温および触媒Iの添加のもとでモノマーAおよびBの第一の反応が行われる。この場合にAおよびBから製造されるエステル化生成物またはエステル交換生成物は図3に従ってポンプ(2)および弁(3)を通過して、所定の粘度に達するまでの間、循環される。その後弁(3)の切換によって最終反応器(12)への供給が行われる。他のモノマー、例えば3つ、4つおよび/またはそれ以上の官能基を持つモノマーを反応器(1)への循環系に一度にまたは相前後して添加する。この場合に本発明に従って、ポンプ(2)および弁(3)を通過してポンプで循環搬送される生成物の常に変化する性質を、例えばドイツ特許出願公開第10、200、228号明細書に従う流動特性の連続測定によって、ドイツ特許出願公開第10、347、826号明細書に従う圧力波挙動の変化または公知のFTIR、NIRまたはUV-スペクトロスコピーの方法に従う光学特性の変化によってチェックする。この場合、変性用モノマーCおよび/または場合によっては別の触媒IIを、縮合物の性質の制御に依存して添加するのが特に有利である。

20

30

【0028】

予備反応した生成物とのこれらの後反応および/または続く反応の間に遊離する追加的な分解生成物を、モノマーを分離するために精留段階(4)に供給する。反応器(1)から得られるポリマーは、図3に従って、弁(3および11)を通過して最終の重縮合反応器(12)、例えばヨーロッパ特許出願公開第1、251、957号明細書に記載されている様な特別に製作された最終反応器に至る。この反応器は実質的に水平状態で運転される軸およびそれに固定された攪拌要素を有し、得られる重縮合物は歯車式ポンプで最終反応器から引き出される。その際、弁(14)は、所望の重縮合が達成されるまで、重縮合物が該弁(14)を通過して反応器(12)に供給される様に調整する。重縮合の終わりに達した後に弁(14)は、最終生成物がポンプ(13)によって顆粒化装置(18)に送られる様に切換られそして急冷後にポリマー切片に切断する。

40

【0029】

反応器(12)から吸い出される蒸気は凝縮器(21)において凝縮し、そして容器(16)に集められる。各バッチの製造の中断後に全ての凝縮液をポンプ(23)によって容器(16)から蒸留および精留段階(4)に送り、そこにおいて易揮発性生成物を頂部を通して排出する。その際に塔(4)の運転は、難揮発性モノマーを底部に集めそして反応器(1)に供給する様に行う。易揮発性分解生成物は塔(4)の頂部に至り、凝縮器(5)で凝縮されそして塔(4)の部分流として弁(35)を通過して循環流として供給され

50

る。還流比は塔設備の種類および構造並びに還流すべき物質に左右され、最適な分離効果を達成するために反応の時間経過に互って最適化しなければならない。

【0030】

重縮合物を本発明に従って製造するためには、例えばモノマーのホスフェート成分、ジヒドロキシジフェニルおよび他のビスフェノール類およびメチルホスホン酸のジフェニルエステルが適する。ジフェノールまたはジアルコール成分には、特に“ビスフェノールA～F”の名称で市販される公知のジフェノールが特に適しているが、他のジフェノールも使用できる。

【0031】

エステル交換触媒としては有機金属化合物、例えばドイツ特許出願公開第3,111,653号明細書に記載されている様な酢酸亜鉛またはナトリウムフェノレート並びにD. Braun, H. Cherdron, H. Ritterの“Praktikum der makromolekularen Stoffe (巨大分子物質の実験)”, Wiley-VCH出版社、ワインハイム、1999で提案されている他の金属有機化合物が適している。

【0032】

生成物の性質n<sub>i</sub>は、本発明の方法の場合、色々な反応器で使用する温度および圧力が本質的な影響を及ぼす。この場合、本発明に従って得られる重縮合物の品質は反応器の形によって決定的に影響される。何故ならば特に重縮合物の性質を決める滞留時間、物質交換、表面改新特性および自己浄化挙動が反応器の形に影響されるからである。第一段階、溶融、モノマーの化学量論量比の達成、触媒の添加および初期反応には、攪拌されている容器またはカスケードが良好に適している。鎖の益々の成長とともに粘性が増す生成物を生ずるその後に行う重縮合には、これらは条件次第でだけおよび特別な混合手段の取り付けおよび変化する重合体の性質に攪拌機関が適合する場合だけ適する。縮合の増大および鎖長の増加で変化する生成物の性質のためには、中間反応器または最終反応器としてヨーロッパ特許出願公開第1,251,957号明細書に記載の環状ディスク型の反応器およびバッチ式での運転用に改変したその変形器が好ましい。エステル化、エステル交換および重縮合の過程で鎖延長の進行の際に遊離される分解生成物のガス発生を促進するためには、個々の反応器での圧力を絶えず下げる。反応器で減圧するためには、米国特許第5,576,414号明細書に記載されている様な蒸気ジェット流を使用してもよい。この場合には、直ぐ後の反応器における圧力を、直ぐ前の反応器における圧の最大で半分までに下げる様に注意するのが有利である。

【0033】

別のモノマーを添加することによって基本骨格から外れた構造を与えたポリマーを製造するためには、色々な方法が利用できる。本発明に従う変法は、中間反応器(6)で経過する縮合反応の間に他のモノマーを添加しそして次にこの反応器において、最初の反応器で支配的であったの異なるかまたは同じ条件のもとで重合および/またはグラフト反応を更に実施し、その際に星状、くし形、ブッシュ状、樹木状および樹枝状の分岐構造が一樣にかつ統計的な分布で形成され得る。この種類のグラフト反応および/または鎖分岐反応の場合には、追加的モノマーの他に別の触媒並びに安定剤、流動性改善剤、および反応器を汚し、そして反応器を完全に空にし浄化することができない場合に同じ反応器での後続の反応の際に妨害し得る固体物質含有添加物も添加される。添加した他の物質による基本ポリマー成分中のモノマーのこのような汚染は、不所望の副反応および/または所望の生成物特性以外の生成物特性をもたらし得るので、反応器1のためには有利ではない。

【0034】

三段階法は、後続の反応器における温度を段階的に上げそしてそれと共に分解生成物の吸い取りに必要な圧力低下も制御しそして経済的観点に適合させることができるという長所を有している。これによって、重縮合を開始するために、短い分子鎖の場合および未だ低いポリマー融点の場合に低い出発温度を調整することができる。重縮合の始めにも多量の分解生成物が生じそしてこれを僅かな減圧だけで吸い取ることが装置的におよび経済的に有利である。その際に安価なポンプまたは吸引ジェット流でも実施できる。実地におい

ては、この吸い取りのために蒸気 - または液体ジェット流が特に確実に運転できることがわかっているが、一方、機械的吹きつけでの運転では多大な投下経費を生じさせてしまうが、最も高いエネルギー効率を示す。この段階で分岐剤を添加すると、長鎖の分岐をもたらす、これが一方においては再び分岐をもたらすして樹枝状または樹木状構造をもたらす得る。

#### 【0035】

反応時間の増加および反応温度の上昇につれてポリマー鎖が成長し、その結果、中間反応器(6)においては15~35の構造単位の鎖長が達成されそして最後の反応器(12)においては30~100の構造単位の鎖長が達成される。この場合、溶融物の粘着性が増加しそして特別な流動特性のある重縮合用反応器の作製が必要とされる。この場合、かゝる反応器の内部空間は円筒状からずれ、例えば円錐状を有していてもよい。この段階での分岐剤の添加は短いおよび/または中位の鎖長の分岐をもたらすして多かれ少なかれブッシュ状および/またはくし形の構造をもたらす。

#### 【実施例】

#### 【0036】

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する：

#### 実施例1

結晶状の、粉末状のまたはペレット状の原料として供給されるモノマーのビスフェノールA(BPAと省略する)およびジフェニルメチルホスホナート(DPMPと省略する)を貯蔵容器に充填しそして供給用スクリューによって連続的に溶融装置に導入する。該溶融装置は熱交換器および攪拌装置を備えている。二つの貯蔵容器から、反応の化学量論によって決められる分割量の溶融モノマーの物質流をエステル交換容器(1)に搬送する。該エステル交換容器はジャケット式加熱手段および攪拌機構を装備している。一つの貯蔵容器からは、ドイツ特許第3,111,653号明細書に記載されている様な、ポリマー関連文献から公知の、ビスフェノールのアルカリ塩および酢酸亜鉛よりなる混合触媒が供給される。両方のモノマーの反応は240の温度、800mbarの圧力で導入される。遊離するフェノールは反応の経過を測定するために捕捉されそして容積が測定される。反応器(1)からのエステル交換された生成物は未だ、平均して10個の繰り返し単位あるいは構造単位である小さいポリマー平均鎖長を有しており、そして攪拌式容器中での滞留時間挙動によると未だ少量の未反応モノマーを有している。分子量分布、モノマー含有量およびエステル交換生成物の平均分子量はクロマトグラフィーによってチェックする。この生成物は200mbarの圧力で運転される中間反応器(6)に達する。ここでは2.5時間以上240から280へ連続的に加熱される。生じる分解生成物は多段階の液体-蒸気ジェット流系(17)によって吸い取られそして分解生成物の沸点以上でそして蒸気中に含まれるモノマーの沸点より下の温度で精留した後に凝縮器(5)で凝縮する。中間段階(6)から生成物が最終反応器(12)にポンプ(7)によって導入され、そこで1.5mbarの圧力、330の温度および200分の滞留時間で重縮合が最終段階に導かれる。滞留時間の間に増加する鎖長あるいは粘度は、表面積を発生させるために必要な回転ディスク、リング状ディスクおよびスタティック要素のリング状ディスクセグメントを浄化する。この目的のためにはHVSR、Kunststoffe(合成樹脂)1/1992、第19~20が特に適している。反応器(12)を離れる生成物は分解生成物によって僅かしか黄変しておらず、極めて僅かな割合のゲルおよび黒色粒子しか有さず並びに狭い分子量分布である。

#### 【0037】

#### 実施例2

図1の反応器よりなる実験装置および実施例1における方法で、エステル化段階(1)に、テレフタル酸、イソフタル酸およびビスフェノールAがそれぞれに入った三つの容器から1:0.75:1.75のモル比で供給する。一つの容器からビスフェノール類のアルカリ塩の状態触媒を供給する。モノマー類の反応は280の温度および800mbarの圧力で開始する。遊離する水は各反応段階を測定するために捕捉しそして容量を測

定する。反応器(1)からのエステル化生成物は実施例1と同様に、250 mbarの圧力で運転される中間反応器(6)に到達する。ここでは1モルのビスフェノール当たり $10^{-3}$ モルのホスホン酸ジフェニルメチルの添加を行いそして生成物を145分の滞留時間のもとで280から300への連続加熱に付す。この場合、生成物は更に縮合されそして生じる分解生成物は多段階の液体-蒸気ジェット流系によって吸い取られる。中間反応器(6)から生成物が反応時間の終了後にポンプ(7)および弁(8)によって最終反応器(12)に到達し、該最終反応器では25 mbarの圧力に維持されかつ温度が中間反応器(6)の出口温度から320の温度に60分の滞留時間内に増加する。0.5 mbarの圧力、330の温度および65分の滞留時間で重縮合が終了する反応器(12)から、生成物は歯車型ポンプによって顆粒装置(18)に達する。顆粒装置(18)を離れる生成物は分解生成物によって僅かしか黄変せず、極めて僅かな割合のゲルおよび黒色粒子しか有さず、かつ、狭い分子量分布を有している。

10

【0038】

実施例3

実施例1に記載した様な実験装置において、三つの貯蔵容器からテレフタル酸、イソフタル酸およびビスフェノールAを1:0.75:1.75のモル比でエステル化段階(1)に供給する。一つの貯蔵容器からビスフェノールAのアルカリ金属塩の形の触媒を添加する。1モルのビスフェノール当たり $10^{-3}$ モルの1,3,5-トリヒドロキシフェノールを中間反応器(6)に添加しそして2.5時間に亘って240から280へ連続的に加熱する。

20

【0039】

実施例4

実施例1に記載した様な実験装置において、四つの貯蔵容器からテレフタル酸、イソフタル酸、p-フェニレンジアミンおよびo-フェニレンジアミンを1:1:1.03:1のモル比でエステル化段階(5)に供給する。一つの容器から有機チタン化合物の形の触媒を添加する。モノマーの反応は、180の温度および1000 mbarの圧力で開始する。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】は本発明の方法の一つの有利な実施態様を示す流れ図である。

30

【図2】は本発明の方法の一つの有利な実施態様を示す流れ図である。

【図3】は本発明の方法の一つの有利な実施態様を示す流れ図である。

【符号の説明】

【0041】

1.	エステル化/エステル交換反応器	第一段階
2.	循環用/供給用ポンプ	第一段階
3.	切換弁(循環/供給用)	第一段階
4.	精留塔	第一段階
5.	蒸気凝縮器	第一段階
6.	中間反応器	第二段階
7.	循環用/供給用ポンプ	第二段階
8.	切換弁(循環/供給用)	第二段階
9.	精留塔(中間段階関連)	第二段階
10.	蒸気凝縮器(中間段階関連)	第二段階
11.	切換弁(循環/供給用)	最終段階
12.	重縮合反応器	最終段階
13.	歯車型ポンプ(循環/搬出用)	最終段階
14.	切換弁(循環/搬出用)	最終段階
15.	蒸気凝縮器(重縮合反応器関連)	最終段階
16.	収集容器	

40

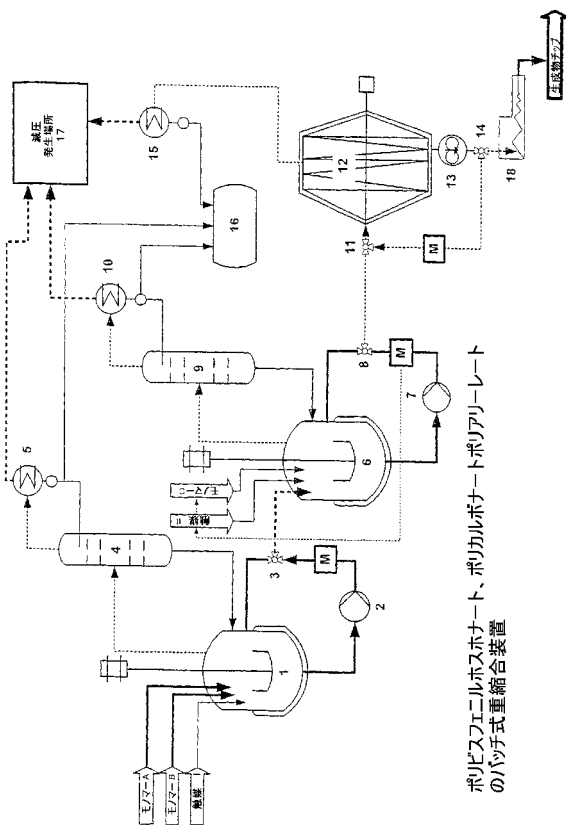
50

- 17. 減圧発生場所
- 18. 顆粒化装置
- 19. 蒸気凝縮器（エステル化／エステル交換反応器関連）
- 20. ...
- 21. 蒸気凝縮器（重縮合反応器関連）
- 22. 循環／供給ポンプ（精留関連）
- 23. 熱交換器（精留関連）
- 24. 精留塔
- 25. 蒸気凝縮器（精留関連）
- 26. 収集容器（分解生成物用）
- 27. 収集容器（分解生成物用）
- 28. 収集容器（モノマーA～C用）
- 29. 収集容器（モノマーA～C用）
- 30. 収集容器（モノマーA～C用）
- 31. 供給ポンプ（モノマーA～C用）
- 32. 供給ポンプ（モノマーA～C用）
- 33. 供給ポンプ（モノマーA～C用）
- 34. 切換弁（循環系／収集容器）
- 35. 切換弁（循環系／収集容器）
- 36. 切換弁（循環系／収集容器）
- 37. 切換弁（循環系／収集容器）
- 38. 切換弁（循環系／収集容器）
- M. 連続計量供給、チェックおよび制御手段

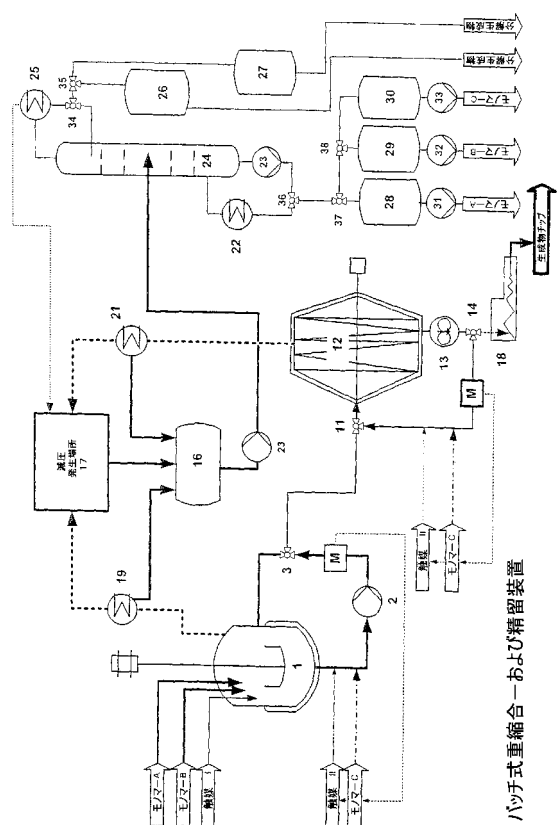
10

20

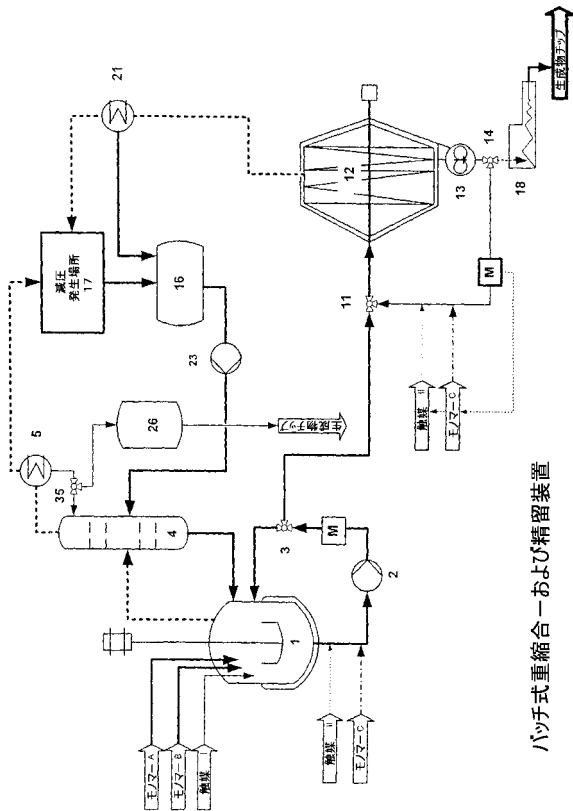
【図1】



【図2】



【 図 3 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】平成17年12月22日(2005.12.22)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

高分子量のポリホスホナート、ポリスルホン、ポリアリーレート、ポリアミド、ポリアリーレンエーテルまたはポリエーテルケトン、ヒドロキシ -、カルボキシ -、酸無水物 -、リン酸 -、ホスホン酸 -、ホスホナート -、ホスフィノ -、ホスフィナート -、カルボニル -、スルホニル -、スルホナート -、シロキサン - またはアミノ基を持つモノマー化合物それ自体をまた少なくとも1種類のジフェノール、ジアルコール、ジアミンまたはジカルボナート成分と一緒に溶融縮合することによってバッチ的に製造する方法において

- a) バッチ的に運転される第一反応器(1)においてエステル化およびエステル交換触媒の存在下にエステル化またはエステル交換並びに予備縮合を実施し;
- b) 次に場合によっては、バッチ的に運転される中間反応器(6)において場合によっては1種類以上の他のモノマー、他の触媒および添加剤の添加下に重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されりまで行いそして
- c) 最後に、バッチ的に運転される最終反応器(12)において所望の重縮合度または粘度が達成されるまで縮合を続け、そして
- d) 場合によっては、二つより多い官能基を持つ分岐分子を
  - エステル化またはエステル交換の前または間に、

- 場合によっては中間反応器において実施される重縮合の前または間に、または
- 最終反応器で実施される重縮合の前または間に添加し、

その際に反応器中での滞留時間を5分～15時間の間に順守し、反応器(1)および(6)での温度を180～300 にそして反応器(12)での温度を240～400 に調整しそして縮合の際に生じる蒸気を吸い取りながら反応器(1)および中間反応器(6)中の圧力を連続的にまたは段階的に2000から100 mbarにそして反応器(12)においては100～0.01 mbarにまで下げることの特徴とする、上記方法。

【請求項2】

第一反応器(1)で得られる予備縮合物を、1種類以上の他のモノマー、他の触媒および場合によってはあるいは在るかもしれない添加物の同時添加下に、中間反応器(6)を省いて直接的に最終反応器(12)に供給しそしてそこで重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されるまで行い、その際に、生じた分解生成物との重縮合反応の間に洩れ出すモノマーを凝縮物として集めそして次に蒸留により後処理する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

第一反応器(1)で予備縮合物を製造する際に分解生成物と一緒に蒸気として洩れ出すモノマーを第一反応器(1)に戻し、他方、分解生成物を凝縮物として排除しそして第一反応器において生じる予備縮合物を他の1種類以上のモノマー、他の触媒および場合によってはあるかもしれない添加物の添加後に、中間反応器(6)を省いて直接的に最終反応器(12)に供給しそしてそこで重縮合を所定の重縮合度または粘度が達成されるまで行うことの特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

分解生成物蒸気から分別凝縮および/または蒸留によってモノマーを回収しそしてプロセスに戻す、請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

反応器中での圧力を直線的にまたは段階的に下げそして直ぐ後の反応器において直ぐ前の反応器における高さの最大で半分までに下げる、請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】

反応器(1)で製造された、エステル化および/またはエステル交換された予備縮合物が20構造単位までの平均鎖長を有する、請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】

中間反応器(6)から得られる生成物が15～35構造単位の平均鎖長を有する、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】

最終反応器(12)から得られる生成物が30～100の構造単位の平均鎖長を有する請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】

縮合反応の経過を流動特性、圧力波挙動の変化および/または光学的性質の変化を連続的に測定することによってチェックする、請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】

他のモノマー、安定剤、流動性改善剤および/または添加物の添加によって縮合生成物の流動特性を調整する、請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】

各反応器における生成物をそれぞれの滞留時間の間、循環する、請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一つに記載の方法を実施する装置において、少なくとも最終反応器(12)が水平に配置された容器で構成されており、該容器が0.5:1～5:1、好ましくは0.7:1.3～3:1の直径:長さ-比を有し、その際に管状導管が加熱用ジャケットを備えており、該ジャケットの温度が導管を通る生成物の融点より少なくとも

2、最高20 高いことを特徴とする、上記装置。

【請求項13】

最終反応器(12)が薄いフィルムを製造するためにおよび回転ディスクの上に持ち込まれる生成物を掻き落とすために反応器壁に固定要素を備えている、請求項12に記載の装置。

【請求項14】

水平型最終反応器(12)の反応器軸は両側の蓋を連通するだけで設けられている、請求項12 または13に記載の装置。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte Application No PCT/EP2005/007171
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01J19/18 C08G63/78		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/029289 A1 (KELSEY DONALD ROSS ET AL) 11 October 2001 (2001-10-11) paragraphs '0018! - '0021!, '0061!, '0065!, '0066!; examples 11,16	1-11
Y	US 3 220 804 A (BACHMANN DITMAR ET AL) 30 November 1965 (1965-11-30) column 1, lines 14-16	1-11
X	WO 01/51199 A (ZIMMER AG; WILHELM, FRITZ; FINKELDEI, FERDINAND) 19 July 2001 (2001-07-19) page 9, lines 1-25; claims 5,6; figure 1 ----- -/--	12-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. * & * document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  31 October 2005		Date of mailing of the international search report  07/11/2005
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  Buesing, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	Application No
	PCT/EP2005/007171

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2005/023905 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 17 March 2005 (2005-03-17) page 4, paragraph 1-3 page 7, last paragraph - page 8, line 2 -----	12-15
P,A	WO 2004/096893 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 11 November 2004 (2004-11-11) the whole document -----	1-11
A	EP 0 764 672 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD; MITSUI CHEMICALS, INC) 26 March 1997 (1997-03-26) page 5, lines 1-15 -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/007171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001029289 A1	11-10-2001	US 2002028909 A1	07-03-2002
US 3220804 A	30-11-1965	DE 1207349 B GB 1017463 A NL 272388 A	23-12-1965 19-01-1966
WO 0151199 A	19-07-2001	AT 261769 T AU 2373101 A CN 1395505 A DE 10001477 A1 EP 1251957 A1 TW 548132 B US 2003139543 A1	15-04-2004 24-07-2001 05-02-2003 16-08-2001 30-10-2002 21-08-2003 24-07-2003
WO 2005023905 A	17-03-2005	DE 10336164 A1	10-03-2005
WO 2004096893 A	11-11-2004	DE 10318747 A1	02-12-2004
EP 0764672 A	26-03-1997	CA 2190274 A1 CN 1155891 A DE 69622487 D1 DE 69622487 T2 JP 8283394 A WO 9632433 A1 JP 3418987 B2 US 5830981 A	17-10-1996 30-07-1997 29-08-2002 03-04-2003 29-10-1996 17-10-1996 23-06-2003 03-11-1998

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Inter  Aktenzeichen  
 PCT/EP2005/007171

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 B01J19/18 C08G63/78		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2001/029289 A1 (KELSEY DONALD ROSS ET AL) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Absätze '0018! - '0021!, '0061!, '0065!, '0066!; Beispiele 11,16	1-11
Y	US 3 220 804 A (BACHMANN DITMAR ET AL) 30. November 1965 (1965-11-30) Spalte 1, Zeilen 14-16	1-11
X	WO 01/51199 A (ZIMMER AG; WILHELM, FRITZ; FINKELDEI, FERDINAND) 19. Juli 2001 (2001-07-19) Seite 9, Zeilen 1-25; Ansprüche 5,6; Abbildung 1	12-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. Oktober 2005		07/11/2005
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  Buesing, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Inte  
 s Aktenzeichen  
 PCT/EP2005/007171

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2005/023905 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 17. März 2005 (2005-03-17) Seite 4, Absatz 1-3 Seite 7, letzter Absatz - Seite 8, Zeile 2 -----	12-15
P,A	WO 2004/096893 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 11. November 2004 (2004-11-11) das ganze Dokument -----	1-11
A	EP 0 764 672 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD; MITSUI CHEMICALS, INC) 26. März 1997 (1997-03-26) Seite 5, Zeilen 1-15 -----	1-11

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte  
anzelchen  
PCT/EP2005/007171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001029289 A1	11-10-2001	US 2002028909 A1	07-03-2002
US 3220804 A	30-11-1965	DE 1207349 B	23-12-1965
		GB 1017463 A	19-01-1966
		NL 272388 A	
WO 0151199 A	19-07-2001	AT 261769 T	15-04-2004
		AU 2373101 A	24-07-2001
		CN 1395505 A	05-02-2003
		DE 10001477 A1	16-08-2001
		EP 1251957 A1	30-10-2002
		TW 548132 B	21-08-2003
		US 2003139543 A1	24-07-2003
WO 2005023905 A	17-03-2005	DE 10336164 A1	10-03-2005
WO 2004096893 A	11-11-2004	DE 10318747 A1	02-12-2004
EP 0764672 A	26-03-1997	CA 2190274 A1	17-10-1996
		CN 1155891 A	30-07-1997
		DE 69622487 D1	29-08-2002
		DE 69622487 T2	03-04-2003
		JP 8283394 A	29-10-1996
		WO 9632433 A1	17-10-1996
		JP 3418987 B2	23-06-2003
		US 5830981 A	03-11-1998

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB02 DC16 EB36 EB37 EC44 EC46 EE87D FA01 FB06  
 FC06 FD05 GA12 GB02 GB03 GB12 GC03 GC04 GD01 JC02  
 4J029 AA03 AB05 AC02 BB13A CB05A CB06A HA01 HB01 KB02 KD02  
 KD07 KE03 KE06 KJ02 LA02 LA04 LA14 LB01 LB02 LB04  
 LB05 LB07 LB08  
 4J030 CA01 CB35 CE02 CE11 CF09  
 4J031 CA02 CA25 CA26 CA32 CB04 CB06 CC02 CG04 CG08 CG09  
 CG18 CG39

## 【要約の続き】

るまで縮合を続け、そしてd) 場合によっては、二つより多い官能基を持つ分岐分子をエステル化またはエステル交換の前または間に；場合によっては中間反応器において実施される重縮合の前または間に；または最終反応器で実施される重縮合の前または間に添加し、

その際に反応器中での滞留時間を5分～15時間の間に順守し、反応器(1)および(6)での温度を180～300にそして反応器(12)での温度を240～400に調整しそして縮合の際に生じる蒸気を吸い取りながら反応器(1)および中間反応器(6)中の圧力を連続的にまたは段階的に2000から100mbarにそして反応器(12)においては100～0.01mbarにまで下げる。