

(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. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16470 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 64/40**, B29B 15/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09245 (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, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2001 (10.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 52 873.2 23. August 2000 (23.08.2000) 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*): **SCHWEMLER, Christoph** [DE/US]; 2220 Crossbrook Court, League City, TX 77573 (US). **ELSNER, Thomas** [DE/DE]; Haus-Endt-Str. 205, 40593 Düsseldorf (DE). **HEUSER, Jürgen** [DE/DE]; Minkweg 29a, 47803 Krefeld (DE). **KORDS, Christian** [DE/DE]; Am Oberfeld 39, 47829 Krefeld (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, 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.



WO 02/16470 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYCARBONATE AND PRODUCTS THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYCARBONAT UND PRODUKTEN DARAUS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing products made of polycarbonate in addition the products themselves.

(57) Zusammenfassung: Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Produkten aus Polycarbonat sowie die Produkte selbst.

Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat und Produkten daraus

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Produkten aus Polycarbonat und die damit erzeugten Produkte selbst.

5

Zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem sogenannten Phasengrenzflächenverfahren werden Dihydroxydiarylkane in Form ihrer Alkalisalze mit Phosgen in heterogener Phase in Gegenwart von anorganischen Basen wie Natronlauge und einem organischen Lösungsmittel, in dem das Produkt Polycarbonat gut löslich ist, umgesetzt. Während der Reaktion ist die wässrige Phase in der organischen Phase verteilt und nach der Reaktion wird die organische, Polycarbonat enthaltende Phase mit einer wässrigen Flüssigkeit gewaschen, wobei unter anderem Elektrolyte entfernt werden sollen, und die Waschflüssigkeit anschließend abgetrennt.

15 Bei der weiteren Verarbeitung wird das Lösemittel entfernt und schließlich das Polycarbonat in Granulatform für die spätere Weiterverarbeitung auf Produkte wie z.B. magnetooptische Gegenstände, insbesondere laserlesbare Datenspeicher, Streuscheiben für die Automobilindustrie, optische Linsen, Polycarbonat-Platten, Folien etc. bereitgestellt. Zur Herstellung dieser Produkte muß das Granulat dann erneut aufgeschmolzen und die Schmelze je nach gewünschtem Produkt, z.B. in der Spritzguß- oder Extrusionstechnik weiterverarbeitet werden.

25 Ebenso wird Polycarbonat welches nach dem Schmelzumesterungsverfahren, bei dem Bisphenole mit Diarylcarbonaten in der Schmelze unter Freisetzung von Hydroxyarylen umgesetzt wird, hergestellt wurde zunächst zu Granulat verarbeitet, welches anschließend zur weiteren Verarbeitung, z.B. nach dem Spritzguß- oder Extrusionsverfahren wieder aufgeschmolzen werden muß.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mittels eines verbesserten Herstellungsverfahrens Qualitätsverbesserungen bei Polycarbonat-Produkten zu erreichen. Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, dass die Polycarbonat-Schmelze

direkt, ohne vorherige Granulierung, in die Produktion eingesetzt wird, wobei vor der Verarbeitung selbstverständlich noch übliche Reinigungsschritte, wie z.B. Filtrationen zwischengeschaltet sein können. Die verringerte thermische Belastung des Materials führt zu einer verbesserten Qualität der Produkte. Die Einsparung eines zusätzlichen Verarbeitungsschritt löst zudem auch die Aufgabe ein einfacheres und dementsprechend effizienteres Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat-Produkten verfügbar zu machen.

Gegenstand der Erfindung ist zunächst ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat-Produkten, in dem eine nach dem Phasengrenzflächenverfahren erhaltene Polycarbonat-Lösung mit einer wässrigen Waschflüssigkeit gewaschen, die Waschflüssigkeit abgetrennt und das Lösungsmittel abgedampft wird und bei dem das nach dem Abtrennen der Waschflüssigkeit erhaltene Gemisch aus organischer Polycarbonat-Lösung und restlicher Waschflüssigkeit bis zum Erreichen einer klaren Lösung durch indirekten Wärmeaustausch erwärmt und zum Abtrennen von Feststoffen filtriert wird, und anschließend

A) in einer ersten Stufe, in einem oder mehreren einzelnen Schritten die Lösung mit einem Polymeranteil von 5 bis 20 Gew. % in einer Kombination aus einem Rohrbündelwärmetauscher und einem Dünnschichtverdampfer oder einem Schlangenrohrverdampfer oder in einem Rohrbündelwärmetauscher jeweils mit nachgeschaltetem Abscheider bei einer Temperatur von 150 bis 250°C auf 60 bis 75 Gew. % aufkonzentriert wird, wobei der Druck im Abscheider etwa 0,1 bis 0,4 MPa beträgt, bevorzugt Umgebungsdruck (d.h. etwa 0,1 MPa),

B) in einer weiteren Stufe die Lösung in einem Rohrbündelwärmetauscher mit nachgeschaltetem Abscheider bei einer Temperatur von 250 bis 350°C von 60 bis 75 Gew. % auf mindestens 95 Gew. %, insbesondere auf 98 bis 99,9 Gew. % aufkonzentriert wird, wobei der Rohrbündelwärmetauscher vertikale, beheizte gerade Rohre mit oder ohne eingebaute statische Mischer mit einem

- inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 5 bis 15 mm, einer Länge von 0,5 bis 4 m, bevorzugt von 1 bis 2 m aufweist und der Durchsatz je Wärmetauscherrohr durch die Rohre 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 3 bis 7 kg/h beträgt, bezogen auf das Polymer und wobei der Druck im Abscheider 0,5 kPa bis 0,1 MPa, insbesondere 3 kPa bis 0,1 kPa, bevorzugt 3 kPa bis 10 kPa beträgt,
- 5
- C) in einer dritten Stufe die Reste von Lösungsmittel und/oder anderen flüchtigen Komponenten enthaltende Lösung in einem weiteren Rohrbündelwärmetauscher oder einem Strangverdampfer bei einer Temperatur von 250 bis 350°C, insbesondere bei 260 - 320°C, ganz besonders bevorzugt bei 270 - 310°C und idealerweise bei 280 - 290°C, bis auf einen Gehalt an Lösungsmittel und/oder anderen flüchtigen Komponenten von 5 bis 500 entfernt werden, wobei der Rohrbündelwärmetauscher vertikale, beheizte gerade
- 10
- Rohre mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 10 bis 20 mm, einer Länge von 0,2 bis 2 m, bevorzugt von 0,5 bis 1 m aufweist und der Durchsatz je Wärmetauscherrohr durch die Rohre 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 3 bis 7 kg/h beträgt, bezogen auf das Polymer und wobei der Druck im Abscheider 0,05 kPa bis 0,1 MPa, bevorzugt 0,1 kPa bis 2 kPa
- 15
- beträgt,
- 20
- und die Schmelze direkt zur Herstellung von Polycarbonat-Produkten eingesetzt wird.
- 25
- Bei der direkten Verwendung der Schmelze sind die unter C angegebenen Temperaturen vorteilhaft, da diese deutlich niedriger sind als die bei der üblicherweise in diesem Schritt angewandten Endverdampfung mittels Extruder auftretenden Temperaturen, dadurch kommt es zu einer geringeren thermischen Belastung des Produktes und damit auch zu einer höheren Produktqualität. Die Einsparung des
- 30
- sonst üblichen Wiederaufschmelzen des Granulates führt neben der Vereinfachung

ebenfalls zu einer geringeren thermischen Belastung des Produktes und damit zu einer Verbesserung der Produktqualität.

5 Alternativ können auch die aus den üblichen Eindampfverfahren, z. B. unter Einsatz eines Extruderverdampfers, erhaltenen Polycarbonatschmelzen, gegebenenfalls auf eine geeignete Temperatur gekühlt, direkt weiterverarbeitet werden. In gleicher Weise können aus dem Schmelzumesterungsverfahren erhaltene Polycarbonatschmelzen, gegebenenfalls auf eine geeignete Temperatur gekühlt, direkt weiterverarbeitet werden.

10 Während die unter A und B verwendeten Verdampfersysteme handelsüblichen Vorrichtungen entsprechen, müssen im Schritt C die dort eingehaltenen Temperaturen durch den Einsatz von speziellen Verdampfervorrichtungen ermöglicht werden. Je nachdem auf welches Produkt die Schmelzen weiterverarbeitet werden sollen genügt
15 auch der Einsatz eines Verdampfers, z. B. zur Herstellung von Polycarbonatplatten. Beispielhaft, aber nicht einschränkend, werden zu diesem Zweck geeignete Rohr- und Strangverdampfer in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung No. 19957458.8 beschrieben:

20 Erfindungsgemäß sollen unter den Begriff Polycarbonat sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate und deren Gemische fallen. Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können aromatische Polyestercarbonate sein oder Polycarbonate, die im Gemisch mit aromatischen Polyestercarbonaten vorliegen. Der Begriff Polycarbonat wird anschließend stellvertretend für die zuvor genannten Polymere verwendet.

25 Das erfindungsgemäße Polycarbonat wird nach dem sogenannten Phasengrenzflächenverfahren erhalten (H.Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymerreview, Vol.IXS. 22ff, Interscience Publishers, New York 1964), in dem die Polycarbonat enthaltende Lösung anschließend mit einer Waschflüssigkeit gewaschen, die Waschflüssigkeit abgetrennt und das Lösungsmittel abgedampft wird.
30

- 5 -

Alternativ kann das Polycarbonat auch nach dem sogenannten Schmelzumesterungsverfahren (D.G. LeGrand et al., „Handbook of Polycarbonate Science and Technology“, Marcel Dekker Verlag New York, Basel, 2000, S. 12ff.) erhalten sein.

- 5 Die am Ende des jeweiligen Herstellungsprozesses erhaltenen Schmelzen werden anschließend nicht granuliert, sondern direkt auf die Endprodukte weiterverarbeitet.

Erfindungsgemäß als Ausgangsverbindungen bevorzugt einzusetzende Verbindungen sind Bisphenole der allgemeinen Formel HO-Z-OH, worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält. Beispiele solcher Verbindungen sind Bisphenole, die zu der Gruppe der Dihydroxydiphenyle, Bis(hydroxyphenyl)alkane, Inanbisphenole, Bis(hydroxyphenyl)ether, Bis(hydroxyphenyl)sulfone, Bis(hydroxyphenyl)ketone und α,α' -Bis(hydroxyphenyl)diisopropylbenzole gehören.

15 Besonders bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan(Bisphenol-A), Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl)diphenol(Bisphenol M), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexanon sowie ggf. deren Gemische. Besonders bevorzugte Copolycarbonate sind solche auf der Basis der Monomere Bisphenol-A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Bisphenolverbindungen werden mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen und Diphenylcarbonat, umgesetzt.

25 Die erfindungsgemäßen Polyestercarbonate werden durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäure erhalten. Geeignete aromatische Dicarbonsäure sind beispielsweise Orthophthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren.

30

- 6 -

In dem Verfahren verwendete inerte organische Lösungsmittel sind bevorzugt Dichlormethan oder Gemische aus Dichlormethan und Chlorbenzol.

Die Reaktion kann durch Katalysatoren, wie tertiäre Amine, N-Alkylpiperidine oder Oniumsalze beschleunigt werden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethylamin und N-Ethylpiperidin verwendet. Als Kettenabbruchmittel und Molmassenregler können ein monofunktionelles Phenol, wie Phenol, Cumylphenol, p.-tert.-Butylphenol oder 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol verwendet werden. Als Verzweiger kann beispielsweise Isatinbiscresol eingesetzt werden.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen hochreinen Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren werden die Bisphenole in wässriger alkalischer Phase, vorzugsweise Natronlauge, gelöst. Die gegebenenfalls zur Herstellung von Copolycarbonaten erforderlichen Kettenabbrecher werden in Mengen von 1,0 bis 20,0 Mol % je Mol Bisphenol, in der wässrigen alkalischen Phase gelöst oder zu dieser in einer inerten organischen Phase in Substanz zugegeben. Anschließend wird Phosgen in den die übrigen Reaktionsbestandteile enthaltenden Mischer eingeleitet und die Polymerisation durchgeführt.

20 Ein Teil, bis zu 80 Mol %, vorzugsweise von 20 bis 50 Mol % der Carbonat-Gruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung haben die thermoplastischen Polycarbonate mittlere Molekulargewichte M_w und einen Fremdteilchenindex von weniger als $2,5 \cdot 10^4 \mu m^2/g$. Bevorzugt ist der Natriumgehalt kleiner als 30 ppb, gemessen durch Atomsorptionspektroskopie.

25 Während der Reaktion wird die wässrige Phase in der organischen Phase emulgiert. Dabei entstehen Tröpfchen unterschiedlicher Größe. Nach der Reaktion wird die organische, das Polycarbonat enthaltende Phase, üblicherweise mehrmals mit einer

30

- 7 -

wässrigen Flüssigkeit gewaschen und nach jedem Waschvorgang von der wässrigen Phase soweit wie möglich getrennt. Als Waschflüssigkeit zur Abtrennung des Katalysators werden verdünnte Mineralsäuren wie HCl oder H₃PO₄ und zur weiteren Reinigung vollentsalztes Wasser eingesetzt. Die Konzentration von HCl oder H₃PO₄ in der Waschflüssigkeit kann beispielsweise 0,5 bis 1,0 Gew.-% betragen.

Als Phasentrennvorrichtungen zur Abtrennung der Waschflüssigkeit von der organischen Phase können grundsätzlich bekannte Trenngefäße, Phasenseparatoren, Zentrifugen oder Coalescer oder auch Kombinationen dieser Einrichtungen verwendet werden.

Zum Erhalt des hochreinen Polycarbonats wird das Lösungsmittel in den beschriebenen Stufen A bis C abgedampft.

Zur Herstellung der Polycarbonatschmelze kann neben dem beschriebenen LPC-Verfahren (Lösungs-PC) auch das SPC-Verfahren (Schmelzeumesterungsverfahren-PC) dienen.

Im SPC-Verfahren wird z.B. in einem 2-stufigen Prozess, ausgehend von aromatischen Diphenolen, Kohlensäurediarylestern und Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 80°C und 320°C und Drücken von 1000 mbar bis 0,01 mbar, Polycarbonat derart hergestellt, dass man in der ersten Stufe der Oligocarbonatsynthese quartäre Ammonium-, Phosphoniumverbindungen in Mengen von 10⁻⁴ bis 10⁻⁸ Mol, bezogen auf 1 Mol Bisphenol einsetzt, wobei in der ersten Stufe das Aufschmelzen der Reaktanden bei Temperaturen von 80°C bis 180°C, vorzugsweise bei 100°C bis 150°C unter Atmosphärendruck in der Zeit von bis zu 5 Stunden, vorzugsweise von 0,25 bis 3 Stunden erfolgt und nach Zugabe des Katalysators und Anlegen von Vakuum (1 bar bis zu 0,5 mbar) und Erhöhung der Temperatur (bis 290°C) durch Abdestillieren von Monophenolen ein Oligocarbonat hergestellt wird, und dieses in der zweiten Stufe unter Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen in Mengen zwischen 10⁻⁴ bis 10⁻⁸ Mol, bezogen auf 1 Mol Diphenol, bei Temperaturen zwischen

240°C bis 320°C, bevorzugt von 260°C bis 300°C und Drücken <500 mbar bis 0,01 mbar in kurzen Zeiten (< 3 Stunden) zum Polycarbonat polykondensiert wird.

5 Im SPC-Verfahren wird, wie aus der vorangehenden Beschreibung zu entnehmen ist, ohne Lösungsmittel gearbeitet. Daher wird hier im Gegensatz zum LPC-Verfahren kein Rohr-/Strangverdampfer oder Extruder benötigt.

10 Die so aus den verschiedenen Verfahren erhaltenen Polycarbonatschmelzen werden dann direkt ohne zwischengeschalteten Schritt, wie z.B. Granulierung und Wiederaufschmelzung, auf die gewünschten Produkte weiterverarbeitet, wobei vor der Verarbeitung selbstverständlich noch übliche Reinigungsschritte, wie z.B. Filtrationen zwischengeschaltet sein können.

15 Diese Produkte können z.B. nach dem Spritzguß-, Extrusions- oder Gießverfahren (Folie) hergestellt werden. Unter diesen Produkten seien beispielhaft, aber nicht beschränkend, Polycarbonat-Platten wie zur Verscheibung von Gewächshäusern mit Stegdoppelplatten oder Hohlkammerplatten, Massivplatten, magnetooptische Datenspeicher/Mini Disk, Compact Disk, DVD, optische Linsen und Prismen, Lichtleiter, Verscheibungen für Kraftfahrzeuge, Scheinwerfer, Folien, medizinische Geräte, Verpackungen (z.B. für Lebensmittel u. Medizinprodukte usw.), Gehäuse für elektrische
20 und elektronische Artikel (z.B. Computergehäuse, Mobiltelefonenteile usw.), Brillengläser und -Fassungen, Haushaltsgegenstände (wie Elektroartikel, z.B. Bügeleisen usw.), Spielzeug etc. zu verstehen.

25 Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Produkten, die hohen Ansprüchen an die optische Qualität, d.h. Transparenz und Farblosigkeit, gerecht werden müssen, z.B. Verscheibungen von Gewächshäusern und Kraftfahrzeugen, Scheinwerfer, magnetooptische Datenspeicher/Mini Disk, Compact Disk, DVD, optische Linsen und Prismen, Lichtleiter, Brillengläser etc..

- 9 -

Ganz besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verschiebungen von Gewächshäusern und Kraftfahrzeugen und Scheinwerfern.

- 5 Eine weitere ganz besonders geeignete Anwendung ist die Herstellung von magnetooptischen Datenspeichern/Mini Disks, Compact Disks und DVDs.

Eine weitere ganz besonders geeignete Anwendung ist die Herstellung von optischen Linsen und Prismen, Lichtleitern und Brillengläsern.

- 10 Der bevorzugte Molekulargewichtsbereich für die Datenträger beträgt 12 000 bis 22 000, für Linsen und Verschiebungen 22 000 bis 32 000 und derjenige von Massivplatten und Hohlkammerplatten 28 000 bis 40 000. Alle Molekulargewichtsangaben beziehen sich auf das Gewichtsmittel der Molmasse.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Produkten aus Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Herstellung des Polycarbonats auftretende Polycarbonatschmelze direkt, ohne weiteren Zwischenschritt, zu den Produkten verarbeitet wird.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der letzte Schritt bei der Polycarbonatherstellung eine Entgasung mittels einem oder mehrer Rohr- oder Strangverdampfer darstellt.
10
3. Produkt aus Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältlich ist.
- 15 4. Produkt aus Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
01/09245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G64/40 B29B15/00

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)

IPC 7 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 07684 A (KOHLGRUEBER KLEMENS ;ELSNER THOMAS (DE); BAYER AG (DE); HEUSER JUE) 17 February 2000 (2000-02-17) page 10, line 15 - line 16; claim 1; examples	1-4
X	DE 39 30 673 A (BAYER AG) 28 March 1991 (1991-03-28) page 12, line 1 - line 8	1-4



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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2001

Date of mailing of the international search report

23/11/2001

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

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
11/09245

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0007684	A	17-02-2000	DE 19835744 A1	17-02-2000
			AU 5164499 A	28-02-2000
			BR 9912777 A	08-05-2001
			CN 1311706 T	05-09-2001
			WO 0007684 A1	17-02-2000
			EP 1113848 A1	11-07-2001
DE 3930673	A	28-03-1991	DE 3930673 A1	28-03-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

1 Aktenzeichen

01/09245

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G64/40 B29B15/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 07684 A (KOHLGRUEBER KLEMENS ;ELSNER THOMAS (DE); BAYER AG (DE); HEUSER JUE) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Seite 10, Zeile 15 - Zeile 16; Anspruch 1; Beispiele	1-4
X	DE 39 30 673 A (BAYER AG) 28. März 1991 (1991-03-28) Seite 12, Zeile 1 - Zeile 8	1-4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/11/2001

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

Attalla, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

lr	Aktenzeichen
I	1/09245

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0007684	A	17-02-2000	DE 19835744 A1	17-02-2000
			AU 5164499 A	28-02-2000
			BR 9912777 A	08-05-2001
			CN 1311706 T	05-09-2001
			WO 0007684 A1	17-02-2000
			EP 1113848 A1	11-07-2001
<hr/>				
DE 3930673	A	28-03-1991	DE 3930673 A1	28-03-1991
<hr/>				