

(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

28. Juli 2016 (28.07.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/116616 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 65/46 (2006.01) C08J 9/26 (2006.01)

C08G 75/23 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/051372

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Januar 2016 (22.01.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15152256.2 23. Januar 2015 (23.01.2015) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: GRAMLICH, Simon; Carl-Diem Weg 4, 69493 Hirschberg (DE). STAMMER, Achim; Buttstädter Str. 6, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwalt: BAIER, Martin; Ellwanger & Baier Patentanwälte, Partnerschaftsgesellschaft, Friedrichsplatz 9, 68165 Mannheim (DE).

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

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: DESALINATION OF POLYARYL ETHERS FROM A MELT POLYMERISATION METHOD

(54) Bezeichnung : ENTSALZUNG VON POLYARYLETHERN AUS EINEM SCHMELZPOLYMERISATIONSVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the desalination of a polymer (sP) containing salt, said polymer containing a polyaryl ether and a salt (S). Said method comprises the following steps a) the surface of the salt-containing polymer (sP) is mechanically enlarged to obtain a surface-enlarged salt-containing polymer (osP), b) the surface-enlarged, salt-containing polymer (osP) from step (a) is brought into contact with an extraction agent (E) to obtain a desalinated polymer (eP) which contains the polyaryl ether, and a salt-containing extraction agent (sE) which contains the extraction agent (E) and the salt (S).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Entsalzung eines salzhaltigen Polymers (sP), das einen Polyarylether und ein Salz (S) enthält, umfassend die Schritte a) mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) unter Erhalt eines oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP), b) in Kontakt bringen des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) aus Verfahrensschritt a) mit einem Extraktionsmittel (E) unter Erhalt eines entsalzten Polymers (eP), das den Polyarylether enthält, und eines salzhaltigen Extraktionsmittels (sE), das das Extraktionsmittel (E) und das Salz (S) enthält.



WO 2016/116616 A1

Entsalzung von Polyarylethern aus einem Schmelzpolymerisationsverfahren

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entsalzung eines salzhaltigen Polymers (sP), das einen Polyarylether und ein Salz (S) enthält, sowie das nach diesem Verfahren erhältliche entsalzte Polymer (eP), das den Polyarylether enthält.

- 10 Eine wirtschaftlich besonders bedeutende Gruppe von Polyarylethern sind Polyarylethersulfone. Polyarylether-Polymere gehören zur Gruppe der Hochleistungsthermoplasten und zeichnen sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit bei guten mechanischen Eigenschaften und einer inhärenten Flammwidrigkeit aus.

- 15 Die Herstellung von Polyarylether-Polymeren ist seit langem bekannt. Die Herstellung von Polyarylether-Polymeren erfolgt im Allgemeinen durch Polykondensation entsprechender aromatischer Dihydroxyverbindungen mit aromatischen Dihalogenverbindungen, wobei die Polykondensation in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base durchgeführt wird. Die Polyarylether-Polymere fallen im Herstellungsprozess in Form einer Lösung an, die die
20 Polyarylether-Polymere gelöst in dem aprotisch-polaren Lösungsmittel enthält. Das während der Reaktion gebildete Kaliumhalogenid kann mechanisch, beispielsweise durch Zentrifugation oder Filtration, von der Lösung abgetrennt werden, so dass die Lösung und somit auch die nachfolgend isolierten Polyarylether-Polymere nur wenig oder sogar kein Kaliumhalogenid enthalten. Zur anschließenden Isolierung der
25 Polyarylether-Polymere aus dem aprotisch-polaren Lösungsmittel sind im Stand der Technik verschiedene Methoden beschrieben.

- 30 Gemäß den in DE 1 957 091 und EP 0 000 361 beschriebenen Verfahren zur Isolierung von Polyarylether-Polymeren, die durch Polykondensation in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel hergestellt werden, wird die Lösung, die die Polyarylether-Polymere gelöst in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel enthält, in Wasser eingebracht und die Polyarylether-Polymere dadurch gefällt.

- 35 Die DE 3 644 464 und die EP 2 305 740 beschreiben ebenfalls Verfahren zur Herstellung von Polyarylether-Polymeren durch Polykondensation in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel. Die erhaltene Lösung, die die Polyarylether-Polymere gelöst in dem aprotisch-polaren Lösungsmittel enthält, wird anschließend in ein Fällbad vertropft, das Wasser enthält, und so die Polyarylether-Polymere in Form von Perlen erhalten.

2

Die US 4,113,698 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherketonen durch nukleophile Polykondensation eines Alkalimetallbisphenolats und einer Dihalogenverbindung und/oder einem Alkalimetallhalophenolat, in einem aromatischen Sulfonlösungsmittel. Das erhaltene Produkt wird anschließend zerkleinert auf eine Partikelgröße von $< 500 \mu\text{m}$ und aus diesen Partikeln, das bei der Reaktion entstandene Alkalimetallhalogenid, ausgewaschen.

Die GB 2 376 019 beschreibt die Aufreinigung von Polyetherketonen und Polyetheretherketonen. Zur Aufreinigung werden die Polyetherketone oder Polyetheretherketone mit Wasser in Kontakt gebracht. Dabei liegen die Polyetherketone oder Polyetheretherketone in Form von Pulvern, Pellets oder Granalien vor. In dem Wasser kann dann in den Polyetherketonen und Polyetheretherketonen enthaltenes Alkalimetallhalogenidsalz entfernt werden.

Die GB 2 245 577 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylsulfonen, ausgehend von Dihydroxyverbindungen und Dihalogenverbindungen, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels. Außerdem wird ein Alkalimetallkarbonat oder-Hydroxid eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene Reaktionsmischung abgekühlt wobei sie fest wird und schließlich zu Partikeln mit einer maximalen Größe von 0,5 mm gemahlen wird. Anschließend wird das in der Reaktionsmischung enthaltene Alkalimetallsalz mit Wasser extrahiert.

Auch die EP 2 444 445 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, wobei die Edukte in Gegenwart von einem organischen Lösungsmittel und einem Alkalimetallkarbonat umgesetzt werden. Die Polymerlösung wird in Wasser gegeben unter Erhalt eines festen Polymers. Das feste Polymer wird schließlich zu einem Pulver vermahlen und in Wasser ausgekocht, um das Salz aus diesem zu entfernen.

Die WO 2010/046482 beschreibt die Herstellung von Polyaryletherketonen in Gegenwart von Diphenylsulfon als Lösungsmittel, sowie in Gegenwart von Natriumkarbonat und fein gemahlenem Kaliumkarbonat. Die erhaltene Reaktionsmischung wird abgekühlt, auf eine Teilchengröße von $< 2 \text{ mm}$ gemahlen und anschließend mit einer Mischung aus Wasser und Aceton die darin enthaltenen Salze sowie das Diphenylsulfon entfernt.

Allen im Stand der Technik beschriebenen Verfahren, bei denen Polyarylether-Polymere durch Polykondensation in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel hergestellt werden, ist gemeinsam, dass sie nur einen geringen Gehalt an Alkalimetallhalogenid aufweisen. Allerdings kann das aprotisch-polare Lösungsmittel nicht vollständig aus den Polyarylether-Polymeren entfernt werden. Diese aprotisch-polaren Lösungsmittel sind folglich auch in Formteilen enthalten, die aus den nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen Polyarylether-Polymeren hergestellt werden.

3

Die aprotisch-polaren Lösungsmittel können beim Gebrauch der Formteile aus diesen migrieren. Die so erhaltenen Formteile sind daher aus toxikologischer Sicht nicht unbedenklich. Die Formteile sind deswegen insbesondere für Lebensmittelanwendungen häufig ungeeignet.

5

Um einen Restgehalt an aprotisch-polarem Lösungsmittel in den Polyarylether-Polymeren zu vermeiden, sind im Stand der Technik Schmelzepolymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyarylether-Polymeren beschrieben.

10 Die DE 2 749 645 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethern in einem Schmelzepolymerisationsverfahren durch Polykondensation von mindestens einem Bisphenol mit mindestens einer Dihalogenbenzolverbindung oder von einem Halogenphenol in Gegenwart von wasserfreiem Alkalimetallcarbonat in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. Die Reaktion wird in einem Knetter oder in
15 einem Extruder durchgeführt. Die anorganischen Bestandteile, die während der Kondensationsreaktion gebildet werden, beispielsweise Natrium- oder Kaliumchlorid, werden durch Lösen und anschließendes Filtrieren, Sieben oder Extrahieren aus den Polyethern entfernt.

20 Die WO 2014/033321 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyarylethern in einem Schmelzepolymerisationsverfahren durch Umsetzung einer Dichlordiphenylsulfonkomponente mit einer Bisphenolkomponente in Gegenwart eines Alkalimetallcarbonats in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wobei die Reaktion in einem Mischknetter durchgeführt wird. Die
25 so erhaltenen Polyarylether-Polymere werden auf eine Teilchengröße von etwa 2 mm vermahlen und zweimal für 3 Stunden bei 80 °C mit Wasser gewaschen, um das als Nebenprodukt gebildete Alkalimetallchlorid zu entfernen. Nach dem in der WO 2014/033321 beschriebenen Verfahren können nur 80 % des Alkalimetallchlorids aus dem Polyarylether entfernt werden.

30

Die durch Schmelzepolymerisation hergestellten Polyarylether-Polymere weisen keinen Restgehalt an aprotisch-polarem Lösungsmittel auf.

Nachteilig bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Herstellung von
35 Polyarylether-Polymeren durch ein Schmelzepolymerisationsverfahren ist allerdings die unvollständige Abtrennung des Alkalimetallchlorids aus den erhaltenen Polyarylether-Polymeren. Die Polyarylether-Polymere besitzen dadurch eine geringe Lagerstabilität, da insbesondere Kaliumchlorid hygroskopisch ist und Feuchtigkeit aus der Umgebung aufnimmt. Dadurch quellen die Polyarylether-Polymere. Zudem können sie nur noch
40 schlecht weiterverarbeitet werden, da das Alkalimetallchlorid beim Wiederaufschmelzen ein Fortschreiten der Polymerisationsreaktion katalysiert. Die erhaltenen Polyarylether-Polymere besitzen somit eine geringe Schmelzestabilität. Zudem werden

4

Polyarylether-Polymere häufig als Membranen eingesetzt. Ist der Restgehalt insbesondere an Kaliumchlorid in den Polyarylether-Polymeren zu groß, bilden sich bei der Herstellung der Membranen Löcher in den Membranen, die dadurch für den Einsatz als Membran ungeeignet sind.

5

Die CN 102786681 beschreibt eine Vorrichtung zur Reinigung eines Polymers. Dabei wird bevorzugt ein fester und pulverförmiger partikulärer oder ringförmiger Polyarylenether mit Wasser gewaschen. Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Entsalzung eines salzhaltigen Polymers (sP), das einen Polyarylether und ein Salz (S) enthält, bereitzustellen. Das so hergestellte entsalzte Polymer (eP) soll einen geringen oder keinen Restgehalt an aprotisch-polaren Lösungsmitteln und einen reduzierten Restgehalt an Salz (S) im Vergleich zu den nach den Verfahren des Standes der Technik erhältlichen Polyarylether-Polymeren aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren und die dadurch erhältlichen entsalzten Polymere (eP) sollen die Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen Verfahren und der daraus erhältlichen Polymere nicht oder nur in vermindertem Maße aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren soll dabei einfach, möglichst fehlerunanfällig und kostengünstig durchführbar sein.

20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Entsalzung eines salzhaltigen Polymers (sP), das einen Polyarylether und ein Salz (S) enthält, umfassend die Schritte

25 a) mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) unter Erhalt eines oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP),

b) in Kontakt bringen des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) aus Verfahrensschritt a) mit einem Extraktionsmittel (E) unter Erhalt eines entsalzten Polymers (eP), das den Polyarylether enthält, und eines salzhaltigen Extraktionsmittels (sE), das das Extraktionsmittel (E) und das Salz (S) enthält, wobei die mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) in Verfahrensschritt a) durch Verschäumen oder Verstrecken des salzhaltigen Polymers (sP) erfolgt.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Entsalzung eines salzhaltigen Polymers (sP), das einen Polyarylether und ein Salz (S) enthält, umfassend die Schritte

40 a) mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) unter Erhalt eines oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP),

5

b) in Kontakt bringen des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) aus Verfahrensschritt a) mit einem Extraktionsmittel (E) unter Erhalt eines entsalzten Polymers (eP), das den Polyarylether enthält, und eines salzhaltigen Extraktionsmittels (sE), das das Extraktionsmittel (E) und das Salz (S) enthält.

5

Es wurde überraschend festgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zu den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren im gleichen Zeitraum mehr Salz (S) aus dem salzhaltigen Polymer (sP) entfernt werden kann. Zudem kann das Salz (S) schneller aus dem salzhaltigen Polymer (sP) entfernt werden. 10 Überraschenderweise kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Salzgehalt von maximal 150 Gew.-ppm im entsalzten Polymer (eP) erreicht werden. Dadurch wird die Lagerstabilität des entsalzten Polymers (eP) deutlich erhöht gegenüber den Polyarylether-Polymeren aus dem Stand der Technik, die durch ein Schmelzpolymerisationsverfahren hergestellt werden. Das entsalzte Polymer (eP) 15 besitzt zudem eine gute Schmelzestabilität.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem geeignet für die Entsalzung von salzhaltigen Polymeren (sP), die durch ein Schmelzpolymerisationsverfahren hergestellt worden sind. Werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren durch 20 Schmelzpolymerisationsverfahren hergestellte salzhaltige Polymere (sP) eingesetzt, so weisen die entsalzten Polymere (eP) keinen Restgehalt an Lösungsmittel auf. Somit sind die so erhältlichen entsalzten Polymere (eP) auch für die Herstellung von Formteilen einsetzbar, die für Lebensmittelanwendungen geeignet sind.

25 Salzhaltiges Polymer (sP)

Erfindungsgemäß enthält das salzhaltige Polymer (sP) einen Polyarylether und ein Salz (S).

30 Unter „einem Polyarylether“ wird erfindungsgemäß genau ein Polyarylether als auch Mischungen aus zwei oder mehreren Polyarylethern verstanden.

Unter „ein Salz (S)“ wird erfindungsgemäß genau ein Salz (S) als auch Mischungen aus zwei oder mehreren Salzen (S) verstanden.

35

In einer Ausführungsform enthält das salzhaltige Polymer (sP) mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 65 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 70 Gew.-% des Polyarylethers, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP).

40

In einer weiteren Ausführungsform enthält das salzhaltige Polymer (sP) höchstens 99,98 Gew.-%, bevorzugt höchstens 99 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens

6

90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt höchstens 80 Gew.-% des Polyarylethers, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP).

5 Bevorzugt enthält das salzhaltige Polymer (sP) 50 bis 99,98 Gew.-% des Polyarylethers, besonders bevorzugt 60 bis 99 Gew.-% des Polyarylethers, insbesondere bevorzugt 65 bis 90 Gew.-% des Polyarylethers und am meisten bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% des Polyarylethers, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP).

10 In einer Ausführungsform enthält das salzhaltige Polymer (sP) mindestens 0,02 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 20 Gew.-% des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP).

15 In einer weiteren Ausführungsform enthält das salzhaltige Polymer (sP) höchstens 50 Gew.-%, bevorzugt höchstens 40 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 35 Gew.-% und insbesondere bevorzugt höchstens 30 Gew.-% des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP).

20 Es ist außerdem bevorzugt, dass das salzhaltige Polymer (sP) 0,02 bis 50 Gew.-% des Salzes (S) enthält, besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% des Salzes (S), insbesondere bevorzugt 10 bis 35 Gew.-% und am meisten bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP).

25

Es ist möglich, dass das salzhaltige Polymer (sP) zusätzlich Additive enthält. Geeignete Additive sind dem Fachmann als solche bekannt. Für den Fall, dass das salzhaltige Polymer (sP) zusätzlich Additive enthält, enthält das salzhaltige Polymer (sP) im Allgemeinen 0,01 bis 10 Gew.-% Additive, bevorzugt 0,01 bis 30 7 Gew.-% Additive und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% Additive, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP). In einer Ausführungsform enthält das salzhaltige Polymer (sP) keine zusätzlichen Additive.

35 Darüber hinaus kann das salzhaltige Polymer (sP) eine Carbonatverbindung (C) enthalten. Für die Carbonatverbindung (C) gelten die weiter unten beschriebenen Ausführungen und Bevorzugungen. Für den Fall, dass das salzhaltige Polymer (sP) eine Carbonatverbindung (C) enthält, enthält das salzhaltige Polymer (sP) im Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-% der 40 Carbonatverbindung (C), bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP). Die Carbonatverbindung (C) ist von dem Salz (S) verschieden. In einer Ausführungsform enthält das salzhaltige Polymer (sP) keine Carbonatverbindung (C).

„Eine Carbonatverbindung (C)“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau eine Carbonatverbindung (C) als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren Carbonatverbindungen (C).

5

In einer weiteren Ausführungsform enthält das salzhaltige Polymer (sP) 50 bis 99,98 Gew.-% des Polyarylethers und 0,02 bis 50 Gew.-% des Salzes (S), bevorzugt 60 bis 99 Gew.-% des Polyarylethers und 1 bis 40 Gew.-% des Salzes (S), insbesondere bevorzugt 65 bis 90 Gew.-% des Polyarylethers und 10 bis 35 Gew.-% des Salzes (S) und am meisten bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% des Polyarylethers und 20 bis 30 Gew.-% des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP). Im Allgemeinen ergeben die Summen der Gewichtsprozent des Polyarylethers, des Salzes (S) und gegebenenfalls der zusätzlichen Additive sowie der Carbonatverbindung (C) 100 %.

15

Die Viskositätszahlen des salzhaltigen Polymers (sP) liegen im Allgemeinen im Bereich von 30 bis 120 ml/g, bevorzugt von 35 bis 110 ml/g und insbesondere bevorzugt von 40 bis 100 ml/g, bestimmt durch Ubbelohde-Viskositätszahlmessung einer 0,01 g/ml Lösung des salzhaltigen Polymers (sP) in einer 1 : 1 Phenol/1,2-Dichlorbenzol-Mischung nach DIN 51562.

25

Im Allgemeinen enthält das Salz (S) ein Kation und ein Halogenid, bevorzugt ein Kation und ein Chlorid. Ein Halogenid wird auch als Halogenidanion bezeichnet. Ein Chlorid wird auch als Chloridanion bezeichnet.

Unter „ein Kation“ wird erfindungsgemäß genau ein Kation als auch Mischungen aus zwei oder mehreren Kationen verstanden.

Unter „ein Halogenid“ wird erfindungsgemäß genau ein Halogenid als auch Mischungen aus zwei oder mehreren Halogeniden verstanden.

Die Gew.-% des Salzes (S) in dem salzhaltigen Polymer (sP) können daher über die Messung der Gew.-% des Halogenids, bevorzugt des Chlorids, in dem salzhaltigen Polymer (sP) bestimmt werden. Unter den Gew.-% des Halogenids sind die Gew.-% des anionischen Halogens zu verstehen, also die Gew.-% des freien Halogenids und nicht die Gew.-% des polymergebundenen Halogens. Entsprechendes gilt für die Gew.-% des Chlorids. Diese beziehen sich auf die Gew.-% des ionischen Chlors und somit auf die Gew.-% des freien Chlorids und nicht auf die Gew.-% des polymergebundenen Chlors.

40

Zur Bestimmung der Gew.-% an Halogenid, bevorzugt an Chlorid in dem salzhaltigen Polymer (sP), werden 700 mg des salzhaltigen Polymers (sP) in N-Methyl-

8

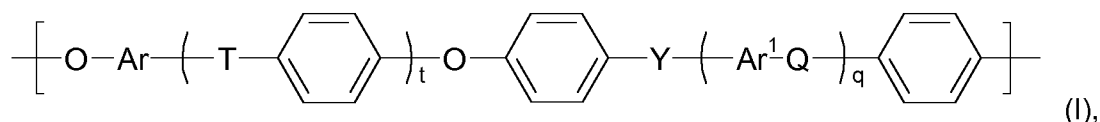
pyrrolidon (NMP) gelöst und die erhaltene Lösung mit einer Essigsäure-/Aceton-Mischung (Verhältnis von Essigsäure zu Aceton: 1 : 1) verdünnt. Die so erhaltene Lösung wird mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuert und anschließend mit einer 0,0002 mol/l Silbernitratlösung potentiometrisch titiert, wobei Methylorange als
 5 Indikator eingesetzt wird. Als Elektrode dient eine Ag-Titrode der Firma Metrohm.

Über die Gew.-% an Halogenid können anschließend die Gew.-% des ebenfalls im Salz (S) enthaltenen Kations im salzhaltigen Polymer (sP) berechnet werden. Methoden hierzu sind dem Fachmann bekannt. Aus der Summe der Gew.-% des
 10 Halogenids sowie der Gew.-% des Kations im salzhaltigen Polymer ergeben sich dann die Gew.-% des Salzes (S) im salzhaltigen Polymer (sP).

Die Gew.-% an Salz (S) in dem nachfolgend beschriebenen vorentsalzten Polymer (veP) und dem entsalzten Polymer (eP) werden erfindungsgemäß in gleicher
 15 Weise bestimmt.

Polyarylether sind dem Fachmann als Polymerklasse bekannt. Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren kommen im Prinzip alle dem Fachmann bekannten und/oder nach bekannten Methoden herstellbaren Polyarylether in Betracht.
 20 Entsprechende Methoden zur Herstellung werden weiter unten erläutert.

Bevorzugte Polyarylether sind aus Bausteinen der allgemeinen Formel (I) aufgebaut:



25

wobei die Symbole t, q, Q, T, Y, Ar und Ar¹ folgende Bedeutungen aufweisen:

- t, q: unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,
 Q, T, Y: unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder Gruppe, ausgewählt aus -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- und -CR^aR^b-, wobei R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine
 30 C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe stehen, und wobei wenigstens eines aus Q, T und Y für -SO₂- steht und
 Ar, Ar¹: unabhängig voneinander eine Arylengruppe mit von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen.

35

Falls Q, T oder Y unter den oben genannten Voraussetzungen eine chemische Bindung ist, dann ist darunter zu verstehen, dass die links benachbarte und die rechts benachbarte Gruppe direkt miteinander über eine chemische Bindung verknüpft
 40 vorliegen.

9

Vorzugsweise werden Q, T und Y in Formel (I) allerdings unabhängig voneinander ausgewählt aus -O- und -SO₂-, mit der Maßgabe, dass wenigstens eines aus der Gruppe bestehend aus Q, T und Y für -SO₂- steht. Diese Polyarylether sind Polyarylethersulfone.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem der Polyarylether ein Polyarylethersulfon ist.

10 Sofern Q, T oder Y -CR^aR^b- sind, stehen R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe.

Bevorzugte C₁-C₁₂-Alkylgruppen umfassen lineare und verzweigte, gesättigte Alkylgruppen mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind folgende Reste zu nennen: C₁-C₆-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, 2- oder 3-Methyl-pentyl und längerkettige Reste wie unverzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Lauryl und die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

20 Als Alkylreste in den vorgenannten einsetzbaren C₁-C₁₂-Alkoxygruppen kommen die weiter oben definierten Alkylgruppen mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht. Vorzugsweise verwendbare Cycloalkylreste umfassen insbesondere C₃-C₁₂-Cycloalkylreste, wie zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclobutylmethyl, Cyclobutylethyl, Cyclopentylethyl, -propyl, -butyl, -pentyl, -hexyl, Cyclohexylmethyl, -dimethyl, und -trimethyl.

25

Ar und Ar¹ bedeuten unabhängig voneinander eine C₆-C₁₈-Arylengruppe. Ausgehend von den weiter unten beschriebenen Ausgangsprodukten ist Ar vorzugsweise abgeleitet von einer elektronenreichen, leicht elektrophil angreifbaren aromatischen Substanz, die bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxynaphthalin, insbesondere 2,7-Dihydroxynaphthalin, und 4,4'-Bisphenol ausgewählt wird. Vorzugsweise ist Ar¹ eine unsubstituierte C₆- oder C₁₂-Arylengruppe.

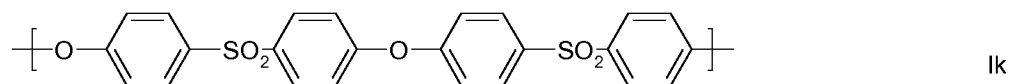
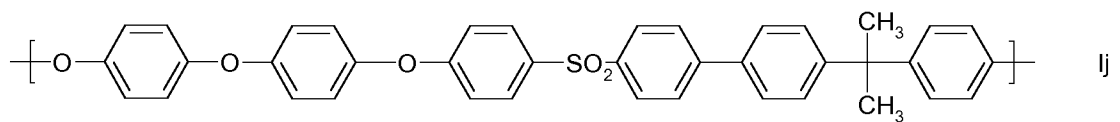
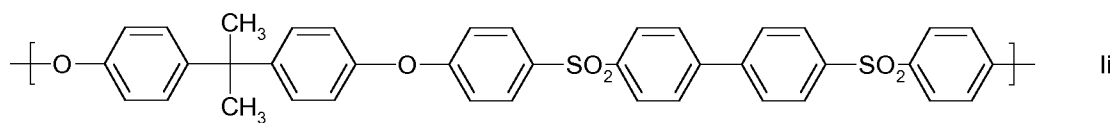
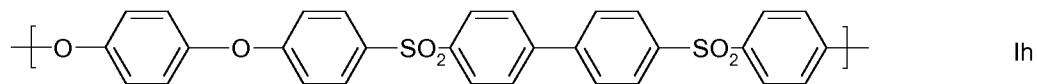
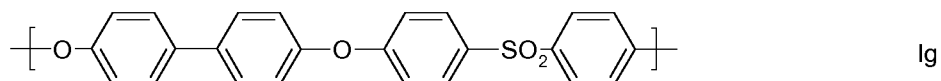
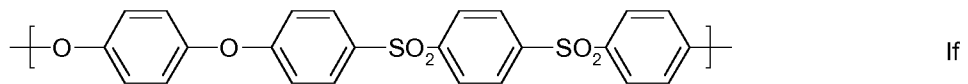
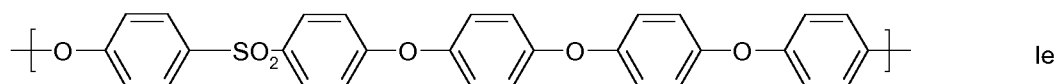
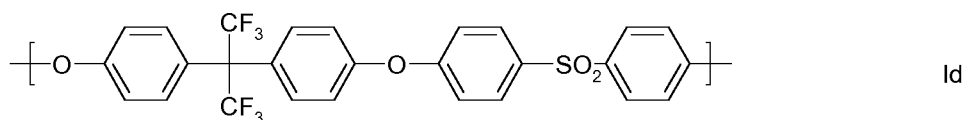
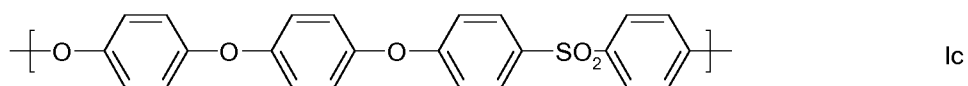
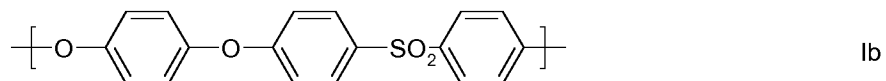
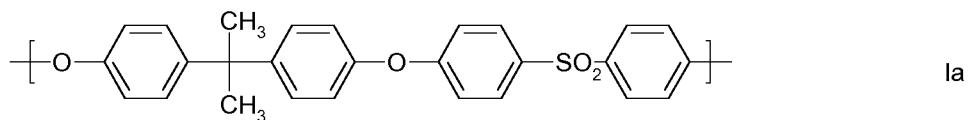
35 Als C₆-C₁₈-Arylengruppen Ar und Ar¹ kommen insbesondere Phenylengruppen, wie 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylen, Naphthylengruppen, wie beispielsweise 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-Naphthylen, sowie die von Anthracen, Phenanthren und Naphthacen abgeleiteten Arylengruppen in Betracht.

Vorzugsweise werden Ar und Ar¹ in der bevorzugten Ausführungsform gemäß Formel (I) unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, Naphthylen, insbesondere 2,7-Dihydroxynaphthylen, und 4,4'-Bisphenylen.

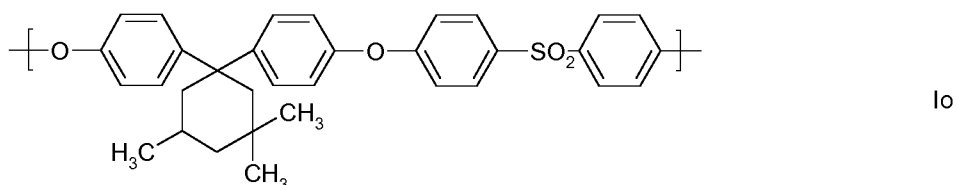
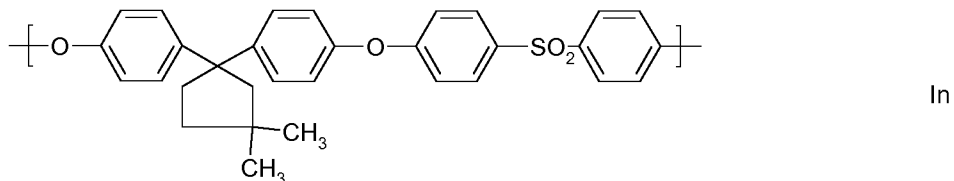
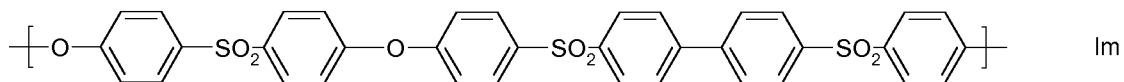
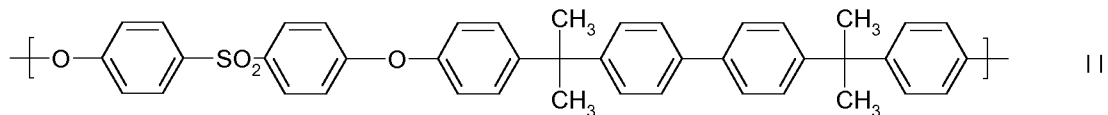
40

10

Bevorzugte Polyarylether sind solche, die mindestens eine der folgenden Bausteine Ia bis Ik als wiederkehrende Struktureinheiten enthalten:



11



Zusätzlich zu den bevorzugten Bausteinen Ia bis Io sind auch solche Bausteine bevorzugt, in denen eine oder mehrere 1,4-Phenyleneinheiten, die von Hydrochinon abstammen, durch 1,3-Phenyleneinheiten, die von Resorcin abstammen, oder durch Naphthyleneinheiten, die von Dihydroxynaphthalin abstammen, ersetzt sind.

Als Bausteine der allgemeinen Formel (I) besonders bevorzugt sind die Bausteine Ia, Ig und Ik. Es ist außerdem besonders bevorzugt, wenn die Polyarylether im Wesentlichen aus einer Sorte Bausteine der allgemeinen Formel (I), insbesondere aus einem Baustein ausgewählt aus Ia, Ig und Ik aufgebaut sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar = 1,4-Phenylen, t = 1, q = 0, T ist eine chemische Bindung und Y = SO₂. Aus der vorgenannten Wiederholungseinheit aufgebaute besonders bevorzugte Polyarylethersulfone werden als Polyphenylensulfon (PPSU) bezeichnet (Formel Ig).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar = 1,4-Phenylen, t = 1, q = 0, T = C(CH₃)₂ und Y = SO₂. Aus der vorgenannten Wiederholungseinheit aufgebaute besonders bevorzugte Polyarylethersulfone werden als Polysulfon (PSU) bezeichnet (Formel Ia).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar = 1,4-Phenylen, t = 1, q = 0, T = Y = SO₂. Aus der vorgenannten Wiederholungseinheit aufgebaute besonders bevorzugte Polyarylethersulfone werden als Polyethersulfon (PESU) bezeichnet (Formel Ik).

Abkürzungen wie PPSU, PSU und PESU entsprechen im Rahmen der vorliegenden Erfindung der DIN EN ISO 1043-1 (Kunststoffe - Kennbuchstaben und Kurzzeichen - Teil 1: Basis-Polymere und ihre besonderen Eigenschaften (ISO 1043-1:2001);
5 Deutsche Fassung EN ISO 1043-1:2002).

Die Polyarylether weisen vorzugsweise gewichtsmittlere Molekulargewichte M_w von 10.000 bis 150.000 g/mol, insbesondere von 15.000 bis 120.000 g/mol, besonders bevorzugt von 18.000 bis 100.000 g/mol auf, bestimmt mittels
10 Gelpermeationschromatographie im Lösungsmittel Dimethylacetamid gegen engverteiltes Polymethylmethacrylat als Standard.

Die Polyarylether weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 10 000 bis 35 000 g/mol auf, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie im
15 Lösungsmittel Dimethylacetamid gegen engverteiltes Polymethylmethacrylat als Standard.

Die Polydispersität beträgt bevorzugt von 1,9 bis 7,5, besonders bevorzugt von 2,1 bis 4.
20

Darüber hinaus weisen die Polyarylether in Reinsubstanz vorzugsweise eine scheinbare Schmelzviskosität bei $350\text{ °C}/1150\text{ s}^{-1}$ von 100 bis 1 000 Pa s, bevorzugt von 150 bis 300 Pa s und insbesondere bevorzugt von 150 bis 275 Pa s auf.

25 Die Schmelzeviskosität wurde mittels eines Kapillarrheometers bestimmt. Dabei wurde die scheinbare Viskosität bei 350 °C als Funktion der Scherrate in einem Kapillarviskosimeter (Göttfert Kapillarviskosimeter Rheograph 2003) mit einer Kreiskapillare der Länge 30 mm, einem Radius von 0,5 mm, einem Einlaufwinkel der Düse von 180° , einem Durchmesser des Reservoirgefäßes der Schmelze von 12 mm
30 und mit einer Vorheizzeit von 5 Minuten bestimmt. Angegeben sind die bei 1150 s^{-1} bestimmten Werte.

Herstellungsverfahren, die zu den vorgenannten Polyarylethern führen, sind dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in Herman F. Mark, „Encyclopedia of
35 Polymer Science and Technology“, third edition, Volume 4, 2003, Kapitel „Polysulfones“ auf den Seiten 2 bis 8 sowie in Hans R. Kricheldorf, „Aromatic Polyethers“ in: Handbook of Polymer Synthesis, second edition, 2005 auf den Seiten 427 bis 443 beschrieben.

40 Polyarylether werden bevorzugt hergestellt durch die Umsetzung einer Komponente (a1) enthaltend mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung und einer Komponente (a2) enthaltend mindestens eine aromatische Sulfonverbindung mit

13

zwei Halogensubstituenten. Das molare Verhältnis der Komponenten (a1) zu (a2) liegt bevorzugt im Bereich von 0,99 bis 1,4, besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 1,2 und am meisten bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 1,1.

- 5 Die Umsetzung wird üblicherweise in Gegenwart einer Carbonatverbindung (C) durchgeführt.

Komponente (a1) enthält mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung. Komponente (a1) umfasst insbesondere folgende Verbindungen:

10

- 4,4'-Dihydroxybiphenyl;
- Dihydroxybenzole, insbesondere Hydrochinon und Resorcin;
- Dihydroxynaphthaline, insbesondere 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, und 2,7-Dihydroxynaphthalin;
- 15 - Andere Dihydroxybiphenyle als 4,4'-Biphenol, insbesondere 2,2'-Biphenol;
- Bisphenylether, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)ether und Bis(2-hydroxyphenyl)ether;
- Bisphenylpropane, insbesondere 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propan, und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-
- 20 hydroxyphenyl)propan;
- Bisphenylmethane, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)methan
- Bisphenylcyclohexane, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2,4-trimethylcyclohexan;
- Bisphenylsulfone, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon;
- 25 - Bisphenylsulfide, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid;
- Bisphenylketone, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)keton;
- Bisphenylhexafluoropropane, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan; und
- Bisphenylfluorene, insbesondere 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren.

30

Vorzugsweise enthält die Komponente (a1) mindestens 50 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-% mindestens einer Dihydroxykomponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,2-Bis(4-

35 hydroxyphenyl)propan und Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (a1). Ganz besonders bevorzugt besteht die Komponente (a1) aus mindestens einer Dihydroxykomponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon.

40

2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan ist auch bekannt unter dem Namen Bisphenol A. Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon ist auch bekannt unter dem Namen Bisphenol S.

Vorzugsweise enthält die Komponente (a2) mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-% mindestens einer aromatischen Sulfonverbindung mit zwei Halogensubstituenten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (a2).

Als Komponente (a2) geeignete aromatische Sulfonverbindungen mit zwei Halogensubstituenten sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Bevorzugte Komponenten (a2) sind insbesondere Dihalogendiphenylsulfone wie 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, 4,4'-Difluordiphenylsulfon, 4,4'-Dibromdiphenylsulfon, 2,2'-Dichlordiphenylsulfon und 2,2'-Difluordiphenylsulfon. 4,4'-Dichlordiphenylsulfon und 4,4'-Difluordiphenylsulfon sind besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist 4,4'-Dichlordiphenylsulfon.

Die Umsetzung von 4,4'-Dihydroxybiphenyl als Komponente (a1) und 4,4'-Dihalogendiphenylsulfon als Komponente (a2) liefert Polyphenylensulfon (PPSU) als Polyarylethersulfon (Formel Ig).

Die Umsetzung von Bisphenol A als Komponente (a1) und 4,4'-Dihalogendiphenylsulfon als Komponente (a2) liefert Polysulfon (PSU) als Polyarylethersulfon (Formel Ia).

Die Umsetzung von Bisphenol S als Komponente (a1) und 4,4'-Dihalogendiphenylsulfon als Komponente (a2) liefert Polyethersulfon (PESU) als Polyarylethersulfon (Formel Ik).

Bevorzugt als Polyarylethersulfon ist Polyphenylensulfon (PPSU) und Polyethersulfon (PESU)

Die Polyarylether können mehrere verschiedene Endgruppen aufweisen. Beispielsweise können sie Hydroxidendgruppen, Halogenendgruppen und/oder Alkoholatendgruppen aufweisen. Werden die Polyarylether im Anschluss an den Herstellungsprozess mit einem Veretherungsmittel umgesetzt, können die Polyarylether auch Etherendgruppen aufweisen. Geeignete Veretherungsmittel sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise organische Monohalogenverbindungen.

Bevorzugte Veretherungsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlormethan, Brommethan, Iodmethan und Dimethylcarbonat.

Geeignete Carbonatverbindungen (C) sind dem Fachmann als solche bekannt. Bevorzugte Carbonatverbindungen (C) sind Alkalimetallcarbonate und/oder Erdalkali-

15

metallcarbonate. Vorzugsweise sind die Carbonatverbindungen (C) wasserfrei. Geeignete Carbonatverbindungen (C) sind insbesondere wasserfreies Alkalimetallcarbonat, vorzugsweise wasserfreies Natriumcarbonat, wasserfreies Kaliumcarbonat oder Mischungen davon, wobei wasserfreies Kaliumcarbonat ganz
5 besonders bevorzugt ist.

Die Herstellung des salzhaltigen Polymers (sP), das den Polyarylether und das Salz (S) enthält, kann in Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels erfolgen, ebenso ist die Herstellung in Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels
10 möglich. Bevorzugt ist die Herstellung in Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels. Besonders bevorzugt ist die Herstellung in Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels als Schmelzepolymerisationsverfahren.

Verfahren zur Herstellung von Polyarylethern in Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels sind dem Fachmann als solche bekannt. Sie können in einer erfindungsgemäßen Ausführungsform auch zur Herstellung des salzhaltigen Polymers (sP) verwendet werden. Dazu werden die Komponente (a1) und die Komponente (a2) in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel in Gegenwart einer Carbonatverbindung (C) umgesetzt. Gegebenenfalls kann das Lösungsmittel außerdem ein Schleppmittel
15 enthalten, das mit dem bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wasser ein Azeotrop bildet. Geeignete aprotisch-polare Lösungsmittel sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Sulfolan und Diphenylsulfon. Geeignete Schleppmittel sind
20 beispielsweise Toluol und/oder Chlorbenzol.
25

Die so hergestellten salzhaltigen Polymere (sP) können dann beispielsweise in Wasser nach dem Fachmann bekannten Methoden gefällt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die salzhaltigen Polymere (sP) in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln hergestellt. Sie werden besonders bevorzugt in einem Schmelzepolymerisationsverfahren hergestellt. Schmelzepolymerisationsverfahren für Polyarylether sind beispielsweise in der DE 2 749 645 und in der WO 2014/033321 beschrieben und können in einer
30 bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zur Herstellung des salzhaltigen Polymers (sP) eingesetzt werden.
35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das salzhaltige Polymer (sP) durch ein Schmelzepolymerisationsverfahren hergestellt wird.
40

16

Die Schmelzepolymerisation kann als Batchverfahren oder als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Durchführung als kontinuierliches Verfahren.

5 Geeignete Reaktoren sind sämtliche bekannten Reaktorformen, die zur Mischung von hochviskosen Materialien geeignet sind und außerdem eine Entfernung gasförmiger Kondensationsprodukte sowie ein Aufheizen der Monomere über deren Schmelzpunkt ermöglichen. Als Reaktoren bevorzugt sind Extruder oder Mischknetzer, besonders bevorzugt sind Mischknetzer. Bevorzugt sind außerdem Ein- oder Doppelwellenknetzer, 10 wobei Doppelwellenknetzer besonders bevorzugt sind. Es ist weiterhin bevorzugt, dass der Mischknetzer zusätzlich mit einem Rückflusskondensator ausgestattet ist, um flüchtiges Monomer, das bei den Reaktionstemperaturen gegebenenfalls verdampft, in den Mischknetzer zurückzuführen.

15 Üblicherweise wird die Schmelzepolymerisation bei einer Temperatur durchgeführt, die unterhalb der Zersetzungstemperatur des Polyarylethers liegt. Vorzugsweise liegt die Temperatur bei der Schmelzepolymerisation mindestens 1 °C, bevorzugt mindestens 5 °C und insbesondere bevorzugt mindestens 10 °C unterhalb der Zersetzungstemperatur des Polyarylethers.

20

Im Allgemeinen wird die Schmelzepolymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 400 °C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 350 °C durchgeführt.

25 In einer Ausführungsform werden die Komponente (a1) und die Komponente (a2) in einem molaren Verhältnis von 0,99 bis 1,4, bevorzugt von 1,0 bis 1,2 und insbesondere bevorzugt von 1,0 bis 1,1 in dem Mischknetzer vorgelegt. Die Carbonatverbindung (C) wird dann als separate Komponente zugegeben. Bevorzugt wird die Carbonatverbindung (C) in einem molaren Verhältnis zur Komponente (a1) von 0,9 bis 1,22, bevorzugt von 1,0 bis 1,12 und insbesondere bevorzugt von 1,03 bis 1,10 30 zugeführt.

Werden die Komponente (a1) und die Komponente (a2) in dem Mischknetzer vorgelegt, so ist es bevorzugt, dass die Komponenten (a1) und (a2) zunächst aufgeschmolzen werden und dann die Carbonatverbindung (C) zugeführt wird. Vorzugsweise werden 35 die Komponenten (a1) und (a2) miteinander gemischt und aufgeschmolzen und dann erst dem Mischknetzer zugeführt.

Es ist außerdem möglich, die Carbonatverbindung (C) mit einer der beiden Komponenten (a1) oder (a2) vorzulegen und anschließend die zweite der beiden 40 Komponenten (a1) oder (a2) zuzugeben. Es ist insbesondere bevorzugt, die Carbonatverbindungen (C) mit der Komponente (a1) vorzulegen. Im Allgemeinen wird

17

dann zunächst die Komponente (a1) mit der Carbonatverbindung (C) unter Bildung eines Dialkoholats umgesetzt und anschließend die Komponente (a2) zugegeben.

5 Bezüglich des molaren Verhältnisses der beiden Komponenten (a1) und (a2) sowie der Carbonatverbindung (C) gelten die vorher beschriebenen Ausführungen und Bevorzugungen, auch wenn die Carbonatverbindung (C) mit einer der beiden Komponenten (a1) oder (a2) vorgelegt wird.

10 Die Komponente (a1) und/oder (a2) kann flüssig oder fest in den Mischknetzer eingebracht werden.

Die Umsetzungszeit im Reaktor beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 3,5 Stunden, bevorzugt 1 bis 2 Stunden.

15 Bei der Umsetzung der Komponente (a1) mit der Komponente (a2) in Gegenwart der Carbonatverbindung (C) werden als Kondensationsprodukte neben dem Polyarylether Wasser, Kohlenstoffdioxid und das Salz (S) gebildet. Das gebildete Wasser und das gebildete Kohlenstoffdioxid können während der Umsetzung als gasförmige Bestandteile aus dem Reaktor entfernt werden. Das Salz (S) verbleibt im Allgemeinen
20 im Polyarylether unter Erhalt des salzhaltigen Polymers (sP). Im Allgemeinen handelt es sich bei dem Salz (S) um ein anorganisches Salz, wenn als Carbonatverbindung (C) eine anorganische Carbonatverbindung (C) eingesetzt wird. Bevorzugt handelt es sich bei dem Salz (S) um ein Alkalimetallhalogenid, wenn als Carbonatverbindung (C) ein Alkalimetallcarbonat eingesetzt wird. Am meisten bevorzugt handelt es sich bei dem
25 Salz (S) um Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid, wenn als Carbonatverbindung (C) Kaliumcarbonat und/oder Natriumcarbonat eingesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das Salz (S) ein anorganisches Salz enthält.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren, bei dem das Salz (S) Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid enthält.

Das Salz (S) besitzt im Allgemeinen eine Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 100 µm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 bis
35 30 µm und am meisten bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 µm. Die Partikelgröße wird durch SEM (Scanning Electron Microscopy; Rasterelektronenmikroskopie)-Aufnahmen bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV bestimmt.

40 Das Salz (S) liegt im Allgemeinen partikulär dispers verteilt in dem salzhaltigen Polymer (sP) vor.

Verfahrensschritt a)

Das in Verfahrensschritt a) eingesetzte salzhaltige Polymer (sP) wird im Allgemeinen durch ein Schmelzepolymerisationsverfahren hergestellt.

5

Erfindungsgemäß weist das in Verfahrensschritt a) eingesetzte salzhaltige Polymer (sP) eine Oberfläche auf.

10

In Verfahrensschritt a) wird die Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) mechanisch vergrößert unter Erhalt eines oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP).

Das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) enthält den Polyarylether und das Salz (S), die bereits im salzhaltigen Polymer (sP) enthalten waren.

15

Unter „Vergrößerung der Oberfläche“ wird vorliegend verstanden, dass das Verhältnis (V1) der Oberfläche des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) zum Gewicht des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) größer ist als das Verhältnis (V2) der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) zum Gewicht des salzhaltigen Polymers (sP).

20

Anders ausgedrückt gilt also $V1 > V2$, wobei

$$V1 = \frac{\text{Oberfläche des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP)} [\text{mm}^2]}{\text{Gewicht des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP)} [\text{g}]}$$

25 und

$$V2 = \frac{\text{Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP)} [\text{mm}^2]}{\text{Gewicht des salzhaltigen Polymers (sP)} [\text{g}]} .$$

30

Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass die Oberfläche von beispielsweise 1 kg des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) größer ist als die Oberfläche von beispielsweise ebenfalls 1 kg des salzhaltigen Polymers (sP).

35

In Verfahrensschritt a) wird das Verhältnis (V2) der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) zum Gewicht des salzhaltigen Polymers (sP) mechanisch im Allgemeinen um 0,1 bis 10 000 % vergrößert, bevorzugt um 100 bis 8 000 % und besonders bevorzugt um 250 bis 5 000 % vergrößert. Die Oberfläche wird jeweils mittels SEM bestimmt.

19

Die mechanische Vergrößerung der Oberfläche erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt durch Verschäumen oder Verstrecken des salzhaltigen Polymers (sP).

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem die mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) in Verfahrensschritt a) durch Verschäumen oder Verstrecken des salzhaltigen Polymers (sP) erfolgt.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) nicht durch Vermahlen des salzhaltigen Polymers (sP).

15 Zur mechanischen Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) wird das salzhaltige Polymer (sP) in einen Extruder eingebracht. Die Herstellung des salzhaltigen Polymers (sP) und das Einbringen des salzhaltigen Polymers (sP) in den Extruder kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung des salzhaltigen Polymers (sP) und das Einbringen des salzhaltigen Polymers (sP) in den Extruder kontinuierlich.

20 Unter „diskontinuierlich“ wird vorliegend verstanden, dass das salzhaltige Polymer (sP) zunächst hergestellt wird in einem Batch-Verfahren oder in einem kontinuierlichen Verfahren wie vorstehend beschrieben und anschließend zu festem Polymer, beispielsweise in Form von Granulat oder Pulver, verarbeitet wird. Dieses Pulver oder Granulat wird dann in den Extruder eingebracht.

25 Unter „kontinuierlich“ wird vorliegend verstanden, dass das salzhaltige Polymer (sP) direkt im Anschluss an seine Herstellung, bevorzugt an die Herstellung durch Schmelzepolymerisation, insbesondere bevorzugt an die Herstellung durch Schmelzepolymerisation in einem kontinuierlichen Verfahren, in den Extruder überführt wird. Im Allgemeinen wird das salzhaltige Polymer (sP) als Schmelze in den Extruder
30 überführt, das heißt, ohne das salzhaltige Polymer (sP) erstarren zu lassen und zu vermahlen oder zu granulieren.

35 Vorzugsweise umfasst der Mischknetzer, in dem die Schmelzepolymerisation stattfindet, den Extruder.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das in Verfahrensschritt a) eingesetzte salzhaltige Polymer (sP) bereitgestellt wird durch ein Verfahren umfassend die Schritte

40 a1) Herstellung des salzhaltigen Polymers (sP) durch ein Schmelzepolymerisationsverfahren

20

- a2) Einbringen des in Verfahrensschritt a1) hergestellten salzhaltigen Polymers (sP) in einen Extruder.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren, bei dem Verfahrensschritt a1) und Verfahrensschritt a2) kontinuierlich durchgeführt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren, bei dem das in Verfahrensschritt a1) hergestellte salzhaltige Polymer (sP) als Schmelze vorliegt und in Verfahrensschritt a2) als Schmelze in den Extruder eingebracht wird.

10

Als Extruder sind prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Extruder geeignet. Der Extruder kann außerdem über statische und/oder dynamische Mischorgane verfügen. Statische und/oder dynamische Mischorgane sind dem Fachmann als solche bekannt. Statische Mischorgane sind beispielsweise statische Mischer, dynamische
15 Mischorgane sind beispielsweise Zweiwellenextruder. Erfindungsgemäß bevorzugt sind dynamische Mischorgane, insbesondere bevorzugt sind Zweiwellenextruder.

Die Temperatur im Extruder sowie dem gegebenenfalls vorhandenen statischen und/oder dynamischen Mischorgan liegt im Allgemeinen im Bereich von 200 bis
20 400 °C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 350 °C. Das salzhaltige Polymer (sP) liegt daher im Allgemeinen geschmolzen im Extruder vor.

Im Anschluss an das Einbringen des salzhaltigen Polymers (sP) in den Extruder, kann die Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) vergrößert werden, indem das
25 salzhaltige Polymer verschäumt oder verstreckt wird.

Um das salzhaltige Polymer (sP) zu verstrecken, wird das salzhaltige Polymer (sP) aus dem Extruder extrudiert. Bei der Extrusion wird mindestens ein Strang des salzhaltigen Polymers (sP) erhalten. Dieser wird anschließend abgekühlt. Die Abkühlung kann
30 beispielsweise an Luft oder in einem Wasserbad erfolgen.

Der bei der Extrusion erhaltene mindestens eine Strang des salzhaltigen Polymers (sP) kann nach dem Abkühlen unter Einwirkung von Hitze verstreckt werden. Ebenso ist es möglich und erfindungsgemäß bevorzugt, den mindestens einen Strang des
35 salzhaltigen Polymers (sP) bereits während des Abkühlens, beispielsweise an Luft oder in einem Wasserbad, zu verstrecken unter Erhalt mindestens eines Strangs des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP).

Wird der mindestens eine Strang des salzhaltigen Polymers (sP) nach dem Abkühlen unter Einwirkung von Hitze verstreckt, so liegen die Temperaturen während des Verstreckens im Allgemeinen im Bereich von 150 bis 350 °C, bevorzugt im Bereich von
40 180 bis 320 °C.

Bevorzugt wird das Verstrecken des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) während des Abkühlens des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) durchgeführt. Die Temperaturen während des Verstreckens liegen dann
5 bevorzugt im Bereich von 150 bis 350 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 180 bis 320 °C.

Zum Verstrecken des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Methoden. Im Allgemeinen wird der
10 mindestens eine Strang des salzhaltigen Polymers (sP) verstreckt, indem er über ein Rollensystem geführt wird, wodurch der Durchmesser des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) reduziert wird und die Länge des salzhaltigen Polymers (sP) und damit auch die Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) vergrößert werden. Dabei erstarrt das salzhaltige Polymer (sP). Während des
15 Verstreckens bei gleichzeitigem Erstarren richten sich die im salzhaltigen Polymer (sP) enthaltenen Polymerketten aus und es bilden sich kleine Polymerfäden, wodurch sich die Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) vergrößert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem
20 Verfahrensschritt a) die folgenden Schritte umfasst:

- ai) Extrusion des salzhaltigen Polymers (sP) aus einem Extruder unter Erhalt mindestens eines Strangs des salzhaltigen Polymers (sP),
- 25 aii) Verstrecken des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) durch Führung des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) über ein Rollensystem unter Erhalt mindestens eines Strangs des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren, bei dem
30 Verfahrensschritt aii) während des Abkühlens des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) durchgeführt wird.

Während des Verstreckens wird die Querschnittsfläche des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) reduziert, so dass der mindestens eine Strang des
35 oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) eine geringere Querschnittsfläche besitzt als der mindestens eine Strang des salzhaltigen Polymers (sP). Im Allgemeinen verringert sich die Querschnittsfläche des mindestens einen Strangs des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) gegenüber der Querschnittsfläche des Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) um 10 bis 99 %, bevorzugt um 30 bis 95 % und besonders bevorzugt um 50 bis 90 %.
40

22

Die Querschnittsfläche des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP) liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 mm², bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 mm² und insbesondere bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 mm².

- 5 Die Querschnittsfläche des mindestens einen Strangs des oberflächenvergrößerten Salzhaltigen Polymers (osP) ist erfindungsgemäß kleiner als die Querschnittsfläche des mindestens einen Strangs des salzhaltigen Polymers (sP). Die Querschnittsfläche des mindestens einen Strangs des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,005 bis 2 mm², bevorzugt im
10 Bereich von 0,01 bis 0,5 mm² und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 0,1 mm².

- Das Verhältnis (V1) der Oberfläche des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) nach dem Verstrecken zum Gewicht des oberflächenvergrößerten
15 salzhaltigen Polymers (osP) nach dem Verstrecken ist im Allgemeinen im Vergleich zu dem Verhältnis (V2) der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) direkt nach der Extrusion und vor dem Verstrecken zum Gewicht des salzhaltigen Polymers (sP) direkt nach der Extrusion und vor dem Verstrecken um 50 bis 10 000 % vergrößert, bevorzugt um 100 bis 5 000 % vergrößert und besonders bevorzugt um 250 bis
20 5 000 % vergrößert.

- Zum Verschäumen des salzhaltigen Polymers (sP) eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Methoden. In einer Ausführungsform wird das salzhaltige Polymer (sP) in dem Extruder mit einem Treibmittel vermischt unter Erhalt eines
25 treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymers (tsP). Bezüglich des Extruders und der Zugabe des salzhaltigen Polymers (sP) gelten die vorstehend beschriebenen Ausführungen und Bevorzugungen.

- Wie vorstehend beschrieben, kann der Extruder in einer Ausführungsform der
30 vorliegenden Erfindung statische und/oder dynamische Mischorgane umfassen. Für den Fachmann ist daher klar, dass das salzhaltige Polymer (sP) nicht nur in dem Extruder als solchem mit dem Treibmittel vermischt werden kann, sondern dass es ebenso möglich ist, dass das salzhaltige Polymer (sP) mit dem Treibmittel in dem statischen und/oder dynamischen Mischorgan vermischt wird, das der Extruder
35 umfasst.

- Unter „ein Treibmittel“ wird erfindungsgemäß sowohl genau ein Treibmittel als auch zwei oder mehrere Treibmittel verstanden. Ein geeignetes Treibmittel ist beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Kohlenstoffdioxid, Pentan und
40 Stickstoff. Ein bevorzugtes Treibmittel ist Stickstoff und/oder Kohlenstoffdioxid.

23

Im Allgemeinen werden 1 bis 20 Gew.-% , bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% eines Treibmittels mit dem salzhaltigen Polymer (sP) vermischt, jeweils bezogen auf die Gesamtstoffmenge des salzhaltigen Polymers (sP).

- 5 Während das salzhaltige Polymer (sP) in dem Extruder mit dem Treibmittel vermischt wird, liegt der Druck im Extruder im Allgemeinen im Bereich von 5 bis 100 bar, bevorzugt im Bereich von 10 bis 80 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 50 bar.
- 10 Die Temperatur im Extruder, während das salzhaltige Polymer (sP) mit dem Treibmittel vermischt wird, liegt im Allgemeinen im Bereich von 200 bis 400 °C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 350 °C.

- Bevorzugt liegt nach dem Mischen das Treibmittel homogen verteilt in dem
- 15 treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymer (tsP) vor.

- Wenn das Treibmittel mit dem salzhaltigen Polymer (sP) im Extruder vermischt worden ist, kann anschließend das erhaltene treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert werden. Beim Extrudieren wird das treibmittelhaltige salzhaltige
- 20 Polymer (tsP) beim Austritt aus der Öffnung des Extruders expandiert, da das Treibmittel aus dem treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymer (tsP) entweicht. Dadurch wird das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) erhalten. Das Expandieren des treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymers (tsP) wird auch als Verschäumen bezeichnet.

- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem Verfahrensschritt a) die folgenden Schritte umfasst:

- al) Vermischen des salzhaltigen Polymers (sP) in einem Extruder mit einem
- 30 Treibmittel unter Erhalt eines treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymers (tsP),
- all) Extrusion des treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymers (tsP) aus dem Extruder,
- alll) Verschäumen des treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymers (tsP) unter Erhalt des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP).

- 35 Im Allgemeinen erfolgt das Verschäumen des treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymers (tsP) direkt nach dem Austritt des treibmittelhaltigen salzhaltigen Polymers (tsP) aus dem Extruder durch die Entspannung an einer sich anschließenden Düse.

- 40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem Verfahrensschritt all) und alll) gleichzeitig durchgeführt werden.

24

Das durch Verschäumen hergestellte oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) weist im Allgemeinen eine geringere Dichte und ein größeres Volumen auf als das salzhaltige Polymer (sP), das kein Treibmittel enthält und durch eine Öffnung gleichen Durchmessers wie das treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert wird.

Üblicherweise ist die Dichte des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) um 30 bis 80 % geringer als die des salzhaltigen Polymers (sP), das kein Treibmittel enthält und durch eine Öffnung gleichen Durchmessers wie das treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert wird, bevorzugt um 35 bis 70 % geringer und besonders bevorzugt um 40 bis 65 % geringer.

Außerdem wird durch das Verschäumen die Oberfläche des verschäumten salzhaltigen Polymers (osP) gegenüber der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) vergrößert, das kein Treibmittel enthält und durch eine Lochdüse gleichen Durchmessers wie das treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert wird.

Die Oberfläche des durch Verschäumen hergestellten oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) ist also größer als die des salzhaltigen Polymers (sP), das kein Treibmittel enthält und durch eine Lochdüse gleichen Durchmessers wie das treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert wird.

Das Verhältnis (V1) der Oberfläche des durch Verschäumen hergestellten oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) zum Gewicht des durch Verschäumen hergestellten oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) vergrößert sich somit gegenüber dem Verhältnis (V2) der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP), das kein Treibmittel enthält und durch eine Öffnung gleichen Durchmessers wie das treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert wird, zum Gewicht des salzhaltigen Polymers (sP), das kein Treibmittel enthält und durch eine Öffnung gleichen Durchmessers wie das treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert wird.

Bevorzugt ist das Verhältnis (V1) der Oberfläche des durch Verschäumung hergestellten oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) zum Gewicht des durch Verschäumung hergestellten oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) gegenüber dem Verhältnis (V2) der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP), das kein Treibmittel enthält und durch eine Öffnung gleichen Durchmessers wie das treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert wird, zum Gewicht des salzhaltigen Polymers (sP), das kein Treibmittel enthält und durch eine Öffnung gleichen Durchmessers wie das treibmittelhaltige salzhaltige Polymer (tsP) extrudiert wird, um 100 bis 10 000 % vergrößert, besonders bevorzugt um 200 bis 8 000 % vergrößert und am meisten bevorzugt um 500 bis 5 000 % vergrößert.

Im Anschluss an die mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) gemäß Verfahrensschritt a) wird das erhaltene oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) gegebenenfalls zerkleinert. Verfahrensschritt a) umfasst
5 somit gegebenenfalls noch eine Zerkleinerung des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP). Dies kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Zerkleinerung durch Granulierung oder Mahlung, besonders bevorzugt durch Granulierung. Zum Mahlen eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Methoden wie beispielsweise Hammermühlen,
10 Schwingmühlen und Rotormühlen. Die Granulierung kann beispielsweise durch Stranggranulierung oder durch Unterwassergranulierung erfolgen. Verfahren hierzu sind dem Fachmann bekannt.

Im Allgemeinen wird das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) auf eine
15 Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 10 mm zerkleinert, bevorzugt auf eine Partikelgröße im Bereich von 0,5 bis 7 mm und besonders bevorzugt auf eine Partikelgröße im Bereich von 0,75 bis 5 mm.

Verfahrensschritt b)

20 In Verfahrensschritt b) wird das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) aus Verfahrensschritt a) mit einem Extraktionsmittel (E) in Kontakt gebracht und ein entsalztes Polymer (eP), das den Polyarylether enthält, und ein salzhaltiges Extraktionsmittel (sE), das das Extraktionsmittel (E) und das Salz (S) enthält, erhalten.

25 Bei Verfahrensschritt b) handelt es sich um eine Extraktion. Im Folgenden werden die Begriffe „Verfahrensschritt b)“ und „Extraktion“ daher synonym verwendet.

Bevorzugt wird Verfahrensschritt b) direkt im Anschluss an Verfahrensschritt a)
30 durchgeführt.

Als Extraktionsmittel (E) kann genau ein Extraktionsmittel eingesetzt werden, ebenso ist es möglich, eine Mischung aus zwei oder mehreren Extraktionsmitteln einzusetzen.

35 Als Extraktionsmittel (E) eignet sich prinzipiell jedes Lösungsmittel, das das Salz (S) löst. Bevorzugt enthält das Extraktionsmittel (E) ein protisches Lösungsmittel. Besonders bevorzugt enthält das Extraktionsmittel (E) Wasser.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem als
40 Extraktionsmittel (E) ein protisches Lösungsmittel verwendet wird.

26

Im Allgemeinen enthält das Extraktionsmittel (E) mindestens 50 Gew.-% Wasser, bevorzugt mindestens 70 Gew.-% Wasser, insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-% Wasser und am meisten bevorzugt mindestens 90 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Extraktionsmittels (E).

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das Extraktionsmittel (E) in Verfahrensschritt b) Wasser enthält.

10 In einer am meisten bevorzugten Ausführungsform besteht das Extraktionsmittel (E) aus Wasser.

Das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) wird im Allgemeinen in einem Reaktor mit dem Extraktionsmittel (E) in Kontakt gebracht. Dazu eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Reaktorformen wie beispielsweise Rührkesselreaktoren und Rohrreaktoren. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Rohrreaktoren.

20 Es ist außerdem bevorzugt, dass der in Verfahrensschritt b) eingesetzte Reaktor von außen geheizt werden kann auf die Temperatur, bei der die Extraktion des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) mit dem Extraktionsmittel (E) stattfindet.

Erfindungsgemäß kann der Reaktor gegebenenfalls noch beispielsweise mit Zentrifugen und/oder Filtern ausgestattet sein, um das in Verfahrensschritt b) erhaltene salzhaltige Extraktionsmittel (sE) von dem in Verfahrensschritt b) erhaltenen entsalzten Polymer (eP) abzutrennen.

30 Das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) kann in dem Reaktor als Festbett vorliegen, so dass es sich bei dem eingesetzten Reaktor um einen Festbettreaktor handelt. Ebenso ist es möglich und erfindungsgemäß bevorzugt, in Verfahrensschritt b) einen Gegenstromreaktor einzusetzen.

Gegenstromreaktoren sind dem Fachmann als solche bekannt. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) beispielsweise kontinuierlich durch den Gegenstromreaktor geströmt werden und aus entgegengesetzter Richtung das Extraktionsmittel (E) zugeführt werden.

40 Wird Verfahrensschritt b) in einem Festbettreaktor durchgeführt, so wird das Extraktionsmittel (E) durch den Reaktor hindurchgeleitet. Im Allgemeinen wird das Extraktionsmittel (E) von unten nach oben durch den Reaktor geleitet oder von oben nach unten. Bevorzugt wird das Extraktionsmittel (E) von unten nach oben durch den Reaktor geleitet.

Wird ein Gegenstromreaktor verwendet, so wird im Allgemeinen das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) kontinuierlich von oben in den Reaktor gegeben und unten aus diesem entfernt, während gleichzeitig von unten das Extraktionsmittel (E) in den Reaktor geführt wird und oben herausströmt.

Die Verweildauer des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) in dem Gegenstromreaktor wird im Allgemeinen so eingestellt, dass sich das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) im Reaktor zumindest zeitweise wie ein Festbett verhält.

Unter Verweildauer wird vorliegend die Zeit verstanden, für die das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) in dem Gegenstromreaktor verbleibt.

Die Verweildauer des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) im Gegenstromreaktor kann beispielsweise eingestellt werden durch die Geschwindigkeit, mit der das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) in den Reaktor eingetragen wird. Außerdem kann sie durch die Menge und die Geschwindigkeit, mit der das Extraktionsmittel (E) in den Reaktor eingebracht wird, gesteuert werden.

Im Allgemeinen liegt die Verweildauer des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) im Gegenstromreaktor im Bereich von 20 bis 140 Stunden, bevorzugt im Bereich von 40 bis 120 Stunden und besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 100 Stunden.

Verfahrensschritt b) wird im Allgemeinen bei Temperaturen unterhalb der Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers durchgeführt.

Unter der Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers wird vorliegend die Glasübergangstemperatur des reinen Polyarylethers, der 2 bis 30 Gew.-% Extraktionsmittel (E) bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyarylethers enthält, verstanden, wobei der Polyarylether kein Salz (S) enthält.

Die Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers kann analog zur Glasübergangstemperatur eines Polymers mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK; differential scanning calorimetrie, DSC) bestimmt werden. Die Verfahren hierzu sind dem Fachmann bekannt.

Im Allgemeinen liegt die Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers im Bereich von 155 bis 230 °C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 180 °C.

28

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem Verfahrensschritt b) bei einer Temperatur unterhalb der Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers durchgeführt wird.

- 5 Im Allgemeinen findet die Extraktion bei einer Temperatur, die mindestens 1 °C, bevorzugt mindestens 5 °C und besonders bevorzugt mindestens 10 °C unter der Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers liegt, statt.

- 10 Erfindungsgemäß liegt die Temperatur bei der Extraktion bei mindestens 50 °C, bevorzugt bei mindestens 70 °C, mehr bevorzugt bei mindestens 90 °C und insbesondere bevorzugt bei mindestens 100 °C.

- Bevorzugt wird Verfahrensschritt b) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 159 °C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 155 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 90 bis 150 °C durchgeführt.
- 15

- Verfahrensschritt b) wird im Allgemeinen bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 10 bar durchgeführt, bevorzugt im Bereich von 1 bis 7 bar, am meisten bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 bar.
- 20

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Verfahrensschritt b) für eine Zeitdauer im Bereich von 20 bis 150 Stunden, bevorzugt im Bereich von 40 bis 120 Stunden, am meisten bevorzugt im Bereich von 50 bis 100 Stunden durchgeführt.

- 25 Das Verhältnis des Massenstroms des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) zu dem Massenstrom des Extraktionsmittels (E) in Verfahrensschritt b) liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt im Bereich von 1 : 3 bis 1 : 20 und insbesondere im Bereich von 1 : 5 bis 1 : 10.

- 30 Im Allgemeinen wird das Extraktionsmittel (E) vor Eintritt in den Reaktor auf die zur Extraktion verwendete Temperatur gebracht. Geeignete Methoden hierzu sind dem Fachmann bekannt.

- Ebenso wird das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) üblicherweise bereits vor der Zugabe in den Reaktor auf die Extraktionstemperatur gebracht. Es ist außerdem möglich, den Reaktor zusätzlich von außen zu heizen, um die Temperatur in Verfahrensschritt b) in dem notwendigen Temperaturbereich zu halten.
- 35

- Das in Verfahrensschritt b) erhaltene salzhaltige Extraktionsmittel (sE) enthält den Teil des Salzes (S), der aus dem salzhaltigen Polymer (sP) entfernt worden ist. Im Allgemeinen enthält das salzhaltige Extraktionsmittel (sE) 0,1 bis 20 Gew.-% des Salzes (S), bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% des Salzes (S) und insbesondere bevorzugt 1
- 40

29

bis 5 Gew.-% des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Extraktionsmittels (sE).

5 In einer weiteren und erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird Verfahrensschritt b) in mehreren Schritten durchgeführt. Dabei können sich die Temperaturen und Drücke in den einzelnen Stufen unterscheiden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem dass Verfahrensschritt b) die folgenden Schritte umfasst:

10

b1) in Kontakt bringen des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) aus Verfahrensschritt a) mit dem Extraktionsmittel (E) unter Erhalt eines vorentsalzten Polymers (veP), das den Polyarylether und Reste des Salzes (S) enthält, und eines ersten salzhaltigen Extraktionsmittels (sE1), das das Extraktionsmittel (E) und einen Teil des Salzes (S) enthält,

15

b2) in Kontakt bringen des vorentsalzten Polymers (veP) aus Verfahrensschritt b1) mit dem Extraktionsmittel (E) unter Erhalt des entsalzten Polymers (eP), das den Polyarylether enthält, und eines zweiten salzhaltigen Extraktionsmittels (sE2), das das Extraktionsmittel (E) und die Reste des Salzes (S) enthält.

20

In Verfahrensschritt b1) wird das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) aus Verfahrensschritt a) mit dem Extraktionsmittel (E) in Kontakt gebracht. Für den Reaktor, in dem Verfahrensschritt b1) durchgeführt wird, sowie das Extraktionsmittel (E) gelten die gleichen Ausführungen und Bevorzugungen wie zuvor für Verfahrensschritt b) beschrieben.

25

Verfahrensschritt b1) wird auch als Vorextraktion bezeichnet. Die Begriffe „Verfahrensschritt b1)“ und „Vorextraktion“ werden im Folgenden synonym gebraucht.

30

Verfahrensschritt b1) wird im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 105 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 70 bis 100 °C durchgeführt.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem Verfahrensschritt b1) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 105 °C durchgeführt wird.

Der Absolutdruck im Reaktor während des Verfahrensschritts b1) liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,5 bar, am meisten bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,2 bar.

40

30

Im Allgemeinen wird Verfahrensschritt b1) für einen Zeitraum im Bereich von 5 bis 50 Stunden durchgeführt, bevorzugt im Bereich von 7 bis 30 Stunden und insbesondere bevorzugt im Bereich von 10 bis 20 Stunden.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, in dem Verfahrensschritt b1) für eine Zeit im Bereich von 5 bis 50 Stunden durchgeführt wird.

Das Verhältnis des Massenstroms des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) zu dem Massenstrom des Extraktionsmittels (E) in Verfahrensschritt b1) liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt im Bereich
10 von 1 : 3 bis 1 : 20 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 : 5 bis 1 : 10.

Durch die Vorextraktion wird ein vorentsalztes Polymer (veP), das den Polyarylether und Reste des Salzes (S) enthält, und ein erstes salzhaltiges Extraktionsmittel (sE1),
15 das das Extraktionsmittel (E) und einen Teil des Salzes (S) enthält, erhalten.

Das erste salzhaltige Extraktionsmittel (sE1) enthält das Extraktionsmittel (E) und den Teil des Salzes (S), der aus dem oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymer (osP) entfernt wurde. Im Allgemeinen enthält das erste salzhaltige Extraktionsmittel (sE1)
20 0,09 bis 18 Gew.-% des Salzes (S), bevorzugt 0,45 bis 9 Gew.-% des Salzes (S) und insbesondere bevorzugt 0,9 bis 4,5 Gew.-% des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten salzhaltigen Extraktionsmittels (sE1).

Unter „Reste des Salzes (S)“ werden erfindungsgemäß 0,02 bis 10 Gew.-% des Salzes (S), bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-% des Salzes (S) und insbesondere bevorzugt
25 0,2 bis 6 Gew.-% des Salzes (S) verstanden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des vorentsalzten Polymers (veP).

Anders ausgedrückt enthält das in Verfahrensschritt b1) erhaltene vorentsaltzte Polymer im Allgemeinen 0,02 bis 10 Gew.-% des Salzes (S), bevorzugt 0,1 bis
30 8 Gew.-% des Salzes (S) und insbesondere bevorzugt 0,2 bis 6 Gew.-% des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des vorentsalzten Polymers (veP).

Es versteht sich von selbst, dass das vorentsaltzte Polymer (veP) weniger Salz (S) als das salzhaltige Polymer (sP) und das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) enthält.
35

Enthält das salzhaltige Polymer (sP) weniger als 5 Gew.-% des Salzes (S) bezogen auf das Gesamtgewicht des salzhaltigen Polymers (sP) wird Verfahrensschritt b1) im
40 Allgemeinen nicht durchgeführt.

31

In Verfahrensschritt b2) wird das vorentsalzte Polymer (veP) aus Verfahrensschritt b1) mit dem Extraktionsmittel (E) in Kontakt gebracht. Bezüglich der in Verfahrensschritt b2) verwendeten Reaktoren sowie für das Extraktionsmittel (E) gelten die gleichen Ausführungen und Bevorzugungen wie zuvor für Verfahrensschritt b) beschrieben.

Bevorzugt wird Verfahrensschritt b2) direkt im Anschluss an Verfahrensschritt b1) durchgeführt. Insbesondere bevorzugt wird Verfahrensschritt b2) in einem Reaktor durchgeführt, der von dem Reaktor, in dem Verfahrensschritt b1) durchgeführt wird, getrennt ist, wobei die beiden Reaktoren direkt aufeinander folgen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden Verfahrensschritt b1) und Verfahrensschritt b2) als kontinuierliche Gegenstromextraktion durchgeführt.

Im Allgemeinen wird Verfahrensschritt b2) bei einer Temperatur im Bereich von $> 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $< T_E$ durchgeführt, wobei unter „ T_E “ die Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers zu verstehen ist, wie sie zuvor bereits beschrieben wurde.

Im Allgemeinen wird Verfahrensschritt b2) bei einer Temperatur, die mindestens $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt mindestens $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und insbesondere bevorzugt mindestens $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter der Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers liegt, durchgeführt.

Bevorzugt liegt die Temperatur während Verfahrensschritt b2) im Bereich von >105 bis $159\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt im Bereich von 115 bis $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ und insbesondere bevorzugt im Bereich von 125 bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, in dem Verfahrensschritt b2) bei einer Temperatur im Bereich von $>105\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $<T_E$ durchgeführt wird.

Der Druck während Verfahrensschritt b2) liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 10 bar, bevorzugt im Bereich von $1,5$ bis 7 bar und insbesondere bevorzugt im Bereich von 2 bis 5 bar.

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird Verfahrensschritt b2) für einen Zeitraum von 10 bis 90 Stunden durchgeführt, bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 Stunden und insbesondere bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 Stunden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren, bei dem Verfahrensschritt b2) für eine Zeit im Bereich von 10 bis 90 Stunden durchgeführt wird.

Das Verhältnis des Massenstroms des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) zu dem Massenstrom des Extraktionsmittels (E) in Verfahrens-

32

schritt b2) liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt im Bereich von 1 : 3 bis 1 : 20 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 : 5 bis 1 : 10.

5 In Verfahrensschritt b2) werden das entsalzte Polymer (eP), das den Polyarylether enthält, und ein zweites salzhaltiges Extraktionsmittel (sE2), das das Extraktionsmittel (E) und die Reste des Salzes (S) enthält, erhalten.

10 Das zweite salzhaltige Extraktionsmittel (sE2) enthält die Reste des Salzes (S), die aus dem vorentsalzten Polymer (veP) entfernt wurden. Im Allgemeinen enthält das zweite salzhaltige Extraktionsmittel (sE2) 0 bis 2 Gew.-% des Salzes (S), bevorzugt 0 bis 1,5 Gew.-% des Salzes (S) und insbesondere bevorzugt 0 bis 1 Gew.-% des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten salzhaltigen Extraktionsmittels (sE2).

15 Das zweite salzhaltige Extraktionsmittel (sE2) kann in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Extraktionsmittel (E) in Verfahrensschritt b1) eingesetzt werden.

20 Es versteht sich von selbst, dass das entsalzte Polymer (eP), das in Verfahrensschritt b) bzw. in Verfahrensschritt b2) erhalten wird, weniger Salz (S) enthält als das salzhaltige Polymer (sP) und gegebenenfalls als das vorentsaltzte Polymer (veP). Im Allgemeinen enthält das entsalzte Polymer (eP) noch Spuren des Salzes (S).

25 Unter „Spuren des Salzes (S)“ wird vorliegend ein Salzgehalt im entsalzten Polymer (eP) von ≤ 150 Gew.-ppm, bevorzugt ≤ 100 Gew.-ppm, insbesondere bevorzugt ≤ 80 Gew.-ppm und am meisten bevorzugt ≤ 50 Gew.-ppm des Salzes (S) verstanden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des entsalzten Polymers (eP).

30 Im Allgemeinen enthält das entsalzte Polymer (eP) 0,01 bis 150 Gew.-ppm des Salzes (S), bevorzugt 0,1 bis 100 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 1 bis 80 Gew.-ppm und insbesondere 5 bis 50 Gew.-ppm des Salzes (S), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des entsalzten Polymers (eP).

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das entsalzte Polymer (eP) maximal 150 Gew.-ppm, bevorzugt maximal 100 Gew.-ppm, insbesondere bevorzugt maximal 80 Gew.-ppm und am meisten bevorzugt maximal 50 Gew.-ppm des Salzes (S).

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das in Verfahrensschritt b) erhaltene entsalzte Polymer (eP) maximal 150 Gew.-ppm des Salzes (S) enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des entsalzten Polymers (eP).

33

Die Untergrenze des Gehalts an Salz (S) im entsalzten Polymer (eP) liegt im Allgemeinen bei 0,01 Gew.-ppm, bevorzugt bei 0,1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt bei 1 Gew.-ppm und insbesondere bevorzugt bei 5 Gew.-ppm.

5 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform ist das entsalzte Polymer (eP) im Wesentlichen frei von dem Salz (S). „Im Wesentlichen frei“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass das entsalzte Polymer (eP) maximal 15 Gew.-ppm, bevorzugt maximal 10 Gew.-ppm und insbesondere bevorzugt maximal 5 Gew.-ppm des Salzes (S) enthält.

10

Verfahrensschritt b) kann in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wiederholt werden. Er kann dabei einmal oder auch mehrmals wiederholt werden. Ebenso können Verfahrensschritt b1) und Verfahrensschritt b2) einmal oder mehrmals wiederholt werden.

15

Das entsalzte Polymer (eP) kann von dem salzhaltigen Extraktionsmittel (sE) nach dem Fachmann bekannten Methoden abgetrennt werden. Beispielsweise kann es durch Filtration oder Zentrifugation von dem salzhaltigen Extraktionsmittel (sE) abgetrennt werden.

20

Es ist außerdem möglich, das entsalzte Polymer (eP) zu trocknen. Zur Trocknung eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Methoden. Beispielsweise kann das entsalzte Polymer (eP) bei erhöhten Temperaturen getrocknet werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 300 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 °C. Die Trocknung kann gegebenenfalls unter vermindertem Druck durchgeführt werden.

25

Für die Abtrennung des entsalzten Polymers (eP) von dem zweiten salzhaltigen Extraktionsmittel (sE2) gelten die vorstehend beschriebenen Ausführungen und
30 Bevorzugungen zur Abtrennung des entsalzten Polymers (eP) von dem salzhaltigen Extraktionsmittel (sE).

Wenn das salzhaltige Polymer (sP) in einem Schmelzpolymerisationsverfahren hergestellt worden ist, enthält das salzhaltige Polymer (sP) und damit auch das
35 entsalzte Polymer (eP) kein Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein entsalztes Polymer (eP), das kein Lösungs- oder Verdünnungsmittel und weniger als 150 Gew.-ppm des Salzes (S) enthält.

40

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein entsalztes Polymer (eP) erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen entsalzten Polymere (eP) weisen vorzugsweise eine scheinbare Schmelzviskosität bei 350 °C/1150 s⁻¹ von 100 bis 1 000 Pa s, bevorzugt von 150 bis 300 Pa s und insbesondere bevorzugt von 150
5 bis 275 Pa s auf.

Die Schmelzeviskosität wurde mittels eines Kapillarrheometers bestimmt. Dabei wurde die scheinbare Viskosität bei 350°C als Funktion der Scherrate in einem Kapillarviskosimeter (Göttfert Kapillarviskosimeter Rheograph 2003) mit einer
10 Kreiskapillare der Länge 30 mm, einem Radius von 0,5 mm, einem Einlaufwinkel der Düse von 180°, einem Durchmesser des Reservoirgefäßes der Schmelze von 12 mm und mit einer Vorheizzeit von 5 Minuten bestimmt. Angegeben sind die bei 1150 s⁻¹ bestimmten Werte.

15 Die Viskositätszahlen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entsalzten Polymere (eP) liegen im Allgemeinen im Bereich von 20 bis 120 ml/g, bevorzugt von 30 bis 100 ml/g und insbesondere bevorzugt von 35 bis 95 ml/g, bestimmt durch Ubbelohde-Viskositätszahlmessung einer 0,01 g/ml Lösung des salzhaltigen Polymers (sP) in einer 1 : 1 Phenol/1,2-Dichlorbenzol-Mischung nach DIN 51562.

20

Beispiele

In den Tabellen bedeutet:

- 25 - c Anteil des Salzes (S) in dem salzhaltigen Polymer (sP),
 - VZ die Viskositätszahl des Polymers,
 - t die Zeitdauer in der die Entsalzung durchgeführt wurde,
 - M_w/M_n die Polydispersität,
 - M_w das gewichtsmittlere Molekulargewicht,
 30 - M_n das zahlenmittlere Molekulargewicht

Die Bestimmung von VZ, M_w und M_n erfolgte wie vorstehend beschrieben.

Herstellung der salzhaltigen Polymere

35

Die Herstellung des salzhaltigen Polymers (sP) für Vergleichsbeispiel V1 und Vergleichsbeispiel V2 erfolgte durch ein Schmelzepolymerisationsverfahren in einem Knetreaktor. Es wurden 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) und 4,4'-Dihydroxydi-
 phenylsulfon (DHDPs) eingesetzt. Diese Edukte wurden in dem Knetreaktor vorgelegt
 40 und bei einer Temperatur von 300 °C über einen Zeitraum von 3 Stunden polymerisiert.

35

Die Herstellung des salzhaltigen Polymers (sP) für Vergleichsbeispiel V3, Beispiel 4 und Beispiel 5 erfolgte durch ein Schmelzpolymerisationsverfahren in einem Knetreaktor. Es wurde DCDPS und DHDPs sowie Kaliumcarbonat eingesetzt. Die Edukte wurden kontinuierlich durch eine Pulverschnecke in den Knetreaktor
5 eingebracht und bei einer Temperatur von 280 °C (V3) oder 290 °C (4, 5) über einen Zeitraum von 2,5 Stunden polymerisiert.

Vergleichsbeispiel V1

Das wie vorstehend beschrieben hergestellte salzhaltige Polymer (sP) wurde auf eine
10 Partikelgröße von etwa 3 mm vermahlen, ohne die Oberfläche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu vergrößern. Die Extraktion des Salzes (S) aus dem salzhaltigen Polymer (sP) erfolgte in einem Festbettreaktor mit Wasser als Extraktionsmittel (E) über einen Zeitraum von 188 h. In regelmäßigen Abständen während der Extraktion wurde der Anteil an Salz (S) im salzhaltigen Polymer (sP)
15 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die Durchflussgeschwindigkeit des Wassers betrug 500 ml/h. Die Temperatur während der Entsalzung lag im Bereich von 150 °C.

20 Vergleichsbeispiel V2

Das wie vorstehend beschrieben hergestellte salzhaltige Polymer (sP) wurde auf eine Partikelgröße von etwa 0,5 mm vermahlen, ohne die Oberfläche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu vergrößern. Die Extraktion des Salzes (S) aus dem salzhaltigen Polymer (sP) erfolgte in einem Festbettreaktor mit Wasser als
25 Extraktionsmittel (E) über einen Zeitraum von 299 h. In regelmäßigen Abständen während der Extraktion wurde der Anteil an Salz (S) im salzhaltigen Polymer (sP) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Die Durchflussgeschwindigkeit des Wassers betrug 500 ml/h, ab einer Zeit von 16 h, wurde sie auf 1000 ml/h erhöht. Die Temperatur während der Entsalzung lag im
30 Bereich von 150 °C.

Vergleichsbeispiel V3

Das wie vorstehend beschrieben hergestellte salzhaltige Polymer (sP) wurde auf eine
35 Partikelgröße von etwa 2 mm vermahlen.

Dann wurde das vermahlene salzhaltige Polymer (sP) für 24 h bei 95 °C in einem Wasserbad behandelt. Anschließend erfolgte die Extraktion des Salzes (S) aus dem vermahlene salzhaltigen Polymer (sP) in einem Festbettreaktor mit Wasser als
40 Extraktionsmittel (E) über einen Zeitraum von 72 h. In regelmäßigen Abständen während der Extraktion wurde der Anteil an Salz (S) im salzhaltigen Polymer (sP) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Die Durchflussgeschwindigkeit des Wassers im Festbettreaktor betrug 1000 ml/h. Die Temperatur während der Entsalzung lag im Bereich von 150 °C.

5 Beispiel 4

Das wie vorstehend beschrieben hergestellte salzhaltige Polymer (sP) wurde extrudiert und verstreckt unter Erhalt eines verstreckten oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP). Der Strangdurchmesser verringerte sich von 6 mm für das salzhaltige Polymer (sP) auf 1 mm für das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP). Das
10 oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) wurde nachfolgend granuliert auf eine Granulat Kornlänge von 2 bis 5 mm.

Dann wurde das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) für 24 h bei 95 °C in einem Wasserbad gemäß Verfahrensschritt b1) vorextrahiert. Anschließend erfolgte
15 die Extraktion des Salzes (S) gemäß Verfahrensschritt b2) aus dem oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymer (osP) in einem Festbettreaktor mit Wasser als Extraktionsmittel (E) über einen Zeitraum von 72 h. In regelmäßigen Abständen während der Extraktion wurde der Anteil an Salz (S) im salzhaltigen Polymer (sP) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

20

Die Durchflussgeschwindigkeit des Wassers im Festbettreaktor betrug 1000 ml/h. Die Temperatur während der Entsalzung lag im Bereich von 150 °C.

Beispiel 5

25 Dem wie vorstehend beschrieben hergestellten salzhaltigen Polymer (sP) wurden 5 mol-% N₂ und CO₂ beigemischt und das salzhaltige Polymer (sP) extrudiert unter Erhalt eines verschäumten oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP). Das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) wurde nachfolgend granuliert auf eine Partikelgröße von 2 mm.

30

Dann wurde das oberflächenvergrößerte salzhaltige Polymer (osP) für 24 h bei 95 °C in einem Wasserbad gemäß Verfahrensschritt b1) vorextrahiert. Anschließend erfolgte die Extraktion des Salzes (S) gemäß Verfahrensschritt b2) aus dem
35 oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymer (osP) in einem Festbettreaktor mit Wasser als Extraktionsmittel (E) über einen Zeitraum von 72 h. In regelmäßigen Abständen während der Extraktion wurde der Anteil an Salz (S) im salzhaltigen Polymer (sP) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

40 Die Durchflussgeschwindigkeit des Wassers im Festbettreaktor betrug 1000 ml/h. Die Temperatur während der Entsalzung lag im Bereich von 150 °C.

Tabelle 1

	V1
M_n [g/mol]	16 800
M_w [g/mol]	52 900
M_w/M_n	3,2
Partikelgröße [mm]	~3
$c(t = 1 \text{ h})$ [ppm]	158 494
$c(t = 43 \text{ h})$ [ppm]	2 617
$c(t = 59 \text{ h})$ [ppm]	1 700
$c(t = 131 \text{ h})$ [ppm]	344
$c(t = 149 \text{ h})$ [ppm]	303
$c(t = 170 \text{ h})$ [ppm]	287
$c(t = 188 \text{ h})$ [ppm]	210

5 Tabelle 2

	V2
M_n [g/mol]	17 700
M_w [g/mol]	51 300
M_w/M_n	2,9
Partikelgröße [mm]	~0,5

38

c(t = 1 h) [ppm]	221 552
c(t = 16 h) [ppm]	1 070
c(t = 41 h) [ppm]	649
c(t = 65 h) [ppm]	554
c(t = 83 h) [ppm]	504
c(t = 101 h) [ppm]	450
c(t = 169 h) [ppm]	410
c(t = 211 h) [ppm]	405
c(t = 299 h) [ppm]	403

Tabelle 3

	V3	4	5
M _n [g/mol]	21 000	20 000	20 000
M _w [g/mol]	49 200	47 400	47 400
M _w /M _n	2,34	2,37	2,37
Partikelgröße [nm]	~2	~2	~2
Vergrößerung der Oberfläche [%]	0	1457	948
VZ [ml/g]	51,7	49,4	49,4
c(t = 0 h) [ppm]	243 000	243 000	243 000
c(t = 24 h) [ppm]	46 299	23 150	11 364
c(t = 48 h) [ppm]	431	168	126
c(t = 72 h) [ppm]	421	105	63

39

Figur 1 zeigt die grafische Auftragung des Anteils des Salzes (S), c [ppm], in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Entsalzung, t [h], für Vergleichsversuch V1 (Kreise) und Vergleichsversuch V2 (Rauten). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Anteil an Salz (S) mit der Zeit einen nahezu konstanten Wert annimmt, der im Bereich von 200 ppm bzw. im Bereich von 400 ppm Salz (S) im entsalzten Polymer (eP) liegt. Der erfindungsgemäße Anteil an Salz (S) im entsalzten Polymer (eP) von ≤ 150 ppm kann durch einfaches Vermahlen des salzhaltigen Polymers (sP) und anschließendes extrahieren des Salzes (S) nicht erreicht werden. Figur 1 zeigt außerdem, dass schneller ein geringerer Anteil an Salz (S) im Polymer erreicht wird, wenn das salzhaltige Polymer (sP) eine größere Partikelgröße aufweist.

Anhand der Beispiele wird deutlich, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein geringerer Anteil an Salz (S) in dem entsalzten Polymer (eP) erhalten werden kann, im Vergleich zu den entsalzten Polymeren (eP), bei denen die Oberfläche vor der Entsalzung nicht mechanisch vergrößert wurde. Darüber hinaus wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Anteil an Salz (S) im Polymer deutlich schneller reduziert. Außerdem werden wesentlich höhere Viskositätszahlen für die erfindungsgemäß entsalzten Polymere (eP) erhalten.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Entsalzung eines salzhaltigen Polymers (sP), das einen Polyarylether und ein Salz (S) enthält, umfassend die Schritte
- a) mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) unter Erhalt eines oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP),
- 10 b) in Kontakt bringen des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) aus Verfahrensschritt a) mit einem Extraktionsmittel (E) unter Erhalt eines entsalzten Polymers (eP), das den Polyarylether enthält, und eines salzhaltigen Extraktionsmittels (sE), das das Extraktionsmittel (E) und das Salz (S) enthält,
- 15 wobei die mechanische Vergrößerung der Oberfläche des salzhaltigen Polymers (sP) in Verfahrensschritt a) durch Verschäumen oder Verstrecken des salzhaltigen Polymers (sP) erfolgt.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das salzhaltige Polymer (sP) durch ein Schmelzepolymerisationsverfahren hergestellt wird.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Extraktionsmittel (E) in Verfahrensschritt b) Wasser enthält.
- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das in Verfahrensschritt b) erhaltene entsalzte Polymer (eP) maximal 150 Gew.-ppm des Salzes (S) enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des entsalzten Polymers (eP).
- 30 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt b) bei einer Temperatur unterhalb der Erweichungstemperatur (T_E) des Polyarylethers durchgeführt wird.
- 35 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt b) die folgenden Schritte umfasst:
- 40 b1) in Kontakt bringen des oberflächenvergrößerten salzhaltigen Polymers (osP) aus Verfahrensschritt a) mit dem Extraktionsmittel (E) unter Erhalt

41

eines vorentsalzten Polymers (veP), das den Polyarylether und Reste des Salzes (S) enthält, und eines ersten salzhaltigen Extraktionsmittels (sE1), das das Extraktionsmittel (E) und einen Teil des Salzes (S) enthält,

- 5 b2) in Kontakt bringen des vorentsalzten Polymers (veP) aus Verfahrensschritt b1) mit dem Extraktionsmittel (E) unter Erhalt des entsalzten Polymers (eP), das den Polyarylether enthält, und eines zweiten salzhaltigen Extraktionsmittels (sE2), das das Extraktionsmittel (E) und die Reste des Salzes (S) enthält.
- 10
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt b1) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 105 °C durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt b2) bei einer Temperatur im Bereich von >105 °C bis <T_E durchgeführt wird.
- 15
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt b1) für eine Zeit im Bereich von 5 bis 50 Stunden durchgeführt wird.
- 20
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt b2) für eine Zeit im Bereich von 10 bis 90 Stunden durchgeführt wird.
- 25
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyarylether ein Polyarylethersulfon ist.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz (S) Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid enthält.
- 30
13. Entsalztes Polymer (eP) erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

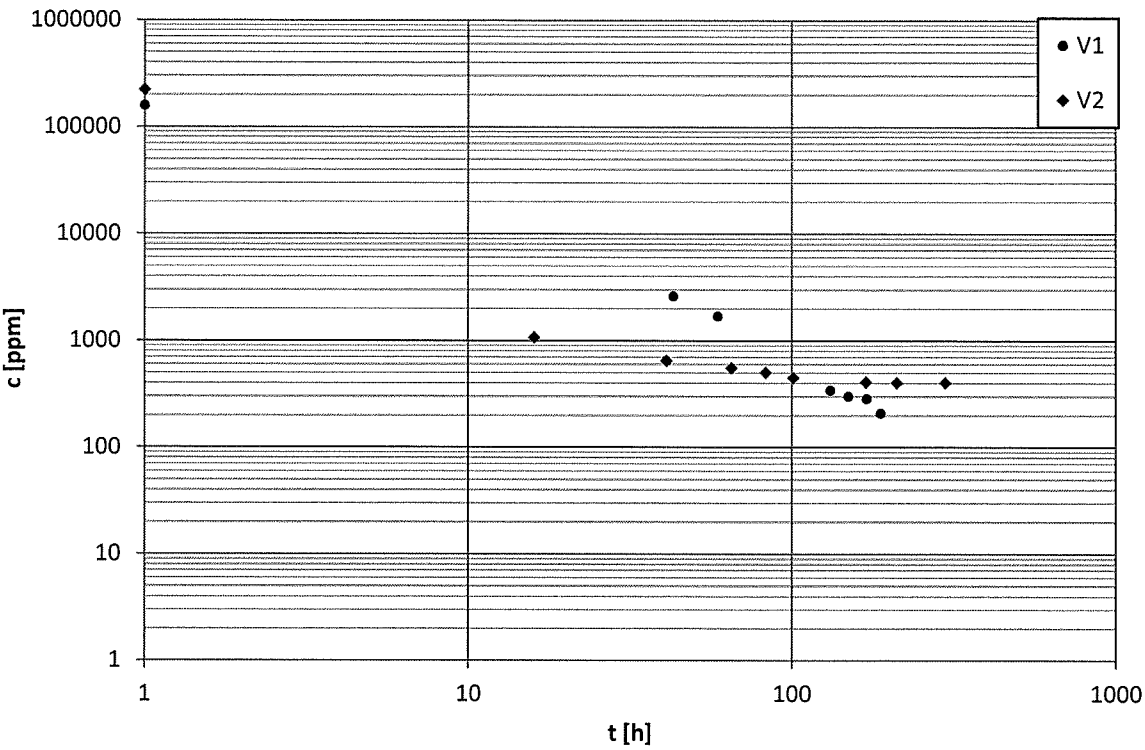


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/051372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/46 C08G75/23 C08J9/26
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 376 019 A (VICTREX MFG LTD [GB]) 4 December 2002 (2002-12-04) examples 1,2	1,3-5, 11-13
A	----- US 4 113 698 A (STANILAND PHILIP ANTHONY) 12 September 1978 (1978-09-12) example 1	1-13
A	----- CN 102 786 681 B (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO; SHANGHAI KINGFA SCI & TECH CO; ZHUHAI) 29 October 2014 (2014-10-29) Embodiments 1-3	1-13
A	----- GB 2 245 577 A (ICI PLC [GB]) 8 January 1992 (1992-01-08) example 1	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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2016

Date of mailing of the international search report

09/05/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

O'Sullivan, Timothy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/051372

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/046482 A1 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS LLC [US]; LOUIS CHANTAL [US]; GANDY WILLIAM []) 29 April 2010 (2010-04-29) examples 1-11 table 1 -----	1-13
A	EP 2 444 445 A1 (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO [CN]) 25 April 2012 (2012-04-25) example 1 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/051372

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2376019	A	04-12-2002	AT 478107 T 15-09-2010
		CA 2445684 A1 05-12-2002	
		CN 1513013 A 14-07-2004	
		CN 1715308 A 04-01-2006	
		EP 1392753 A2 03-03-2004	
		GB 2376019 A 04-12-2002	
		HK 1049492 A1 02-06-2006	
		JP 2004526859 A 02-09-2004	
		KR 20040011515 A 05-02-2004	
		US 2005004340 A1 06-01-2005	
		WO 02096974 A2 05-12-2002	
US 4113698	A	12-09-1978	BE 851314 A1 10-08-1977
		DE 2705586 A1 11-08-1977	
		FR 2340965 A1 09-09-1977	
		GB 1563222 A 19-03-1980	
		IT 1075114 B 22-04-1985	
		JP S5296699 A 13-08-1977	
		JP S6035931 B2 17-08-1985	
		NL 7701393 A 12-08-1977	
		US 4113698 A 12-09-1978	
CN 102786681	B	29-10-2014	NONE
GB 2245577	A	08-01-1992	DE 4120962 A1 07-01-1993
		GB 2245577 A 08-01-1992	
WO 2010046482	A1	29-04-2010	AU 2009306298 A1 29-04-2010
		CA 2740252 A1 29-04-2010	
		CA 2740697 A1 29-04-2010	
		CA 2741016 A1 29-04-2010	
		CN 102197064 A 21-09-2011	
		CN 102203165 A 28-09-2011	
		CN 102257033 A 23-11-2011	
		CN 102257034 A 23-11-2011	
		EP 2342259 A1 13-07-2011	
		EP 2342260 A1 13-07-2011	
		EP 2342261 A1 13-07-2011	
		EP 2344565 A1 20-07-2011	
		EP 2722353 A1 23-04-2014	
		HK 1160661 A1 17-07-2015	
		JP 5606443 B2 15-10-2014	
		JP 5734858 B2 17-06-2015	
		JP 5734859 B2 17-06-2015	
		JP 2012506472 A 15-03-2012	
		JP 2012506473 A 15-03-2012	
		JP 2012506474 A 15-03-2012	
		JP 2015108146 A 11-06-2015	
		JP 2015110778 A 18-06-2015	
		RU 2011120794 A 27-11-2012	
		US 2011201775 A1 18-08-2011	
		US 2011213095 A1 01-09-2011	
		US 2011213115 A1 01-09-2011	
		US 2014221595 A1 07-08-2014	
		US 2015344418 A1 03-12-2015	
		WO 2010046482 A1 29-04-2010	
		WO 2010046483 A1 29-04-2010	
		WO 2010046484 A1 29-04-2010	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/051372

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 2010046487 A1	29-04-2010
EP 2444445	A1 25-04-2012	CN 101704951 A	12-05-2010
		EP 2444445 A1	25-04-2012
		JP 2013508516 A	07-03-2013
		KR 20120098593 A	05-09-2012
		US 2012202967 A1	09-08-2012
		WO 2011050572 A1	05-05-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G65/46 C08G75/23 C08J9/26
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C08J

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	GB 2 376 019 A (VICTREX MFG LTD [GB]) 4. Dezember 2002 (2002-12-04) Beispiele 1,2	1,3-5, 11-13
A	US 4 113 698 A (STANILAND PHILIP ANTHONY) 12. September 1978 (1978-09-12) Beispiel 1	1-13
A	CN 102 786 681 B (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO; SHANGHAI KINGFA SCI & TECH CO; ZHUHAI) 29. Oktober 2014 (2014-10-29) Embodiments 1-3	1-13
A	GB 2 245 577 A (ICI PLC [GB]) 8. Januar 1992 (1992-01-08) Beispiel 1	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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. April 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/05/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, Timothy

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/046482 A1 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS LLC [US]; LOUIS CHANTAL [US]; GANDY WILLIAM []) 29. April 2010 (2010-04-29) Beispiele 1-11 Tabelle 1 -----	1-13
A	EP 2 444 445 A1 (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO [CN]) 25. April 2012 (2012-04-25) Beispiel 1 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/051372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2376019	A	04-12-2002	AT 478107 T 15-09-2010
		CA 2445684 A1 05-12-2002	
		CN 1513013 A 14-07-2004	
		CN 1715308 A 04-01-2006	
		EP 1392753 A2 03-03-2004	
		GB 2376019 A 04-12-2002	
		HK 1049492 A1 02-06-2006	
		JP 2004526859 A 02-09-2004	
		KR 20040011515 A 05-02-2004	
		US 2005004340 A1 06-01-2005	
		WO 02096974 A2 05-12-2002	

US 4113698	A	12-09-1978	BE 851314 A1 10-08-1977
		DE 2705586 A1 11-08-1977	
		FR 2340965 A1 09-09-1977	
		GB 1563222 A 19-03-1980	
		IT 1075114 B 22-04-1985	
		JP S5296699 A 13-08-1977	
		JP S6035931 B2 17-08-1985	
		NL 7701393 A 12-08-1977	
		US 4113698 A 12-09-1978	

CN 102786681	B	29-10-2014	KEINE

GB 2245577	A	08-01-1992	DE 4120962 A1 07-01-1993
		GB 2245577 A 08-01-1992	

WO 2010046482	A1	29-04-2010	AU 2009306298 A1 29-04-2010
		CA 2740252 A1 29-04-2010	
		CA 2740697 A1 29-04-2010	
		CA 2741016 A1 29-04-2010	
		CN 102197064 A 21-09-2011	
		CN 102203165 A 28-09-2011	
		CN 102257033 A 23-11-2011	
		CN 102257034 A 23-11-2011	
		EP 2342259 A1 13-07-2011	
		EP 2342260 A1 13-07-2011	
		EP 2342261 A1 13-07-2011	
		EP 2344565 A1 20-07-2011	
		EP 2722353 A1 23-04-2014	
		HK 1160661 A1 17-07-2015	
		JP 5606443 B2 15-10-2014	
		JP 5734858 B2 17-06-2015	
		JP 5734859 B2 17-06-2015	
		JP 2012506472 A 15-03-2012	
		JP 2012506473 A 15-03-2012	
		JP 2012506474 A 15-03-2012	
		JP 2015108146 A 11-06-2015	
		JP 2015110778 A 18-06-2015	
		RU 2011120794 A 27-11-2012	
		US 2011201775 A1 18-08-2011	
		US 2011213095 A1 01-09-2011	
		US 2011213115 A1 01-09-2011	
		US 2014221595 A1 07-08-2014	
		US 2015344418 A1 03-12-2015	
		WO 2010046482 A1 29-04-2010	
		WO 2010046483 A1 29-04-2010	
		WO 2010046484 A1 29-04-2010	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/051372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		WO 2010046487 A1	29-04-2010

EP 2444445	A1	25-04-2012	CN 101704951 A 12-05-2010
			EP 2444445 A1 25-04-2012
			JP 2013508516 A 07-03-2013
			KR 20120098593 A 05-09-2012
			US 2012202967 A1 09-08-2012
			WO 2011050572 A1 05-05-2011
