

(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
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018666 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 65/20**,
65/26

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09297

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. August 2002 (20.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 40 949.4 21. August 2001 (21.08.2001) 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,
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, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(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, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US)**: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US)**: **CIPRIAN, Jürgen**
[DE/DE]; Oggersheimer Strasse 112, 67071 Ludwigshafen
(DE). **BEER, Wulfrich Friedemann** [DE/DE]; Pfar-
rer-Abel-Strasse 9, 67434 Neustadt (DE). **MENGER,**
Volkmar [DE/DE]; Kaiserstuhl 39, 67434 Neustadt (DE).

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 AN ALCOHOLIC SOLUTION OF POLYTETRAHYDROFURANE THAT
COMPRISES TERMINAL OH GROUPS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ALKOHOLISCHEN LÖSUNG VON POLYTETRAHYDRO-
FURAN MIT ENDSTÄNDIGEN OH-GRUPPEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing polytetrahydrofurane comprising terminal OH groups (PTHF) on the basis of the corresponding polytetramethylene ether having terminal acyloxy groups by transesterification with alcohols in the presence of an alkali- or alkaline earth metal containing catalyst. According to the invention, the PTHF solution is guided through at least one ion exchanger to remove the alkali- or alkaline earth metal ions in the presence of a catalytic amount of water immediately after transesterification. The alkali- and alkaline earth metal ions are removed in a continuous ion exchange system that comprises the following elements: a plurality of ion exchange cells (Z) that are displaced on a rotating platform, comprising one distributor and one collection element each, a center valve (V) comprising one stator (S) and one rotor disk (R) via which all liquid flows into and from the ion exchanger system are fed and discharged, and feed and discharge conduits from every ion exchange cell (Z) to the center valve (V).

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran mit endständigen OH- Gruppen (PTHF) aus dem entsprechenden Polytetramethylenether mit Acyloxyendgruppen durch Umesterung mit Alkoholen in Gegenwart eines alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Katalysators vorgeschlagen, wobei die PTHF-Lösung im Anschluss an die Umesterung zur Abtrennung der Alkali- oder Erdalkalimetallionen in Gegenwart einer katalytischen Menge Wasser unmittelbar durch zumindest einen Ionenaustauscher geleitet wird, und wobei man die Abtrennung der Alkali- oder Erdalkalimetallionen in einer vollkontinuierlichen Ionenaustauschanlage durchführt, die aufweist: mehrere Ionenaustauscherzellen (Z), die auf einer Drehplattform angeordnet sind, mit jeweils einem Verteil- und einem Sammelelement und ein Zentralventil (V) mit einer Stator (S)- und einer Rotorscheibe (R), über das die Zuführung und Abführung sämtlicher Flüssigkeitsströme in die Ionenaustauschanlage erfolgt, sowie mit Zu- und Abführleitungen von jeder Ionenaustauscherzelle (Z) zum Zentralventil (V).



WO 03/018666 A1

Verfahren zur Herstellung einer alkoholischen Lösung von Polytetrahydrofuran mit endständigen OH-Gruppen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer alkoholischen Lösung von Polytetrahydrofuran mit endständigen OH-Gruppen aus dem entsprechenden Polytetramethylenether mit Acyloxyendgruppen durch Umesterung mit Alkoholen in Gegenwart eines alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Katalysators, wobei im Anschluß an die Umesterung die Alkali- oder Erdalkalimetallionen durch Überleiten über einen Ionenaustauscher abgetrennt werden.

15

Aus der DE-A 197 58 296, die hiermit voll umfänglich in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Patentanmeldung einbezogen wird, ist bekannt, Polytetrahydrofuran mit endständigen Hydroxylgruppen, im folgenden abgekürzt mit PTHF bezeichnet, unter Verwendung kationischer Katalysatorsysteme aus Tetrahydrofuran herzustellen. Dabei wird in einem ersten Schritt ein Polytetramethylenether mit Acyloxyendgruppen erhalten, die vom Initiatorsystem und Reaktionsmedium abhängig sind. Diese Acyloxyendgruppen im primär erhaltenen Polymer werden dann durch Umesterung mit niederen Alkoholen, insbesondere mit C₁- C₄-Alkoholen, bevorzugt mit Methanol, in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, vorzugsweise von Natriummethylat, in Alkoholfunktionen umgewandelt. Im Anschluß an die Umesterung muß das aus dem Katalysator stammende Natrium in ionogener Form wieder aus der alkoholischen, insbesondere methanolischen PTHF-Lösung entfernt werden, da es beim nachfolgenden Einsatz des PTHF, überwiegend für Polyurethan-Anwendungen, stören würde. Die Abtrennung der Natriumionen erfolgt hierbei durch unmittelbares Überleiten der alkoholischen, insbesondere methanolischen PTHF-Lösung über mindestens ein Ionenaustauscherfestbett.

30

Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Abtrennung der Alkali- oder Erdalkalimetallionen mittels eines Ionenaustauschers zur Verfügung zu stellen, das einfacher und wirtschaftlicher, insbesondere vollkontinuierlich, durchgeführt werden kann.

35

Die Lösung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung einer alkoholischen Lösung von Polytetrahydrofuran mit endständigen OH-Gruppen (PTHF) aus dem entsprechenden Polytetramethylenether mit Acyloxyendgruppen durch Umesterung mit Alkoholen in Gegenwart eines alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Katalysators, wobei die alkoholische PTHF-Lösung im Anschluss an die Umesterung zur Abtrennung der Alkali- oder Erdalkalimetallionen in Gegenwart einer katalytischen Menge Wasser unmittelbar durch zumindest einen Ionenaustauscher geleitet wird.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Abtrennung der Alkali- oder Erdalkalimetallionen in einer vollkontinuierlichen Ionenaustauschanlage durchführt, die aufweist:

- mehrere Ionenaustauscherzellen, die auf einer Drehplattform angeordnet sind, mit jeweils einem Verteil- und einem Sammelement und
- ein Zentralventil mit einer Stator- und einer Rotorscheibe, über das die Zuführung und Abführung sämtlicher Flüssigkeitsströme in die Ionenaustauschanlage erfolgt, sowie mit
- Zu- und Abführleitungen vom Verteil- bzw. Sammelement jeder Ionenaustauscherzelle zum Zentralventil.

Das Verfahren wird somit erfindungsgemäß in einer vollkontinuierlichen Anlage durchgeführt, d.h. in einer Anlage, die grundsätzlich dauernd in Betrieb sein kann. Ein gegebenenfalls erforderlicher Austausch von Ionenaustauscherharz in einzelnen Ionenaustauscherzellen kann, insbesondere hydraulisch, bei laufendem Betrieb erfolgen. Für einen außerhalb der Anlage stehenden Beobachter laufen sämtliche Verfahrensschritte, d.h. Ionenaustausch, Waschen und Regenieren, stets an derselben räumlich unveränderten Stelle der Anlage ab.

Bevorzugt führt man die Umesterung in Gegenwart eines natriumhaltigen Katalysators durch.

Der aus der Umesterung stammende Produktstrom, der der Abtrennung von Alkali- oder Erdalkalimetallionen mittels eines Ionenaustauschers zugeführt wird, weist in der Regel einen PTHF-Gehalt im Bereich von 50 bis 60 Gew.-%, Rest Methanol auf, sowie Alkali- oder Erdalkalimetallionen in einer Konzentration unterhalb von 1000 ppm, vorzugsweise von 100 bis 600 ppm. Durch den Ionenaustauschprozeß wird der Alkali- oder

Erdalkalimetall der PTHF-Lösung auf Werte unterhalb von 1 ppm, vorzugsweise unterhalb 0,5 ppm, besonders bevorzugt unterhalb 0,3 ppm abgesenkt.

Der Ionenaustauschprozeß erfolgt analog dem in DE-A 197 58 296 beschriebenen Verfahren in Gegenwart katalytischer Mengen Wasser an einem stark sauren Kationenaustauscher, der insbesondere gelförmig oder als makroporöses hochvernetztes Harz vorliegen kann. Dabei laufen die dort beschriebenen Verfahrensschritte ab, d.h.:

1. Ionenaustausch unter Zuführung der PTHF-Lösung zum Ionenaustauscher,

2. Verdrängung der PTHF-Lösung unter Zuführung von Methanol,

3. erste Waschung mit destilliertem Wasser,

4. Regeneration, insbesondere mit Schwefelsäure,

5. zweite Waschung mit destilliertem Wasser und

6. Verdrängung des destillierten Wassers unter Zuführung von Methanol.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Anlage weist einen Drehteller, d.h. einen drehbaren Träger für die Aufnahme von mehreren Ionenaustauscherzellen auf, d.h. für in der Regel hochzylindrische Kammern, die mit stark sauren Kationenaustauschern, wie sie in DE-A 197 58 296 für Festbetten beschrieben sind, gefüllt sind. Die Ionenaustauscherzellen weisen jeweils ein Verteil- und ein Sammelement zum gleichmäßigen Verteilen bzw. Abziehen der die Ionenaustauscherzelle durchströmenden Flüssigkeit über deren gesamten Querschnitt auf.

Für die Zu- bzw. Abführung sämtlicher Flüssigkeitsströme in der Ionenaustauscheranlage ist ein einziges Zentralventil mit einer Stator- und einer Rotorscheibe vorgesehen. Das Zentralventil befindet sich üblicherweise im Mittelpunkt der kreisförmig angeordneten Ionenaustauscherzellen, in der Regel oberhalb derselben. Vom Zentralventil führen bevorzugt umsteckbare Zu- und Abführleitungen zum Verteil- bzw. Sammelement jeder Ionenaustauscherzelle.

Eine für die Abfolge der Verfahrensschritte beim Austausch der Alkali- oder Erdalkalimetallionen besonders geeignete Anzahl von Ionenaustauscherzellen liegt im Bereich von 20 bis 30.

- 5 Bevorzugt sind die Zu- und Abführleitungen vom Verteil- bzw. Sammelement jeder Ionenaustauscherzelle zum Zentralventil als flexible Schlauchverbindungen ausgestaltet.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante werden das Zentralventil und die die Ionenaustauscherzellen tragende Drehplattform jeweils getrennt angesteuert, wobei
10 besonders bevorzugt die Drehplattform vollkontinuierlich und das Zentralventil getaktet betrieben wird. Durch diese besonders bevorzugte Ausführungsform können Cross-Kontaminationen, d.h. Fehlströme zu oder von den Ionenaustauscherzellen vermieden werden.

- 15 Bevorzugt kann man den Ionenaustauschprozeß in mehreren Ionenaustauscherzellen parallel und/oder in Reihe durchführen.

Weiter bevorzugt können ein oder mehrere der Regenerier-, Wasch- und Verdrängungsschritte in mehreren Ionenaustauscherzellen parallel und/oder in Reihe
20 durchgeführt werden.

Dadurch wird für einzelne Verfahrensschritte des Gesamtprozesses, die unterschiedlich schnell ablaufen, eine jeweils geeignete Anzahl von Ionenaustauscherzellen zur Verfügung gestellt, dergestalt, dass die unterschiedlichen Geschwindigkeiten einzelner
25 Verfahrensschritte den vollkontinuierlichen Ablauf des Gesamtprozesses nicht beeinträchtigen.

Erfindungsgemäß wird somit ein vollkontinuierliches Verfahren zur Abtrennung der Alkali- oder Erdalkalimetallionen mittels eines Ionenaustauschers in einem Verfahren zur
30 Herstellung von PTHF zur Verfügung gestellt.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Anlage wird insbesondere mit einem einzigen Zentralventil gegenüber mindestens 24 Einzelventilen nach dem bekannten Verfahren unter Verwendung von zwei Festbetten gesteuert, wobei die einzelnen Ventile nach dem
35 bekannten Verfahren grundsätzlich gegeneinander verriegelt und im Betrieb auch dicht sein mußten, somit störanfällig waren. Die erfindungsgemäß eingesetzte Anlage mit einem einzigen Zentralventil zeigt darüber hinaus eine erhöhte Flexibilität bei Prozeßvariationen,

durch einfaches Umstecken der Schläuche für die Zu- bzw. Abführung von Flüssigkeiten am Zentralventil. Die flexiblen Verschaltungsmöglichkeiten führen zu dem weiteren Vorteil der Mehrfachnutzung von Wasch-, Regenerierungs- und Verdrängungsmedien und damit zu einer weiteren Reduzierung der Betriebskosten.

5

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Figur sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Es zeigen im einzelnen:

10

Figur 1 die schematische Darstellung einer vollkontinuierlichen Ionenaustauschanlage für das erfindungsgemäße Verfahren und

Figur 2 die schematische Darstellung eines Zentralventils für eine in Figur 1 dargestellte Anlage.

15

Figur 1 zeigt eine vollkontinuierliche Ionenaustauschanlage mit beispielhaft 30, von 1 bis 30 durchnummerierten Ionenaustauscherzellen Z mit Zuführleitungen a und Abführleitungen b. Die zu reinigende alkoholische PTHF-Lösung wird als Strom A den Ionenaustauscherzellen Z 5 bis 12 parallel zugeführt, gereinigt, und in einer zweiten Stufe den Ionenaustauscherzellen Z 13 bis 20 ebenfalls parallel zugeführt. In diesen Ionenaustauscherzellen Z 5 bis 20 findet der Ionenaustausch statt. Das Produkt, die gereinigte alkoholische PTHF-Lösung, wird als Strom B aus den Ionenaustauscherzellen Z 13 bis 20 abgezogen. Der nachfolgende Verfahrensschritt, die Verdrängung der alkoholischen PTHF-Lösung unter Zuführung von Methanol (MeOH), findet in den folgenden Ionenaustauscherzellen Z, die mit 3 und 4 nummeriert und in Reihe geschaltet sind, statt. Im nächsten Verfahrensschritt erfolgt die Waschung mit destilliertem Wasser, in der Figur beispielhaft dargestellt durch Zuführung von Wasser (H₂O) zu den Ionenaustauscherzellen Z 1 und 2, die in Reihe geschaltet sind. Der Spülablauf C wird aus der Ionenaustauscherzelle Z 2 abgezogen. Anschließend erfolgt die Regeneration der Ionenaustauscherzellen mittels 5%iger Schwefelsäure (H₂SO₄), vorliegend beispielhaft in den Ionenaustauscherzellen Z 27 bis 30, die parallel und in Serie geschaltet sind. Nach einer zweiten Waschung mit destilliertem Wasser (H₂O) in den in Reihe geschalteten Ionenaustauscherzellen Z 25 und 26, wobei ein Spülablauf C abgezogen wird, erfolgt die Verdrängung des destillierten Wassers unter Zuführung von Methanol (MeOH) in den in Reihe geschalteten Ionenaustauscherzellen Z 21 bis 24, ebenfalls unter Abzug eines

20

25

30

35

Spülablaufs C. Die Ionenaustauscheranlage dreht sich im Betrieb in der in der Figur angegebenen Pfeilrichtung.

5 Figur 2 zeigt ein Zentralventil V mit Statorscheibe S und Rotorscheibe R mit Zu- und Abführleitungen.

Ausführungsbeispiel:

10 Gegenüber der aus DE-A 197 58 296 bekannten Abtrennung von Natriumionen aus einer methanolischen, natriumhaltigen PTHF-Lösung über zwei hintereinander geschaltete Ionenaustauscher-Festbetten wurde dieselbe Trennaufgabe, d.h. die Abreicherung des Natriumgehalts derselben alkoholischen PTHF-Lösung auf eine Konzentration unterhalb von 1 ppm, unter Einsatz desselben stark sauren Kationenaustauschers in Form eines makroporösen, hochvernetzten Harzes, jedoch in einer vollkontinuierlichen
15 Ionenaustauscheranlage, wie sie in Figur 1 dargestellt ist, durchgeführt.

Gegenüber dem in DEA 197 58 296 beschriebenen Verfahren wurden dabei folgende Einsparungen an Hilfsmitteln erzielt: Ionenaustauscherbedarf etwa 50%, Schwefelsäurebedarf etwa 10%, Methanolbedarf etwa 10% und Bedarf an destilliertem
20 Wasser etwa 25%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer alkoholischen Lösung von Polytetrahydrofuran mit
5 endständigen OH-Gruppen (PTHF) aus dem entsprechenden Polytetramethylenether mit Acyloxyendgruppen durch Umesterung mit Alkoholen in Gegenwart eines alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Katalysators, wobei die alkoholische PTHF-Lösung im Anschluss an die Umesterung zur Abtrennung der Alkali- oder Erdalkalimetallionen in Gegenwart einer katalytischen Menge Wasser
10 unmittelbar durch zumindest einen Ionenaustauscher geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abtrennung der Alkali- oder Erdalkalimetallionen in einer vollkontinuierlichen Ionenaustauschanlage durchführt, die aufweist:
- mehrere Ionenaustauscherzellen (Z), die auf einer Drehplattform angeordnet sind, mit jeweils einem Verteil- und einem Sammelement und
 - 15 - ein Zentralventil (V) mit einer Stator (S)- und einer Rotorscheibe (R), über das die Zuführung und Abführung sämtlicher Flüssigkeitsströme in die Ionenaustauschanlage erfolgt, sowie mit
 - Zu(a)- und Abführleitungen (b) vom Verteil- bzw. Sammelement jeder Ionenaustauscherzelle (Z) zum Zentralventil (V).
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umesterung in Gegenwart eines natriumhaltigen Katalysators durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauschanlage 20 bis 30 Ionenaustauscherzellen (Z) aufweist.
- 25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zu- und Abführleitungen vom Verteil- bzw. Sammelement jeder Ionenaustauscherzelle (Z) zum Zentralventil (V) flexible Schläuche sind.
- 30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Zentralventil (V) und die Drehplattform jeweils getrennt angesteuert werden, insbesondere daß die Drehplattform vollkontinuierlich und das Zentralventil (V) getaktet betrieben wird.
- 35

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ionenaustauschprozeß in mehreren Ionenaustauscherzellen (Z) parallel und/oder in Reihe durchführt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere der Regenerier-, Wasch- und Verdrängungsschritte in jeweils mehreren Ionenaustauscherzellen (Z) parallel und/oder in Reihe durchführt.

FIG.1

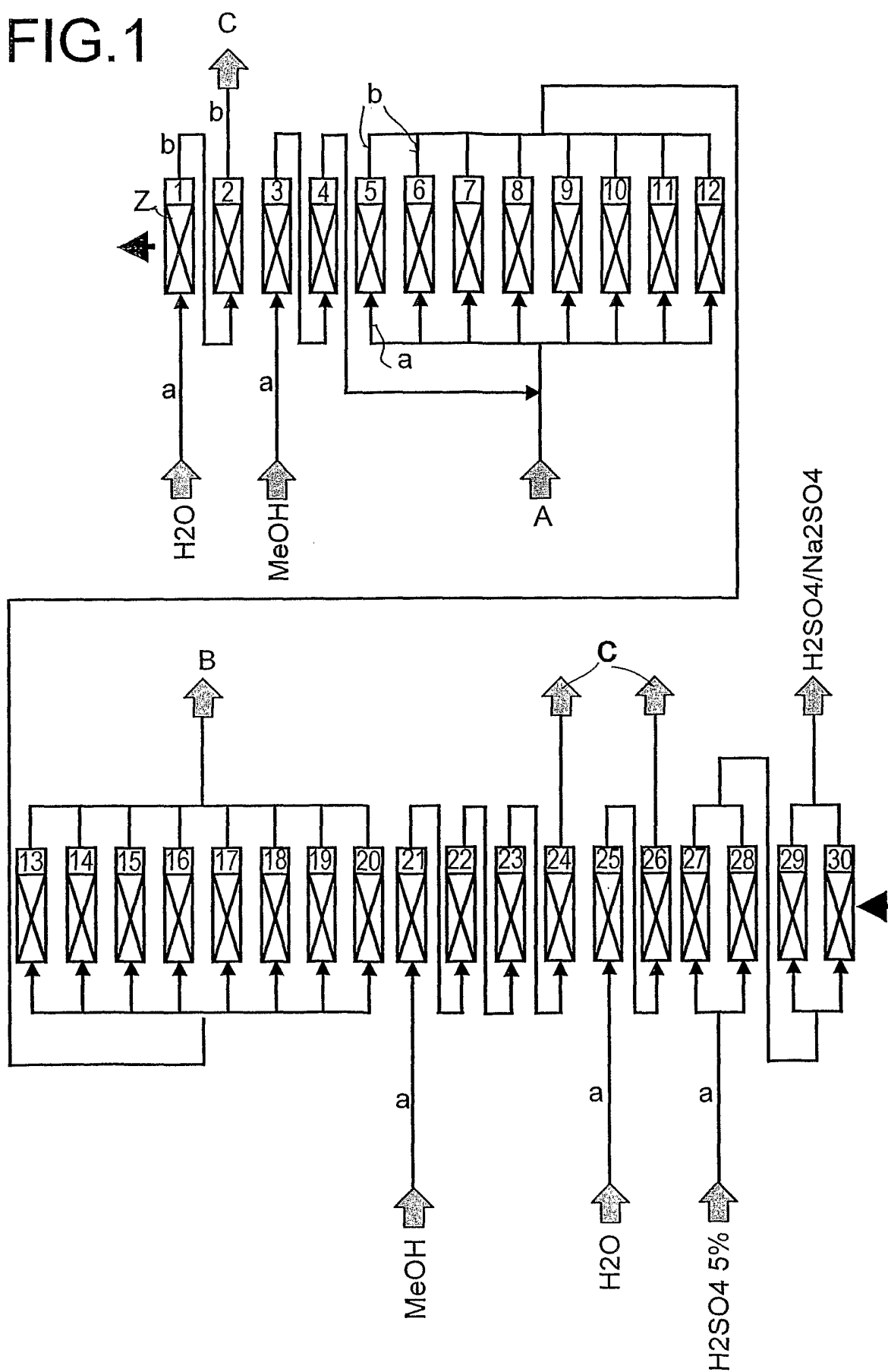
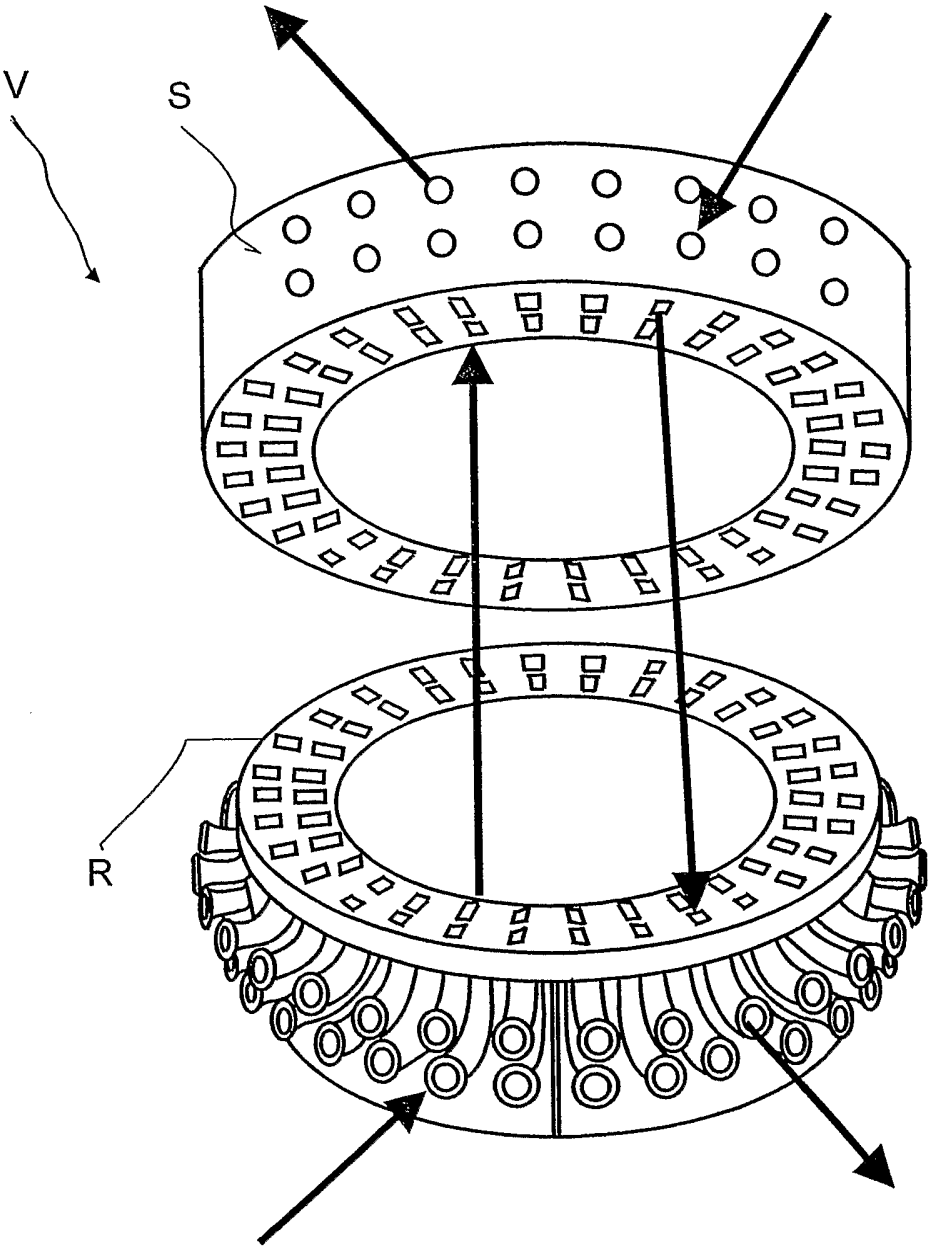


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/20 C08G65/26

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 B01J

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.
A	EP 0 927 732 A (BASF AG) 7 July 1999 (1999-07-07) page 3, line 2-32; claims 1,5 ---	1-7
A	EP 0 376 157 A (BASF CORP) 4 July 1990 (1990-07-04) abstract -----	1-7



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

11 November 2002

Date of mailing of the international search report

26/11/2002

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

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0927732 A	07-07-1999	DE 19758296 A1	01-07-1999
		EP 0927732 A2	07-07-1999
		JP 11255885 A	21-09-1999
		US 6037381 A	14-03-2000
EP 0376157 A	04-07-1990	US 4985551 A	15-01-1991
		AT 81519 T	15-10-1992
		DE 68903216 D1	19-11-1992
		DE 68903216 T2	25-02-1993
		EP 0376157 A2	04-07-1990
		ES 2035510 T3	16-04-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09297

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/20 C08G65/26

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01J

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	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 927 732 A (BASF AG) 7. Juli 1999 (1999-07-07) Seite 3, Zeile 2-32; Ansprüche 1,5 ---	1-7
A	EP 0 376 157 A (BASF CORP) 4. Juli 1990 (1990-07-04) Zusammenfassung -----	1-7

☐ 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 naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2002

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

Kositza, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09297

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0927732 A	07-07-1999	DE 19758296 A1	01-07-1999
		EP 0927732 A2	07-07-1999
		JP 11255885 A	21-09-1999
		US 6037381 A	14-03-2000
EP 0376157 A	04-07-1990	US 4985551 A	15-01-1991
		AT 81519 T	15-10-1992
		DE 68903216 D1	19-11-1992
		DE 68903216 T2	25-02-1993
		EP 0376157 A2	04-07-1990
		ES 2035510 T3	16-04-1993