

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-536981

(P2008-536981A)

(43) 公表日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(51) Int.Cl.

C08G 63/78 (2006.01)
C08G 64/20 (2006.01)

F 1

C08G 63/78
C08G 64/20

テーマコード(参考)

4 J 0 2 9

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

減圧を発生させそしてエステル交換、エステル化及び／又は重縮合反応の際の揮発性化合物を分離する方法において、減圧すべき反応器に、その上流又は下流に位置する噴霧式凝縮器に取り付けられている一つ以上の蒸気噴流器が吸引側で連結されており、その際に駆動蒸気として0.5 hPa～約1.5 MPaの圧力を持つフェノール又はフェノール含有蒸気が使用されそして噴霧材として液状フェノール又はフェノール含有液が使用されることを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

エステル交換、エステル化及び／又は重縮合反応において少なくとも二価のフェノール、アルコール及び／又はアミンと少なくとも二価の酸及び／又はそのフェノール含有エステルとが使用される、請求項1に記載の方法。 10

【請求項 3】

重縮合反応を多段階の溶融相重縮合として実施する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

減圧を発生させるために1つ以上の蒸気噴流・噴霧式凝縮装置の他に少なくとも1つの機械式の真空ポンプも使用する、請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

噴霧式凝縮器から流れ出る、フェノールよりなるか又はフェノール含有液を、その全部を駆動用蒸気を発生させるために蒸発器に供給するか又はその一部を、駆動用蒸気を発生させるために蒸発器に供給しそして一部を回収装置に供給する、請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。 20

【請求項 6】

フェノール蒸気が約0.5 hPa～1.5 MPaの圧力を有する、請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

蒸気噴流器中に入れる前に駆動用蒸気を1～100 程過熱する、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

噴霧液が約10～200 の温度を有している、請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。 30

【請求項 9】

機械式の真空ポンプとしてポンプと凝縮器とよりなる装置を使用する、請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも20 、好ましくは20～125 、特に好ましくは25～100 の熱い加熱媒体によって加温された装置及び導管において実施する、請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

減圧を発生させそして重縮合反応の際の揮発性化合物を分離する装置において、減圧すべき反応器に、その上流又は下流に位置する噴霧式凝縮器に取り付けられている一つ以上の蒸気噴流器が吸引側で連結されており、その際に駆動蒸気としてフェノール又はフェノール含有蒸気が使用できそして噴霧材として液状フェノール又はフェノール含有液が使用できることを特徴とする、上記装置。 40

【請求項 12】

減圧を発生させるために1つ以上の蒸気噴流・噴霧式凝縮装置の他に少なくとも更に機械式の真空ポンプが存在する、請求項11に記載の装置。

【請求項 13】

機械式の真空ポンプとして一つのポンプと1つの凝縮器とよりなる装置が存在している、請求項11又は12に記載の装置。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、減圧を発生させそしてエステル交換反応、エステル化反応及び/又は重縮合反応の際に、特にポリエステル、ポリアリーレート類、ポリアミド類、ポリスルホン類、ポリエーテルケトン類及びポリカルボナート類の製造の際の反応の際に揮発性化合物を分離する方法、及び該方法を実施するための、重縮合反応器の吸收側に付属の噴霧式凝縮器を備えた少なくとも1つの蒸気噴流式真空ポンプに連結されている装置に関する。

【背景技術】

【0002】

10

重縮合体は、その優れた機械的及び技術的性質のために機械製造、設備、電気工業、建築、繊維工業、塗料工業及び日用品製品において広範に使用されている。それらの製造は、ジカルボン酸及びジアミン類、二価アルコール類又は二価フェノール類の直接的な重縮合による又は適当な酸エステルのエステル交換による界面縮合反応又は溶融重縮合によって行われる。ポリカルボネート、ポリアリーレート、芳香族ポリアミド類、又はポリマー骨格にアリール基を有する他のあらゆるポリマーを製造するのに溶融重縮合反応を用いる場合には、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)-アルカン、特にビスフェノールAをジフェニルカルボナート又はジアリールアルキルホスホナートを触媒の存在下にフェノールを脱離しながらエステル交換し、オリゴマー化そして次に重縮合反応に付す。このエステル交換、エステル化及び/又は重縮合は、800 mbarの僅かに減圧状態で開始され、そして予備縮合のために<100 mbarの減圧状態に調整しそして最終段階の重縮合のために220~350の温度で<1 mbarの減圧状態とするようにして、減圧を強めながら複数の反応段階で行われる。このような方法はドイツ特許第1,495,370B号明細書及びドイツ特許第2,334,852C号明細書に記載されている。

20

【0003】

種々の一価、二価、三価又は多価の酸のフェニレンエステルを反応させることによりポリカーボネート及び/又はポリアリーレートとコポリエステルとのブレンドを製造するのに特別な手段が必要とされる。何故ならばその際に生じるフェノールが41の融点を有しそしてこの温度水準以下の温度では加熱されていない装置部分で固体の析出が生じるからである。大抵は、反応器から引き出されるフェノール含有蒸気中には未だ微細なモノマー、オリゴマー及びポリマー粒子が含まれてあり、冷たい場所でそれらが沈積する傾向が強められる。この理由で、公知の技術では蒸気噴流の使用によって反応蒸気を引き出す必要をなくする特別な手段を講じなければならない。例えば問題になる壁表面を時折又は継続して掃除する機械式の搔出手段か又はブレードを取り付けなければならない。

30

【0004】

重縮合は一般に触媒の添加下での1種類以上のモノマーの反応によって行われる。100 MPaまでの高圧の下で短鎖オリゴマーを生成した後に、霧囲気圧又は500 hPaまでの僅かな減圧を100 hPaより低い圧力の減圧状態で中鎖分子の予備縮合を行い、そして既に長鎖ポリマーが存在する場合、最終段階で、1 hPaより低い圧力及び350の温度が必要とされる。

40

【0005】

この場合、減圧は一般にポンプによって機械的に発生させることができる。該ポンプには、反応器を出る蒸気中に含まれる実質的にフェノール類、多価アルコール、少量の他のモノマー及び痕跡量のオリゴマーよりなる縮合性成分を分離するために表面凝縮器が上流又は下流に連結されている。この場合、高減圧状態での理想的なガス法則によれば、蒸気容積が非常に大きくそして装置の各部分、特に機械式の真空ポンプを非常に大きい吸込み量に対応して設計しなければならないという欠点がある。しばしば個々のポンプは反応器から引き出す蒸気の容積量のために必ずしも使用できず、複数のポンプを並べて配置しなければならない。揮発性の縮合性成分は、対応する低い縮合温度では、一方では表面凝縮

50

器を液体及び／又は固体沈積物が覆いそもそも一方ではポンプ及びポンプシステムを覆うので運転休止を引き起こす。

【0006】

それ故に既に、冷却面を掃除するために、回転式引抜き機を備えた凝縮器を使用することが提案されている。この様な凝縮器は、運転上の高いリスク及び漏れた時の生成物品質への多大なリスクを伴う減圧状態で通過することを必要とするという欠点がある。表面凝縮器を保持しながら重縮合の最終段階に減圧を水蒸気で運転される配置された2つの互いに連結された蒸気噴流真空ポンプによって減圧を生じさせる可能な方法も公知である (SR I-Report No. 50B [1982] Polycarbonates, 第 5.1 図)。しかしながらこの方法は、本質的な環境問題をもたらす。即ち、例えばフェノール類、ジアルコール及びオリゴマーで汚染された多量の排水を生じさせる。更に蒸気噴流内部のオリゴマー沈積物は、反応の間に生じる蒸気からの凝縮物が水と殆ど完全に混合されないので、故障の原因になる。

10

【0007】

更にポリエチレンテレフタレートを製造する際に最終縮合の減圧を、蒸気噴流を下流の噴霧式凝縮器と一緒に使用することによって発生させることは公知である。その際に噴霧液として液状のエチレングリコールが使用されそして高圧蒸気として約 2 bar の圧力のエチレングリコール蒸気が使用されている (米国特許第 3,468,849 A 号明細書及びドイツ特許出願公開第 2,227,261 A 号明細書及び国際特許出願公開第 2004/096893 A2 号明細書)。エチレングリコールは室温で液体であり、5 bar では 222 で沸騰し、他方、モノマー原料及び、ポリカーボネートの製造、ポリアリーレートの製造及びジフェノール類及び多価酸のフェニルエステルからの共重合体の製造段階から放出されるフェノール含有蒸気は室温で固体である。大気圧で 300 以上の高い沸点を有し得ることは稀なことであり、その際に一部、不所望の分解生成物及び副反応が生じる。しかしながら多くの場合にはフェノール及び／又は、フェノール或いは多価フェノールを主に出所とする蒸気が発生する。この蒸気は分解生成物としてモノマー化合物から分解され標準状態で液状及び／又は固体の状態で存在する。フェノールは 181.8 の標準圧での沸点及び 40.8 の融点を有しそして室内条件で固体になる。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

それ故に本発明の課題は、真空を発生させそして溶融相重縮合、特に例えばポリカーボネート及びポリアリーレートを製造するための重縮合の最終段階からの蒸気の揮発性縮合性成分を分離することができ、前述の従来技術の方法に比較して蒸気容量を減らしそしてモノマー及びオリゴマー沈積物に起因する故障を回避する方法を提供することである。更にフェノール又はオリゴマーで汚染された排水を生じさせずそして駆動ガスとして使用される媒体が多価フェノール、アルコール、アミン及び多価の有機及び／又は無機酸エステルよりなるポリエステルを共重合する際にも利用できるべきである。特に有利な一つの実施態様においては、フェノール含有蒸気を用いて運転される蒸気噴流を用いる凝縮によって少なくとも一つの第一の蒸気圧縮を実施しそしてエネルギー効率を向上させてために別の第二の圧縮を機械式の真空ポンプを用いて実施する。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題の解決は、本発明に従って、減圧を発生させそして重縮合反応の際の揮発性化合物を分離する方法において、減圧すべき反応器に吸引側で、その上流又は下流に位置する噴霧式凝縮器に取り付けられている一つ以上の蒸気噴流器が連結されており、その際に駆動蒸気として 0.5 hPa ~ 約 1.5 MPa の圧力を持つフェノール又はフェノール含有蒸気が使用されそして噴霧材として液状フェノール又はフェノール含有液が使用されることによって解決される。

【0010】

50

この方法の場合、重縮合反応において少なくとも二価のフェノール、アルコール及び／又はアミンと少なくとも二価の酸及び／又はそのフェノール含有エステルとが使用される。その際に本発明によれば有利には重縮合反応が多段階の溶融相重縮合として実施されそして減圧すべき反応器が、この方法が実施される一連の重縮合反応器の最後又は最後の一つである。

【0011】

驚くべきことに本発明者は、この反応の際に放出されるフェノールが約40.8の溶融温度及び1barで約182の沸点にも係わらず、減圧を発生させる蒸気噴流のための駆動蒸気として及び蒸気中の高沸点成分を噴霧凝縮するための噴霧液として適していることを見出した。この場合、他の同伴輸送するモノマーの存在下にフェノールが過冷却する傾向を有しておりそしてそれの融点以下の温度に達するまで固化し始めないことは予期できなかつたことである。それ故に、フェノールを減圧発生装置において使用すること及び減圧を発生させる装置及び導管が温水で温めるだけで沈積が生じないままとすることができます。この場合、フェノールが大量(25%まで)の同伴輸送されるモノマー及びオリゴマーを溶解することができそしてそれらが装置の壁に析出することなしに液相中に保持できることができることがわかった。

10

【0012】

蒸気噴流器に使用される駆動蒸気は好ましくは0.3hPa～約1.5MPaの範囲内の圧力を有しているのが有利である。更に高い圧力はエネルギー効率の観点から有利である。しかし装置の寸法に依存して、0.5hPa～0.1MPaの範囲内の駆動蒸気圧に相当する熱的に穏やかな方法も必要とされ得る。

20

【0013】

添付の図1は、生じる生成物及び揮発性モノマーが固体の及び／又は粘性の縮合生成物を特に顕著に沈積させる傾向がありそしてこれらが蒸気流又は凝縮物流によって更に運搬される時に、特に有利である蒸気噴流器(6)だけを用いる本発明の方法の一つの実施態様を図示している。比較的に高い駆動蒸気圧の場合には、1段階毎に少なくとも1つの蒸気噴流器で十分であるが、比較的に低い駆動蒸気圧の場合には2つの蒸気噴流器を噴霧式凝縮器(7)に上流で連結するのが合目的的である。蒸気噴流器の領域であるいは生じる凝縮を特に低い駆動蒸気圧で安全に排除するためには、フェノール蒸気(5)を蒸気発生器と蒸気噴流器との間でも1～100だけ、好ましくは3～25だけ過熱してもよい。蒸気噴流器(6)を離れる蒸気状混合物を含有するフェノール及び重縮合段階からの他の揮発性化合物並びにオリゴマー又は蒸気中に含まれるモノマーを、次いで噴霧式凝縮器に案内し、そこにおいて液状凝縮物(14)を噴霧することによって凝縮性成分を分離する。最大限の分離を達成するためには、噴霧液の温度をできるだけ低くしなければならない。供給する液体の純度次第で、10～200、好ましくは40～120の範囲内の温度を選択するのが有利である。

30

【0014】

噴霧式凝縮器(7)から流出する凝縮液は有利には個々の受け器(23、24)に集めそして一部を適当な温度のもとで噴霧用液体(14)として循環しそして他の一部は駆動蒸気(5)を得るために蒸発器(17)に供給する。凝縮液の残りの過剰部分は蒸気噴流・噴霧式凝縮装置から流し出しそしてこの方法内でフェノール蒸発器(17)に及び／又は回収装置(19)に戻す。この様にして、同時に例えば凝縮液中にオリゴマー、モノマー及びフェノール類が富化することが回避される。沢山の噴霧式凝縮器の凝縮液を部分流に分配する前に収集容器23/24中に一緒にしてもよい。

40

【0015】

凝縮しない蒸気相は第一の噴霧式凝縮器から出す際に、凝縮しない蒸気相の圧力は、上流の蒸気噴流の圧縮比に依存して、重縮合反応器の圧力より高い。更なる圧縮は別の同様のフェノール蒸気噴流及び／又はフェノール噴霧式凝縮段階で行うか又は図2に図示する通り機械式の真空ポンプでも行うことができる。しかしながら更なる圧縮は最初に1～3台の別の蒸気噴流・噴霧式凝縮装置において行いそして次に少なくとも1台の機械式真

50

空ポンプ(26)によって行うことができる。

【0016】

本発明の関係では機械式真空ポンプは例えば凝縮器(13)を備えた真空換気システム、膜ポンプシステム及び/又は液体リング式ポンプシステム(26)を意味する。液体リング式ポンプの駆動液としては凝縮器からの凝縮液又はフェノールを使用することができる。必要な場合には熱交換器及び/又は追加的な凝縮器を間に連結してもよい。同時にこれらの別の圧縮段階を用いて、前述のエステル交換、エステル化及び/又は重縮合段階のための減圧を発生させることができる。

【0017】

複数の蒸気噴流(6)の連結はエネルギーを大量消費しそして低効率であり、上述の場合にしか意味がない。図2で実証する方法は機械式換気器(8、10、12)を使用するために、低効率という欠点を有していない。この場合には、輸送同伴粒子又は発生凝縮物の沈積による機械式換気器(8、10、12)の閉塞及び/又は故障の危険は上流の蒸気噴流(6)及び噴霧式凝縮器(7)によって蒸気が圧縮されることによって有利にも回避される。

【0018】

驚くべきことに本発明者は、真空を発生させるために一つ又は複数の蒸気噴流・噴霧式凝縮装置の他に機械式真空ポンプを使用した場合に、減圧を発生させる方法が特に経済的にかつ確実に実施できることを見出した。この場合、蒸気圧縮(6、7)が生ずる。この方法によってエネルギー消費を、蒸気噴流だけにより減圧を発生させるのに比べて半分より少なくすることができ、その際に、機械的換気装置による熱負荷及び同伴運輸粒子に対する第一の蒸気圧縮の影響が回避できるので、動作信頼度が保持される。

【0019】

多段蒸気噴流及び真空ポンプを使用する場合、これらは第一の反応段階及び/又は予備縮合のために同時に減圧を発生させるのに使用してもよく、その際には噴霧式凝縮器(7、9、11、13)からの凝縮物の一部の流れを唯一の容器(24)に集めそして蒸気噴流(6)のための駆動蒸気を生じるために蒸発器(17)に分離し使用する。蒸発器(17)は凝縮液(14)を循環しながら、純粋なフェノールだけを用いて運転してもよい。蒸発器の運転圧は所望の駆動蒸気圧よりも(パイプライン及び設備内での圧力損失に相応する程)僅かに高い。さもなければ、慣用の付属装置を含めた蒸発器の運転は前述のように行う。複数の蒸気噴流段階の場合には蒸発器から得られるフェノール蒸気を相応する沢山の分流に分ける。蒸発器溜液は連続的に一部放出しそして場合によっては再利用する。この関係では、蒸気中の同伴輸送されるモノマー、分解生成物及び揮発性オリゴマーが、使用するフェノールよりも非常に高い沸点でありそしてそれ故に蒸発器(17)において濃縮されることが特に有利であることがわかっている。

【0020】

本発明の方法にとって噴霧液が10~200の温度を有している場合が有利である。

【0021】

更にこの方法は少なくとも20の温かい加熱媒体によって加温されている装置及び導管で実施することができる。加熱媒体の温度は20~125、特に25~100であるのが好ましい。この低い温度によって加熱システムは特に簡単に実施することができ、僅かな費用で例えば温水を用いて運転できる。

【0022】

本発明の対象は更に、減圧を発生させそして重縮合反応の際の揮発性化合物を分離する装置において、減圧すべき反応器に、その上流又は下流に位置する噴霧式凝縮器に取り付けられている一つ以上の蒸気噴流器が吸引側で連結されており、その際に駆動蒸気として0.5 hPa~約1.5 MPaの圧力のフェノール又はフェノール含有蒸気が使用できそして噴霧材として液状フェノール又はフェノール含有液が使用できることを特徴とする、上記装置に関する。減圧を発生させるために1つ以上の蒸気噴流・噴霧式凝縮装置の他に更に機械式の真空ポンプが存在する場合が特に有利である。この機械式の真空ポンプは-

10

20

30

40

50

つのポンプと1つの凝縮器とよりなる。

【0023】

本発明の方法及びこれに関連する装置は、溶融法によって二価のフェノール、アルコール及び/又はアミン及び少なくとも二価の酸及び/又はそのフェノール含有エステルからポリアリレート、ポリカーボネート及びポリエステル-コポリマーを製造する際に1つ以上の重縮合反応器のために障害なくかつ経済的に減圧を発生させることを可能とする。

【0024】

モノマー及び/又はオリゴマーの沈積又は表面凝縮器の飽和による運転中止が実質的に排除される。全ての価値ある材料が方法内で循環される。最後の圧縮器からの排ガスが焼却器(16)に送られるので、廃棄物は最小限に低減される。閉鎖された循環系によってフェノール、オリゴマー及びモノマーで汚染された排水は生じない。

10

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】は二段階蒸気/吸引噴流器を用いる本発明の方法の一つの実施態様を図示している。

【図2】は蒸気圧縮器及び機械式圧縮器を用いる本発明の方法の一つの実施態様を図示している。

【符号の説明】

【0026】

1 . . . 反応器

20

2 . . . 生成物導入口(モノマー添加)

3 . . . 生成物出口

4 . . . 減圧

5 . . . フェノール蒸気

6 . . . 第一の蒸気圧縮器(蒸気噴流)

7 . . . 凝縮器(噴霧凝縮器)

8 . . . 機械式送風器

9 . . . 凝縮液分離器(冷却器、噴霧凝縮器)

10 . . . 機械式換気器

30

11 . . . 分離器

12 . . . 機械式換気器(スクリューウィ式圧縮器)

13 . . . 冷却器(凝縮器)

14 . . . 凝縮液循環系

15 . . . 排ガス

16 . . . 焼却器

17 . . . フェノール蒸発器

18 . . . 放出

19 . . . フェノール及び凝縮液細加工

20 . . . 加熱

40

21 . . . 熱伝達媒体供給

22 . . . 熱伝達媒体戻り

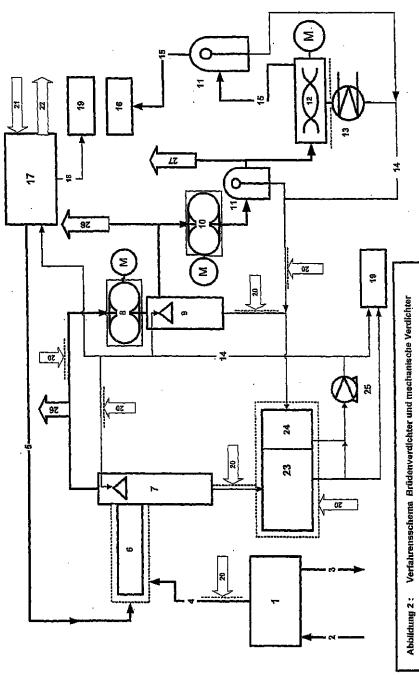
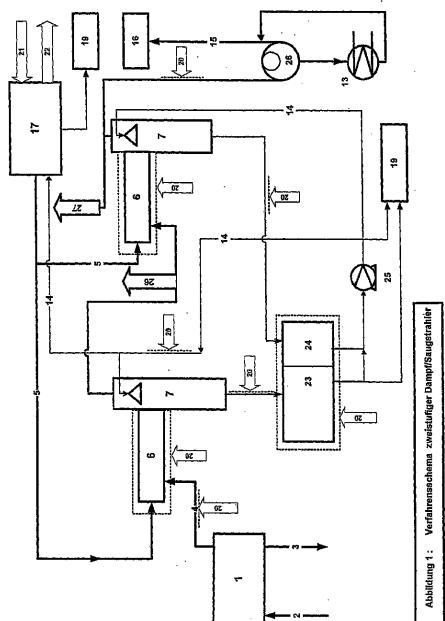
23 . . . 凝縮液収集容器

24 . . . 凝縮液収集容器

25 . . . 循環用ポンプ

26 . . . 中間減圧

27 . . . 中間減圧



【手続補正書】

【提出日】平成18年8月4日(2006.8.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

減圧を発生させそしてエステル交換、エステル化及び/又は重縮合反応の際の揮発性化合物を分離する方法において、減圧すべき反応器に、その上流又は下流に位置する各噴霧式凝縮器に取り付けられている一つ以上の蒸気噴流器及び更に少なくとも1つの機械式の真空ポンプが吸引側で連結されており、その際に駆動蒸気として0.5 hPa～約1.5 MPaの圧力を持つ、少なくとも75%のフェノールを含有する蒸気が使用されそして噴霧材として液状フェノール又はフェノール含有液が使用されることを特徴とする、上記方法。

【請求項2】

エステル交換、エステル化及び/又は重縮合反応において少なくとも二価のフェノール、アルコール及び/又はアミンと少なくとも二価の酸及び/又はそのフェノール含有エステルとが使用される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

重縮合反応を多段階の溶融相重縮合として実施する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

噴霧式凝縮器から流れ出る、フェノールよりなるか又はフェノール含有液を、その全部を駆動用蒸気を発生させるために蒸発器に供給するか又はその一部を駆動用蒸気を発生させ

るために蒸発器に供給しそして一部を回収装置に供給する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

フェノール蒸気が約 0 . 5 hPa ~ 1 . 5 MPa の圧力を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

蒸気噴流器中に入れる前に駆動用蒸気を 1 ~ 100 程過熱する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

噴霧液が約 10 ~ 200 の温度を有している、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

機械式の真空ポンプとしてポンプと凝縮器とよりなる装置を使用する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 20 、好ましくは 20 ~ 125 、特に好ましくは 25 ~ 100 の熱い加熱媒体によって加温された装置及び導管において実施する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

減圧を発生させそして重縮合反応の際の揮発性化合物を分離する装置において、減圧すべき反応器に、その上流又は下流に位置する噴霧式凝縮器に取り付けられている一つ以上の蒸気噴流器が吸引側で連結されており、その際に駆動蒸気としてフェノール又はフェノール含有蒸気が使用でき、噴霧材として液状フェノール又はフェノール含有液が使用できそして減圧を発生させる装置及び導管が加熱によって析出物の析出沈殿しないようにすることができることを特徴とする、上記装置。

【請求項 11】

減圧を発生させるために 1 つ以上の蒸発噴流 - 噴霧式凝縮装置の他に少なくとも更に機械式の真空ポンプが存在する、請求項 10 に記載の装置。

【請求項 12】

機械式の真空ポンプとして一つのポンプと 1 つの凝縮器とよりなる装置が存在している、請求項 10 又は 11 に記載の装置。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2006/001768
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G64/30 C08G63/78 B01J3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 018 529 A (TEIJIN LIMITED) 12 July 2000 (2000-07-12) the whole document	1-3,5-8, 11 4,9,10, 12,13
X	WO 2004/096893 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 11 November 2004 (2004-11-11) cited in the application	11-13
Y	figure 1	4,9,10, 12,13
X	DE 44 40 741 A1 (ZIMMER AG, 60388 FRANKFURT, DE) 23 May 1996 (1996-05-23) column 2, lines 49-68; claims 1-8	1-8,11, 12
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 23 May 2006		Date of mailing of the international search report 06/06/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Veronesi, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001768

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 28 09 113 A1 (AKZO GMBH) 4 October 1979 (1979-10-04) figure 1 -----	11-13
A	US 5 929 192 A (MIYAUTI ET AL) 27 July 1999 (1999-07-27) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/001768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1018529	A 12-07-2000	AT 262554	T	15-04-2004
		DE 60009174	D1	29-04-2004
		US 6380345	B1	30-04-2002
WO 2004096893	A 11-11-2004	DE 10318747	A1	02-12-2004
		EP 1620494	A2	01-02-2006
DE 4440741	A1 23-05-1996	US 5576414	A	19-11-1996
DE 2809113	A1 04-10-1979	NONE		
US 5929192	A 27-07-1999	DE 69706259	D1	27-09-2001
		DE 69706259	T2	13-06-2002
		EP 0832146	A1	01-04-1998
		ID 18789	A	07-05-1998
		WO 9738039	A1	16-10-1997
		JP 3174067	B2	11-06-2001
		JP 11507985	T	13-07-1999
		TW 422860	B	21-02-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/001768

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G64/30 C08G63/78 B01J3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 1 018 529 A (TEIJIN LIMITED) 12. Juli 2000 (2000-07-12)	1-3,5-8, 11
Y	das ganze Dokument	4,9,10, 12,13
X	WO 2004/096893 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 11. November 2004 (2004-11-11) in der Anmeldung erwähnt	11-13
Y	Abbildung 1	4,9,10, 12,13
X	DE 44 40 741 A1 (ZIMMER AG, 60388 FRANKFURT, DE) 23. Mai 1996 (1996-05-23) Spalte 2, Zeilen 49-68; Ansprüche 1-8	1-8,11, 12
		-/-

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
---	--

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
 L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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
23. Mai 2006	06/06/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Veronesi, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/001768

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beltr. Anspruch Nr.
X	DE 28 09 113 A1 (AKZO GMBH) 4. Oktober 1979 (1979-10-04) Abbildung 1 -----	11-13
A	US 5 929 192 A (MIYAUTI ET AL) 27. Juli 1999 (1999-07-27) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1018529	A 12-07-2000	AT 262554 T DE 60009174 D1 US 6380345 B1		15-04-2004 29-04-2004 30-04-2002
WO 2004096893	A 11-11-2004	DE 10318747 A1 EP 1620494 A2		02-12-2004 01-02-2006
DE 4440741	A1 23-05-1996	US 5576414 A		19-11-1996
DE 2809113	A1 04-10-1979	KEINE		
US 5929192	A 27-07-1999	DE 69706259 D1 DE 69706259 T2 EP 0832146 A1 ID 18789 A WO 9738039 A1 JP 3174067 B2 JP 11507985 T TW 422860 B		27-09-2001 13-06-2002 01-04-1998 07-05-1998 16-10-1997 11-06-2001 13-07-1999 21-02-2001

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4J029 AA04 AB04 AB07 AC01 KE05 LB02 LB06 LB08