

(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
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/062472 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 39/20**,
C08F 257/02

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00612

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Januar 2002 (23.01.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 05 103.4 5. Februar 2001 (05.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PODSZUN, Wolf-
gang** [DE/DE]; Roggendorfstr. 55, 51061 Köln (DE).
SCHNEGG, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestr. 8, 51377
Leverkusen (DE). **KLIPPER, Reinhold** [DE/DE];
Geilenkircher Str. 29, 50933 Köln (DE). **SCHMID, Clau-
dia** [DE/DE]; Fliederweg 12, 42799 Leichlingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GEL-TYPE CATION EXCHANGERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GELFÖRMIGEN KATIONENAUSTAUSCHERN

(57) Abstract: The invention relates to spherical shaped copolymers produced by means of a seed-supply method with a supply of vinyl aromatic, divinylbenzol, methylacrylate and radical starters, which can be transformed into gel-type cation exchangers with a high stability and purity by sulfonation without the need for a swelling agent.

(57) Zusammenfassung: Kugelförmige Copolymerisate, die durch ein Saat-Zulauf-Verfahren mit einem Zulauf aus Vinylaromat, Divinylbenzol, Methylacrylat und Radikalstarter hergestellt wurden, lassen sich durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmittels in gelförmige Kationenaustauscher mit hoher Stabilität und Reinheit überführen.

WO 02/062472 A1

Verfahren zur Herstellung von gelförmigen Kationenaustauschern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gelförmigen Kationenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit.

Kationenaustauscher lassen sich durch Funktionalisieren von vernetzten Styrol-Perlpolymerisaten erhalten.

Eine der Möglichkeiten, monodisperse Perlpolymerisate, die als Ausgangsmaterialien für Ionenaustauscher geeignet sind, herzustellen, besteht im sog. seed/feed-Verfahren, wonach ein monodisperses Polymerisat („Saat“) im Monomer gequollen und dieses dann polymerisiert wird. So beschreibt die EP 0 098 130 B1, die Herstellung von gelförmigen Styrolpolymerisaten durch ein seed/feed-Verfahren, bei dem der Feed unter polymerisierenden Bedingungen zu einer mit 0,1 – 3 Gew.% Divinylbenzol vernetzten Saat zugesetzt wird. Die EP-0 101 943 B1 offenbart ein seed/feed-Verfahren, bei dem mehrere Zuläufe mit unterschiedlicher Zusammensetzung nacheinander unter polymerisierenden Bedingungen zur Saat zugesetzt werden. Die US 5 068 255 beschreibt ein Seed/feed-Verfahren, bei dem ein erstes Monomergemisch bis zu einem Umsatz von 10 bis 80 % polymerisiert und anschließend mit einem zweiten Monomergemisch im wesentlichen frei von Radikalinitiator als Feed unter polymerisierenden Bedingungen versetzt wird.

Die EP-A 1 000 659 beschreibt die Herstellung acrylnitrilhaltiger Copolymerisate nach einem Seed/feed-Verfahren und deren Funktionalisierung mit Schwefelsäure zu Kationenaustauschern. Ein Vorteil der EP-A 1 000 659 besteht darin, dass die acrylnitrilhaltigen Copolymerisate ohne Quellmittel funktionalisiert werden können. Allerdings werden bei der Funktionalisierung die Nitrilgruppen zu Carbonsäuregruppen und teilweise auch zu Amidgruppen verseift. Die Anwesenheit von Amidgruppen im Kationenaustauscher ist im mehrfachen Hinsicht unvorteilhaft: Die Amidgruppen haben keine Austauscherfunktion und reduzieren somit die Kapazität

des Austauschers. Die Amidgruppen können beim Gebrauch Spuren von Ammoniak bzw. Ammoniumverbindungen freisetzen, was für einige Anwendungen nachteilig sein kann. Darüber hinaus erfordert der Umgang mit Acrylnitril wegen dessen toxischen Potentials einen erheblichen technischen Aufwand.

5

Ein weiteres Problem der bekannten Kationenaustauscher besteht in ihrer nicht immer ausreichenden mechanischen und osmotischen Stabilität. So können Kationenaustauscherperlen bei der Verdünnung nach der Sulfonierung durch die auftretenden osmotischen Kräfte zerbrechen. Für alle Anwendungen von Kationenaustauschern gilt, dass die in Perlform vorliegenden Austauscher ihren Habitus behalten müssen und nicht während der Anwendung teilweise oder auch gänzlich abgebaut werden oder in Bruchstücke zerfallen dürfen. Bruchstücke und Perlpolymerisatsplitter können während der Reinigung in die zu reinigenden Lösungen gelangen und diese selbst verunreinigen. Ferner ist das Vorhandensein von geschädigten Perlpolymerisaten für die Funktionsweise der in Säulenverfahren eingesetzten Kationenaustauscher selbst ungünstig. Splitter führen zu einem erhöhten Druckverlust des Säulensystems und vermindern damit den Durchsatz an zu reinigender Flüssigkeit durch die Säule.

20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen robusten Verfahrens zur Herstellung gelförmiger Kationenaustauscher mit hoher Stabilität und Reinheit.

25 Unter Reinheit im Sinne der vorliegenden Erfindung ist in erster Linie gemeint, dass die Kationenaustauscher nicht ausbluten. Das Ausbluten äußert sich in einem Anstieg der Leitfähigkeit von mit dem Ionenaustauscher behandeltem Wasser.

Es wurde nun gefunden, dass Copolymerisate durch ein Saat-Zulauf-Verfahren unter Verwendung eines Monomergemisches aus Vinylaromat, Divinylbenzol, Methylacrylat und Radikalstarter als Zulauf erhalten werden können und die gebildeten

30

- 3 -

Copolymerisate durch Sulfonierung ohne Quellungsmittel in gelförmige Kationenaustauscher mit hoher Stabilität und Reinheit überführt werden können.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von gelförmigen Kationenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit, dadurch gekennzeichnet, das man

- a) eine Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase ausbildet,
- 10 b) das Saatpolymerisat in einem aktivierten Monomergemisch quellen lässt,
- c) das aktivierte Monomergemisch im Saatpolymerisat polymerisiert,
- d) und das gebildete Copolymerisat durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmittels funktionalisiert mit der Maßgabe,

15 dass das aktivierte Monomergemisch aus

- i) 71 – 95,95 Gew.-% Vinylaromat
- ii) 3 – 20 Gew.-% Divinylbenzol
- iii) 1 – 8 Gew.-% Methylacrylat und
- 20 iv) 0,05 bis 1 Gew.-% Radikalstarter

besteht.

25 Das Saatpolymerisat ist ein kugelförmiges Polymerisat, welches aus Vinylmonomeren und Vernetzer aufgebaut ist. Vinylmonomere sind Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung pro Molekül. Bevorzugte Verbindungen dieser Art umfassen aromatische Monomere wie beispielsweise Vinyl- und Vinylidenderivate des Benzols und des Naphthalins, wie beispielsweise Vinyl-naphthalin, Vinyltoluol, Ethylstyrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrole, Styrol, sowie

30 nicht-aromatische Vinyl- und Vinylidenverbindungen, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester, Methacrylsäure-C₁-C₈-alkyl-

ester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylacetat. Vorzugsweise sind die nicht-aromatischen Monomeren in untergeordneten Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf aromatische Monomere, im Saatpolymerisat enthalten. In den meisten Fällen wird man jedoch ausschließlich aromatische Monomere verwenden.

Die Vernetzung des Saatpolymerisates beruht auf einem Anteil an einpolymerisierten Verbindungen, die zwei oder mehr, vorzugsweise zwei bis vier radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthalten. Beispielhaft seien genannt: Divinylbenzol, Divinylnitrobenzol, Trivinylbenzol, Divinylnaphthalin, Trivinyl-naphthalin, Diethylenglycoldivinylether, Octadien-1,7, Hexadien-1,5, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Allylmethacrylat oder Methylen-N,N'-bisacrylamid. Divinylbenzol ist bevorzugt. Der Anteil an im Saatpolymer einpolymerisierten Verbindungen, insbesondere Divinylbenzol, beträgt vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 bis 5 Gew.-%.

Die Teilchengröße des Saatpolymerisates beträgt 5 bis 500 µm, vorzugsweise 20 bis 400 µm, besonders bevorzugt 100 bis 300 µm. Die Form der Teilchengrößenverteilungskurve muss der des gewünschten Kationenaustauschers entsprechen. Zur Herstellung eines engverteilten bzw. monodispersen Ionenaustauschers wird demnach ein engverteiltes bzw. monodisperses Saatpolymerisat verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein monodisperses Saatpolymerisat eingesetzt. Monodispers im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass der Quotient aus dem 90 %-Wert und dem 10 %-Wert der Volumenverteilungsfunktion weniger als 2, bevorzugt weniger als 1,5, besonders bevorzugt weniger als 1,25 beträgt.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Saatpolymerisat mikroverkapselt.

Für die Mikroverkapselung kommen alle für diesen Einsatzzweck bekannten Materialien in Frage, insbesondere Polyester, natürliche und synthetische Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe. Als natürliches Polyamid ist Gelatine besonders gut geeignet. Diese kommt insbesondere als Koazervat oder Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Komplexkoazervaten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine und synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von beispielsweise Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie z.B. Formaldehyd oder Glutardialdehyd gehärtet werden. Die Herstellung von kugelförmigen Polymerisaten, als Saatpolymerisat geeignet sind wird beispielsweise in EP-0 046 535 B1 eingehend beschrieben. Die Mikroverkapselung mit gelatinehaltigem Komplexkoazervat ist bevorzugt.

Das Saatpolymerisat wird in einer wässrigen Phase suspendiert, wobei das Verhältnis von Polymerisat und Wasser zwischen 2 : 1 und 1 : 20 liegen kann. Bevorzugt wird 1 : 2 bis 1 : 10. Die Anwendung eines Hilfsmittels, beispielsweise eines Tensides oder eines Schutzkolloides ist nicht notwendig. Das Suspendieren kann beispielsweise mit Hilfe eines normalen Rührers erfolgen, wobei niedrige bis mittlere Scherkräfte angewendet werden. Bei Laborreaktoren mit 4 l-Volumen werden beispielsweise 80 bis 300 rpm (Umdrehungen pro Minute) angewandt.

Es ist auch möglich das Saatpolymerisat nach der Verfahrensweise der Suspensionspolymerisation herzustellen und die dabei erhaltene Suspension ohne weitere Aufarbeitung für das erfindungsgemäße Verfahren zu nutzen.

Zu dem suspendierten Saatpolymerisat wird ein aktiviertes Monomergemisch aus Vinylaromat, Divinylbenzol und Methylacrylat zugesetzt, wobei das Monomergemisch in das Saatpolymerisat einquillt. "Aktiviert" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass das Monomergemisch einen Radikalstarter enthält. Die Zugabe des Monomergemisches kann sowohl bei einer niedrigen Temperatur, bei-

spielsweise bei Raumtemperatur als auch bei einer erhöhten Temperatur, bei der der verwendete Radikalstarter aktiv ist, erfolgen. Die Zugabegeschwindigkeit ist bei niedriger Temperatur unkritisch. Bei erhöhter Temperatur wird das Monomergemisch über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden zudosiert. Es ist möglich die Zugabegeschwindigkeit und/oder die Zusammensetzung des Monomergemisches während der Zugabe zu variieren.

Vinylaromat bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine radikalisch polymerisierbare aromatische Verbindung. Beispielfhaft seien genannt Styrol, Vinyl-naphthalin, Vinyltoluol, Ethylstyrol, α -Methylstyrol und Chlorstyrole. Styrol ist bevorzugt.

Der Anteil der Vinylaromaten im Monomergemisch beträgt 71 bis 95,95 Gew.-%, bevorzugt 79,2 bis 92,9 Gew.-%.

Der Anteil an Divinylbenzol im Monomergemisch beträgt 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 14 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch.

Methylacrylat wird in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch eingesetzt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Radikalstarter sind beispielsweise Azoverbindungen, wie beispielsweise 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril) oder Peroxyverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Di-laurylperoxid, Bis(p-chlorbenzoylperoxid), Dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyoctoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan. Es ist natürlich möglich und in vielen Fällen vorteilhaft, Mischungen von verschiedenen Radikalstartern, beispielsweise von Radikalstartern mit unterschiedlicher Zerfallstemperatur einzusetzen. Die Radikalstarter werden im allgemeinen in Mengen von 0.05 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch angewendet.

Das Verhältnis von Saatpolymerisat zum zugesetzten Monomergemisch (seed/feed-Verhältnis) beträgt im allgemeinen 1 : 0,5 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 8, besonders bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 6. Die zugesetzte Mischung quillt in das Saatpolymerisat ein. Die maximale Menge des als "feed" bezeichneten Monomergemisches, die von der Saat vollständig aufgenommen wird, hängt in erheblichem Maße vom Vernetzergehalt der Saat ab. Bei gegebener Teilchengröße des Saatpolymerisates lässt sich durch das seed/feed-Verhältnis die Teilchengröße des entstehenden Copolymerisates bzw. des Ionenaustauschers einstellen.

10

Die Polymerisation des gequollenen Saatpolymerisats zum Copolymerisat erfolgt in Anwesenheit eines oder mehrerer Schutzkolloide und gegebenenfalls eines Puffersystems. Als Schutzkolloide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind natürliche oder synthetische wasserlösliche Polymere, wie beispielsweise Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern geeignet. Sehr gut geeignet sind auch Cellulosederivat, insbesondere Celluloseester oder Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose. Cellulosederivate sind als Schutzkolloid bevorzugt. Die Einsatzmenge der Schutzkolloide beträgt im allgemeinen 0.05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Wasserphase, vorzugsweise 0.1 bis 0.5 Gew.-%.

15

20

25

30

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation in Anwesenheit eines Puffersystems durchgeführt. Bevorzugt werden Puffersysteme, die den pH-Wert der Wasserphase bei Beginn der Polymerisation auf einen Wert zwischen 14 und 6, vorzugsweise zwischen 13 und 9 einstellen. Unter diesen Bedingungen liegen Schutzkolloide mit Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise als Salze vor. Auf diese Weise wird die Wirkung der Schutzkolloide günstig beeinflusst. Besonders bevorzugte Puffersysteme im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten Phosphat- oder Boratsalze.

Der wässrigen Phase kann gegebenenfalls ein Inhibitor zugesetzt werden. Als Inhibitoren kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit oder Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie beispielsweise Diethylhydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 - 1000, vorzugsweise 10 - 500, besonders bevorzugt 20 - 250 ppm, bezogen auf die wässrige Phase.

Das Verhältnis von organischer Phase zur Wasserphase beträgt bei der Polymerisation der gequollenen Saat 1 : 0,6 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 6.

Die Temperatur bei der Polymerisation des gequollenen Saatpolymerisates richtet sich nach der Zerfallstemperatur des eingesetzten Initiators. Sie liegt im allgemeinen zwischen 50 bis 150°C, vorzugsweise zwischen 60 und 130°C. Die Polymerisation dauert 1 bis einige Stunden. Es hat sich bewährt, ein Temperaturprogramm anzuwenden, bei dem die Polymerisation bei niedriger Temperatur, beispielsweise 60°C begonnen wird und mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz die Reaktionstemperatur gesteigert wird. Auf diese Weise lässt sich beispielsweise die Forderung nach sicherem Reaktionsverlauf und hohem Polymerisationsumsatz sehr gut erfüllen. Bevorzugt führt man das erfindungsgemäße Verfahren in einer prozessgesteuerten Anlage durch.

Nach der Polymerisation kann das Copolymerisat mit üblichen Methoden beispielsweise durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach ein oder mehreren Wäschen getrocknet und falls gewünscht gesiebt werden.

Die Umsetzung der Copolymerisate zum Kationenaustauscher erfolgt durch Sulfonierung. Geeignete Sulfonierungsmittel sind Schwefelsäure, Schwefeltrioxid und Chlorsulfonsäure. Bevorzugt wird Schwefelsäure mit einer Konzentration von 90 bis 100 %, besonders bevorzugt von 92 bis 98 %. Die Temperatur bei der Sulfonierung
5 liegt im allgemeinen bei 50 bis 200°C, bevorzugt bei 90 bis 150°C. Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Copolymerisate ohne Zusatz von Quellungsmitteln (wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorpropan oder Dichlorethan) sulfoniert werden können und dabei homogene Sulfonierungsprodukte liefern.

10 Bei der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch gerührt. Dabei können verschiedene Rührertypen, wie Blatt-, Anker-, Gitter- oder Turbinenrührer eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Sulfonierung nach dem sogenannten „Semibatchverfahren“. Bei dieser Methode wird
15 das Copolymerisat in die temperierte Schwefelsäure eindosiert. Dabei ist es besonders vorteilhaft, die Dosierung portionsweise durchzuführen.

Nach der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch aus Sulfonierungsprodukt und Restsäure auf Raumtemperatur abgekühlt und zunächst mit Schwefelsäuren ab-
20 nehmenden Konzentrationen und dann mit Wasser verdünnt.

Falls gewünscht kann der erfindungsgemäß erhältliche Kationenaustauscher in der H-Form zur Reinigung mit entionisiertem Wasser bei Temperaturen von 70 - 145°C, vorzugsweise von 105 - 130°C behandelt werden.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch die monodispersen gelförmigen Kationenaustauscher erhältlich durch

- a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase,
- 30 b) Quellen des Saatpolymerisates in einem aktivierten Monomergemisch,

- 10 -

- c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,
- d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmittels

5 mit der Maßgabe, dass das aktive Monomergemisch aus

- i) 71 – 95,95 Gew.-% Vinylaromat
- ii) 3 – 20 Gew.-% Divinylbenzol
- iii) 1 – 6 Gew.-% Methylacrylat und
- 10 iv) 0,05 bis 1 Gew.-% Radikalstarter

besteht.

15 Für viele Anwendungen ist es günstig, die erfindungsgemäß hergestellten Kationenaustauscher von der sauren Form in die Natrium-Form zu überführen. Diese Umladung erfolgt beispielsweise mit Natronlauge einer Konzentration von 10 - 60 %, vorzugsweise 40 -50 %.

20 Nach der Umladung können die Kationenaustauscher zur weiteren Reinigung mit entionisiertem Wasser oder wässrigen Salzlösungen, beispielsweise mit Natriumchlorid- oder Natriumsulfatlösungen, behandelt werden. Dabei wurde gefunden, dass die Behandlung bei 70 - 150°C, vorzugsweise 120- 135°C besonders effektiv ist und keine Verringerung der Kapazität des Kationenaustauschers bewirkt.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Kationenaustauscher zeichnen sich durch eine besonders hohe Stabilität und Reinheit aus. Sie zeigen auch nach längerem Gebrauch und vielfacher Regeneration keine Defekte an den Ionenaustauscherkugeln und kein Ausbluten (Leaching) des Austauschers.

30 Für die erfindungsgemäßen Kationenaustauscher gibt es aufgrund ihrer hohen Reinheit und des darin begründeten geringen Leachingverhaltens eine Vielzahl unter-

5 schiedlicher Anwendungen. So können sie beispielsweise bei der Trinkwasseraufbereitung, bei der Herstellung von Reinstwasser (notwendig bei der Mikrochip-Herstellung für die Computerindustrie), zur chromatographischen Trennung von Zuckern, insbesondere Glucose und Fructose, oder als Katalysatoren für verschiedene chemische Reaktionen (wie beispielsweise bei der Bisphenol-A-Herstellung aus Phenol und Aceton) eingesetzt werden. Für die meisten dieser Anwendungen ist erwünscht, dass die Kationenaustauscher die ihnen zugeordneten Aufgaben erfüllen, ohne Verunreinigungen, die von ihrer Herstellung herrühren können oder während des Gebrauchs durch Polymerabbau entstehen, an ihre Umgebung abzugeben. Das
10 Vorhandensein von Verunreinigungen im vom Kationenaustauscher abfließenden Wasser macht sich dadurch bemerkbar, dass die Leitfähigkeit und/oder der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC Gehalt) im Wasser erhöht ist/sind.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch Verfahren zur Mikrochip-Herstellung, zur Bisphenol-A-Synthese, zur Reinstwasserherstellung oder zur Trennung von Zucker, insbesondere von Glucose und Fructose, dadurch gekennzeichnet, dass während dieser Prozesse die erfindungsgemäßen Kationenaustauscher eingesetzt werden.

Beispiele

Untersuchungsmethoden:

Bestimmung der Stabilität von Kationenaustauschern durch Alkalisturz.

5

In 50 ml 45 gew.-%ige Natronlauge werden bei Raumtemperatur 2 ml sulfoniertes Copolymerisat in der H-Form unter Rühren eingetragen. Man lässt die Suspension über Nacht stehen. Anschließend wird eine repräsentative Probenmenge entnommen. Unter dem Mikroskop werden 100 Perlen betrachtet. Ermittelt wird hiervon die Anzahl perfekter, ungeschädigter Perlen.

10

Bestimmung der Leitfähigkeit im Eluat von Kationenaustauschern

15

In eine auf 70°C temperierte Glassäule mit 60 cm Länge und 2 cm Durchmesser werden 100 ml nutschfeuchter Kationenaustauscher in der H-Form eingefüllt. Durch die Säule werden von oben nach unten 480 ml entionisiertes Wasser mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 20 ml/h (0,2 Bettvolumen pro Stunde) geleitet. Die Leitfähigkeit der unten aus der Säule austretenden Flüssigkeit werden nach 200 ml Durchfluss (entsprechend 2 Bettvolumina) und nach 400 ml Durchfluss (entsprechend 4 Bettvolumina) ermittelt und in μS pro cm gemessen.

20

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)**(1a) Herstellung eines Saatpolymerisates**

5 In einem 4 l Glasreaktor werden 1.960 ml entionisiertes Wasser vorgelegt. Hierin werden 630 g einer mikroverkapselten Mischung aus 1,0 Gew.-% Divinylbenzol, 0,6 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Gemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 63 % Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 97,9 Gew.-% Styrol gegeben, wobei die Mikro kapsel aus einem mit
10 Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Acrylamid/Acrylsäure-Copolymerisat besteht. Die mittlere Teilchengröße beträgt 231 µm. Die Mischung wird mit einer Lösung aus 2,4 g Gelatine, 4 g Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 100 mg Resorcin in 80 ml entionisiertem Wasser versetzt, langsam gerührt und unter Rühren 10 h bei 75°C polymerisiert. Anschließend wird
15 durch Temperaturerhöhung auf 95°C auspolymerisiert. Der Ansatz wird über ein 32 µm-Sieb gewaschen und getrocknet. Man erhält 605 g eines kugelförmigen, mikroverkapselten Perlpolymerisats mit glatter Oberfläche. Die Perlpolymerisate erscheinen optisch transparent; die mittlere Teilchengröße beträgt 220 µm.

20 (1b) Herstellung eines Copolymerisates

In einem 4 l Glasreaktor werden 279,1 g Saatpolymerisat aus (1a) und eine wässrige Lösung aus 1100g entionisiertem Wasser, 3,6 g Borsäure und 1 g Natriumhydroxid eingefüllt und die Rührgeschwindigkeit auf 220 rpm (Umdrehungen pro Minute)
25 eingestellt. Innerhalb von 30 min wird ein Gemisch aus 775,3 g Styrol, 60,0 g Methylacrylat, 85,9 g Divinylbenzol (80,6 gew.-%ig), 3,3 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 2,3 g tert.-Butylperoxybenzoat zugesetzt. Das Gemisch wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Gasraum mit Stickstoff gespült wird. Danach wird eine Lösung von 2,4 g Methylhydroxyethylcellulose in 120g entionisiertem Wasser zugesetzt. Der Ansatz wird nun auf 63°C aufgeheizt und 11 Stunden
30 bei dieser Temperatur belassen, anschließend wird der Ansatz in einen Autoklaven

überführt und 3 Stunden auf 130°C erwärmt. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen gründlich über ein 40 µm-Sieb mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann 18 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 1156 g eines kugelförmigen Copolymerisats mit einer Teilchengröße von 420 µm.

5

(1c) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 2 l Vierhalskolben werden 1800 ml 97,32 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt und auf 100°C erhitzt. In 4 Stunden werden in 10 Portionen - insgesamt 400 g trockenes Copolymerisat aus (1b), unter Rühren eingetragen. Anschließend wird weitere 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 90 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 1980 ml Kationenaustauscher in der H-Form.

15

Stabilitätstest / Alkalisturz.	99/100
Anzahl perfekter Kugeln	
Leitfähigkeit im Eluat nach 2 bzw. 4 Bettvolumina µS/cm	94/62

(1d) Umladung eines Kationenaustauschers

Zur Umladung des Kationenaustauschers aus der H- in die Natriumform werden 1700 ml sulfoniertes Produkt aus (1c) und 850 ml Edelwasser bei Raumtemperatur in einem 4 l-Glasreaktor vorgelegt. Die Suspension wird auf 80°C erhitzt und in 30 Minuten mit 480 g 45 gew.-%iger, wässriger Natronlauge versetzt. Anschließend wird weitere 15 Minuten bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit entionisiertem Wasser gewaschen. Man erhält 1577 ml Kationenaustauscher in der Na-Form.

25

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**(2b) Herstellung eines Copolymerisates**

5 In einem 4 l Glasreaktor werden 279,1 g Saatpolymerisat aus (1a) und eine wässrige Lösung aus 1100g entionisiertem Wasser, 3,6 g Borsäure und 1 g Natriumhydroxid eingefüllt und die Rührgeschwindigkeit auf 220 upm eingestellt. Innerhalb von 30 min wird ein Gemisch aus 745,5 g Styrol, 60,0 g Methylacrylat, 115,7 g Divinylbenzol (80,6 gew.-%ig), 3,3 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 2,3 g tert.-
10 Butylperoxybenzoat zugesetzt. Das Gemisch wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Gasraum mit Stickstoff gespült wird. Danach wird eine Lösung von 2,4 g Methylhydroxyethylcellulose in 120g entionisiertem Wasser zugesetzt. Der Ansatz wird nun auf 63°C aufgeheizt und 11 Stunden bei dieser Temperatur belassen, anschließend wird der Ansatz in einen Autoklaven überführt und 3 Stunden auf
15 130°C erwärmt. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen gründlich über ein 40 µm-Sieb mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann 18 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 1186 g eines kugelförmigen, Copolymerisats mit einer Teilchengröße von 420 µm.

20 (2c) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 2 l Vierhalskolben werden 1800 ml 97,5 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt und auf 100°C erhitzt. In 4 Stunden werden in 10 Portionen - insgesamt 400 g trockenes Copolymerisat aus (2b), unter Rühren eingetragen. Anschließend wird
25 weitere 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 90 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 1715 ml Kationenaustauscher in der H-Form.

Stabilitätstest / Alkalisturz.	98/100
Anzahl perfekter Kugeln	
Leitfähigkeit im Eluat nach 2 bzw. 4 Bettvolumina $\mu\text{S}/\text{cm}$	92/64

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

5

(3b) Herstellung eines Copolymerisates

In einem 4 l Glasreaktor werden 279,1 g Saatpolymerisat aus (1a) und eine wässrige Lösung aus 1100 g entionisiertem Wasser, 3,6 g Borsäure und 1 g Natriumhydroxid

10 eingefüllt und die Rührgeschwindigkeit auf 220 upm eingestellt. Innerhalb von 30 min wird ein Gemisch aus 772,4 g Styrol, 48,0 g Methylacrylat, 100,8 g Divinylbenzol (80,6 gew.-%ig), 3,3 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 2,3 g tert.-Butylperoxybenzoat zugesetzt. Das Gemisch wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Gasraum mit Stickstoff gespült wird. Danach wird eine Lösung

15 von 2,4 g Methylhydroxyethylcellulose in 120g entionisiertem Wasser zugesetzt. Der Ansatz wird nun auf 63°C aufgeheizt und 11 Stunden bei dieser Temperatur belassen, anschließend wird der Ansatz in einen Autoklaven überführt und 3 Stunden auf 130°C erwärmt. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen gründlich über ein 40 μm -Sieb mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann 18 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 1186 g eines kugelförmigen, Copolymerisats mit

20 einer Teilchengröße von 420 μm .

(3c) Herstellung eines Kationenaustauschers

25 In einem 2 l Vierhalskolben werden 1800 ml 97,5 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt und auf 100°C erhitzt. In 4 Stunden werden in 10 Portionen - insgesamt 400 g trockenes Copolymerisat aus (3b), unter Rühren eingetragen. Anschließend wird

weitere 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 90 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 1815 ml Kationenaustauscher in der H-Form.

5

Stabilitätstest / Alkalisturz.	98/100
Anzahl perfekter Kugeln	
Leitfähigkeit im Eluat nach 2 bzw. 4 Bettvolumina μS/cm	95/54

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

a) Herstellung eines Saatpolymerisates

10

In einem 4 l Glasreaktor wird eine Vorlage aus 1989,6 g entionisiertem Wasser, 1,9 g Methylhydroxyethylcellulose und 8,5 g Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat vorgelegt. In die bei 300 Upm (Umdrehungen pro Minute) gerührte Vorlage wird bei Raumtemperatur binnen 30 min. ein Gemisch aus 712,8 g Styrol, 37,2 g Divinylbenzol (80,6 gew.-%ig) und 5,55 g Dibenzoylperoxid (75 gew.-%ig) dosiert. Es wird 6 Stunden bei 66°C polymerisiert, wobei während 15 min. der Aufheizzeit der Gasraum mit Stickstoff gespült wird, und anschließend bei 95°C auspolymerisiert, dann abgekühlt.

15

20 b) Herstellung eines Copolymerisates

In die mit 220 Upm gerührte Saatvorlage a) wird bei Raumtemperatur innerhalb 30 min. ein Monomergemisch bestehend aus 511,4 g Styrol, 163,6 g Divinylbenzol (55 gew.-%ig), 75,0 g Methylacrylat und 6,0 g Dibenzoylperoxid (75 gew.-%ig) eindosiert.

25

Nun wird auf 50°C aufgeheizt, wobei während 15 min der Aufheizzeit der Gasraum mit Stickstoff gespült wird, und anschließend 2 h bei 50°C gerührt. Es erfolgt die Zugabe einer Dispergatorlösung, bestehend aus 497,4 g entionisiertem Wasser, 0,48 g Methylhydroxyethylcellulose, 2,13 g Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,25 g Resorcin. Nach einer weiteren Stunde bei 50°C wird 6 Stunden bei 66°C polymerisiert und bei 95°C 4 Stunden auspolymerisiert. Nach Abkühlen wird der Ansatz über ein 315 - µm-Sieb mit entionisiertem Wasser gründlich gewaschen und im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Die Ausbeute im Zielgrößenbereich von 315-630 µm beträgt 1189,1 g kugelförmigen Copolymerisates.

c) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 500 mL-Planschliffgefäß werden 91,6 g einer Schwefelsäure mit einem Gehalt von 78 Gew.-% H_2SO_4 vorgelegt. 50 g trockenes Copolymeriat aus 4b werden bei 80°C unter Rühren zugegeben. Anschließend werden 274,8 g Schwefelsäure (100 gew.-%ig) nachgesetzt. Innerhalb 1 Stunde wird auf 110°C aufgeheizt und diese Temperatur für 3 Stunden beibehalten. Dann wird binnen 1 Stunde auf 140°C aufgeheizt und 4 Stunden bei 140°C gerührt. Anschließend wird auf 30°C abgekühlt und die Säure über eine Säule mit Glasfritte abgetrennt. Es wird mit je zwei Bettvolumina frischer Säuren abnehmender Konzentrationen, abschließend mit entionisiertem Wasser über die Säule filtriert. Es werden 220 ml Kationenaustauscher in der H-Form als runde, schwarze Perlen erhalten.

Stabilitätstest / Alkalisturz	98 / 98
Anzahl perfekter Perlen	
Leitfähigkeit im Eluat nach 2 bzw. 4 Bettvolumina	88 / 66
µS / cm	

d) Umladung eines Kationenaustauschers

5 162 ml der Kationenaustauscher – H-Form werden in eine Säule mit Glasfritte überführt. Man läßt 600 g einer NatronlaugeLösung (4 gew.-%ig) zügig hindurchtropfen. Anschließend läßt man erst langsam, dann schneller werdend, entionisiertes Wasser hindurchtropfen. Abschließend wird mit entionisiertem Wasser von unten rückgespült, so dass der Feinanteil klassiert wird. Die Ausbeute an Kationenaustauscher in der Na-Form beträgt 150 ml.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Kationenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5
- a) eine Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase ausbildet,
 - b) das Saatpolymerisat in einem aktivierten Monomergemisch quellen lässt,
 - 10 c) das Monomergemisch im Saatpolymerisat polymerisiert und,
 - d) das gebildete Copolymerisat durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmittels funktionalisiert mit der Maßgabe,
- dass das aktivierte Monomergemisch aus
- 15
- i) 71 – 95,95 Gew.-% Vinylaromat
 - ii) 3 – 20 Gew.-% Divinylbenzol
 - iii) 1 – 6 Gew.-% Methylacrylat und
 - iv) 0,05 bis 1 Gew.-% Radikalstarter
- 20
- besteht.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Saatpolymerisat eine Teilchengrößenverteilung besitzt, bei der der Quotient aus dem
- 25
- 90 %-Wert und dem 10 %-Wert der Volumenverteilungsfunktion weniger als 2 beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat mit einem DVB-Anteil von 0,5 bis
- 30
- 6 % ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Saatpolymerisat mikroverkapselt ist.
5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das
5 Verhältnis von Saatpolymerisat zu Monomergemisch 1:0,5 bis 1:12 beträgt.
6. Monodisperse gelförmige Kationenaustauscher erhältlich durch
- 10 a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase,
b) Quellen des Saatpolymerisates in einem aktivierten Monomergemisch,
c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,
d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Sulfonierung
in Abwesenheit eines Quellungsmittels
- 15 mit der Maßgabe, dass das aktivierte Monomergemisch aus
- 20 i) 71 – 95,95 Gew.-% Vinylaromat
ii) 3 – 20 Gew.-% Divinylbenzol
iii) 1 – 6 Gew.-% Methylacrylat und
iv) 0,05 bis 1 Gew.-% Radikalstarter
- besteht.
- 25 7. Kationenaustauscher gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese durch Umladung von der sauren Form in die Natrium-Form überführt wurden.
8. Verfahren zur Reinigung der Kationenaustauscher in der Natrium-Form ge-
30 gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese mit entionisiertem Wasser oder wässrigen Salzlösungen behandelt werden.

- 5 9. Verwendung der Kationenaustauscher gemäß der Ansprüche 6 bis 8 zur
Trinkwasseraufbereitung zur Herstellung von Reinstwasser, zur chromato-
graphischen Trennung von Zuckern oder als Katalysatoren für chemische
Reaktionen.
- 10 10. Verfahren zur Mikrochip-Herstellung, zur Bisphenol-A-Herstellung oder zur
Zuckertrennung, dadurch gekennzeichnet, dass während dieser Prozesse
Kationenaustauscher gemäß der Ansprüche 6 bis 8 eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J39/20 C08F257/02

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)

IPC 7 B01J C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 101 943 A (DOW CHEMICAL CO) 7 March 1984 (1984-03-07) cited in the application examples 1,3,7,9,13 -----	1-10
A	FR 2 005 711 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 12 December 1969 (1969-12-12) example 7 -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2002

Date of mailing of the international search report

28/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00612

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0101943	A	07-03-1984	AU 567296 B2	19-11-1987
			AU 1744283 A	09-02-1984
			BR 8304137 A	13-03-1984
			CA 1207950 A1	15-07-1986
			DE 3381844 D1	04-10-1990
			EP 0101943 A2	07-03-1984
			ES 524651 D0	01-06-1985
			ES 8602068 A1	01-03-1986
			JP 1771457 C	30-06-1993
			JP 59098117 A	06-06-1984
			JP 62011005 B	10-03-1987
			SG 98290 G	14-02-1991
			US 5068255 A	26-11-1991
			US 4564644 A	14-01-1986
			ZA 8305529 A	27-03-1985
FR 2005711	A	12-12-1969	DE 1917090 A1	06-11-1969
			FR 2005711 A5	12-12-1969
			GB 1255237 A	01-12-1971
			NL 6905307 A ,B	08-10-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ales Aktenzeichen PC1/EP 02/00612	
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J39/20 C08F257/02	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK	
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C08F	
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, CHEM ABS Data	
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile
X	EP 0 101 943 A (DOW CHEMICAL CO) 7. März 1984 (1984-03-07) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,3,7,9,13 ---
A	FR 2 005 711 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 12. Dezember 1969 (1969-12-12) Beispiel 7 -----
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Mai 2002	28/05/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rouault, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00612

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0101943	A	07-03-1984	AU 567296 B2 19-11-1987
			AU 1744283 A 09-02-1984
			BR 8304137 A 13-03-1984
			CA 1207950 A1 15-07-1986
			DE 3381844 D1 04-10-1990
			EP 0101943 A2 07-03-1984
			ES 524651 D0 01-06-1985
			ES 8602068 A1 01-03-1986
			JP 1771457 C 30-06-1993
			JP 59098117 A 06-06-1984
			JP 62011005 B 10-03-1987
			SG 98290 G 14-02-1991
			US 5068255 A 26-11-1991
			US 4564644 A 14-01-1986
			ZA 8305529 A 27-03-1985
FR 2005711	A	12-12-1969	DE 1917090 A1 06-11-1969
			FR 2005711 A5 12-12-1969
			GB 1255237 A 01-12-1971
			NL 6905307 A ,B 08-10-1969