(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 2014 (06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/033321 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 75/23 (2006.01) *C08F 2/01* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/068187

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. September 2013 (03.09.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12182763.8 3. September 2012 (03.09.2012) EP

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

(72) Erfinder: **EL-TOUFAILI, Faissal-Ali**; An der Froschlache 19, 67063 Ludwigshafen (DE). **STAMMER, Achim**; Buttstädter Str. 6, 67251 Freinsheim (DE). **GRAMLICH, Simon**; Carl-Diem Weg 4, 69493 Hirschberg (DE). **ULZHÖFER, Angela**; Oberstr.15, 67065 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **FÉAUX DE LACROIX, Stefan**; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

WO 2014/033321 A1

(54) **Title**: PROCESS FOR PREPARING AROMATIC POLYETHERSULPHONES

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AROMATISCHEN POLYETHERSULFONEN

(57) **Abstract**: The process for preparing aromatic polyethersulphones by reaction of a dichlorodiphenyl sulphone component with a bisphenol component as monomers, in the presence of alkali metal carbonate, in the melt, in the absence of solvents or diluents, is characterized in that the reaction is carried out in a mixing kneader which is operated with a shear rate in the range from 5 to 500 s^{-1}.

(57) **Zusammenfassung**: Das Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyethersulfonen durch Umsetzung einer Dichlordiphenylsulfon-Komponente mit einer Bisphenol-Komponente als Monomeren in Gegenwart von Alkalicarbonat in der Schmelze in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Mischkneter durchgeführt wird, der mit einer Scherrate im Bereich von 5 bis 500 s^{-1} betrieben wird.

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyethersulfonen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyethersulfonen und die im Verfahren erhältlichen Polyethersulfone.

Aromatische Polyethersulfone werden üblicherweise durch Kondensation einer Dichlordiphenylsulfon-Komponente mit einer Bisphenol-Komponente als Monomeren in Gegenwart von Alkalicarbonaten hergestellt. Üblicherweise erfolgt die Polykondensation in einem Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolidon (NMP). Ein derartiges Verfahren hat den Nachteil, dass ein toxisches Lösungsmittel gehandhabt werden muss, das nach der Umsetzung vom Produkt abgetrennt, gegebenenfalls aufgereinigt und in die Umsetzung zurückgeführt werden muss.

Die DE-A-27 49 645 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyethern, bei dem im Wesentlichen äquivalente Mengen eines Bisphenols und einer Dihalogenbenzolverbindung in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln und in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat kondensiert werden. Als Vorrichtungen werden die für Polymere üblichen Kneter oder Extruder, die eine Vorrichtung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile aufweisen, genannt. In den Beispielen ist die verwendete Vorrichtung nicht näher charakterisiert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von aromatischen Polyethersulfonen durch Umsetzung einer Dichlordiphenylsulfon-Komponente mit einer Bisphenol-Komponente als Monomeren in Gegenwart von Alkalicarbonat in der Schmelze in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wobei hohe Molekulargewichte zugänglich sein sollen und sich die aromatischen Polyethersulfone möglichst wenig verfärben sollen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyethersulfonen durch Umsetzung einer Dichlordiphenylsulfon-Komponente mit einer Bisphenol-Komponente als Monomeren in Gegenwart von Alkalicarbonat in der Schmelze in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wobei die Umsetzung in einem Mischkneter durchgeführt wird, der mit einer Scherrate im Bereich von 5 bis 500 s^{-1} betrieben wird.

Der Füllgrad des Mischkneters liegt erfindungsgemäß bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,8, vorzugsweise 0,22 bis 0,7, insbesondere 0,3 bis 0,7, speziell 0,35 bis 0,64.

Der Begriff „Füllgrad“ gibt an, welcher Anteil des freien Volumens im Kneter, der mit Monomeren gefüllt werden kann und eine Durchmischung erlaubt, von den Ausgangsmonomeren ausgefüllt wird. Ein Füllgrad im Bereich von 0,2 bis 0,8 gibt damit an, dass 20 bis 80 % des zur Be-

füllung mit Monomeren und deren Durchmischung zur Verfügung stehenden freien Volumens im Verfahren zur Befüllung mit Monomeren und Alkalicarbonat genutzt werden.

Die Scherrate ist definiert als der Gradient der Geschwindigkeit in dem Knetgut im Spalt zwischen dem rotierenden Knetbarren und der Wandung, $s= 2\ n*\pi*d_{rot}/(d_i-d_{rot})$ mit der Drehzahl n[s^{-1}], dem Rotordurchmesser d_{rot} [m] und dem Innendurchmesser des Apparats d_i [m]. Sie beschreibt das Ausmaß der Scherung durch die Mischelemente im Kneter, typischerweise die Scherung zwischen Rotor und Außenwand, bzw. zwischen Barren und Stator.

Die Scherrate liegt im Bereich von 5 bis 500 s^{-1}, vorzugsweise 10 bis 250 s^{-1}, insbesondere 20 bis 100 s^{-1}.

Wird ein s-Wert von s/2 verwendet, so liegt die Scherrate im Bereich von 5 bis 500 s^{-1}, vorzugsweise 25 bis 100 s^{-1}, insbesondere 35 bis 70 s^{-1}.

Als Mischkneter können alle bekannten geeigneten Mischkneter eingesetzt werden, die ein Aufheizen bis über den Schmelzpunkt der Monomere erlauben und das Ausschleusen von gasförmigen Kondensationsprodukten ermöglichen.

Geeignete Mischkneter weisen in der Regel eine oder vorzugsweise mindestens zwei achsparallele rotierende Wellen auf, von denen die Hauptwelle Scheibenflächen aufweisen kann mit an ihrem Umfang angeordneten Knetbarren. Geeignete Mischkneter sind beispielsweise in DE-A-41 18 884 und DE-A-199 40 521 beschrieben.

Vorzugsweise weist der Mischkneter einen Rotor auf, der mit einer Drehzahl im Bereich von 5 bis 50 Umdrehungen pro Minute, besonders bevorzugt 7,5 bis 40 Umdrehungen pro Minute und insbesondere 10 bis 30 Umdrehungen pro Minute betrieben wird.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Mischkneter weist den Vorteil auf, dass die Verweilzeit wesentlich länger sein kann als im Extruder. Zudem ist die Entgasung wesentlich einfacher und weitgehender möglich, so dass die gasförmigen Polykondensationsprodukte in einfacher Weise ausgetragen werden können. Zudem lässt sich die erfindungsgemäße Scherrate einfacher im Mischkneter einstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Batchverfahren oder als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Verfahren kontinuierlich durchgeführt, wobei bevorzugt kontinuierlich betriebene zweiachsige Mischkneter eingesetzt werden, wie sie beispielsweise als LIST TCF oder BUSS SMS erhältlich sind.

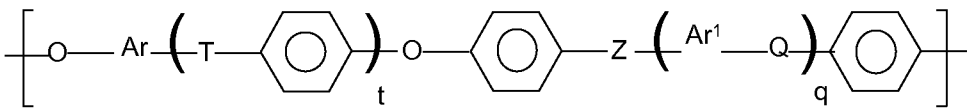
Die Kombination aus Mischkneter, Füllgrad und Scherrate erlaubt es erfindungsgemäß, hohe Molekulargewichte der aromatischen Polyethersulfone zu erreichen, ohne dass das Produkt durch Verfärbung leidet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können eine Vielzahl unterschiedlicher aromatischer Polyethersulfone hergestellt werden, in dem eine oder mehrere Dichlordiphenylsulfon-Komponenten mit einer oder mehreren Bisphenol-Komponenten als Monomeren umgesetzt werden.

Die aromatischen Gruppen der Polyethersulfone, auch als Arylengruppen bezeichnet, können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeuten.

Beispiele geeigneter Arylengruppen sind Phenylen, Bisphenylen, Terphenylen, 1,5–Naphthylen, 1,6–Naphthylen, 1,5–Anthrylen, 9,10–Anthrylen oder 2,6–Anthrylen. Darunter werden 1,4–Phenylen und 4,4'–Biphenylen bevorzugt. Vorzugsweise sind diese aromatischen Reste nicht substituiert. Sie können jedoch einen oder mehrere Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Alkyl–, Arylalkyl–, Aryl–, Nitro–, Cyano– oder Alkoxygruppen sowie Heteroaromaten wie Pyridin und Halogenatome. Zu den bevorzugten Substituenten zählen Alkylreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, i–Propyl, n–Hexyl, i–Hexyl, C_1– bis C_{10}–Alkoxyreste wie Methoxy, Ethoxy, n–Propoxy, n–Butoxy, Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen wie Phenyl oder Naphthyl sowie Fluor und Chlor. Des Weiteren sind Substituenten bevorzugt, die durch Reaktion der Polyarylenethersulfone mit einer reaktiven Verbindung, die neben einer C-C–Doppel– oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl–, Carbonsäure-, Carboxylat–, Säureanhydrid, Säureamid–, Säureimid–, Carbonsäureester–, Amino–, Hydroxyl–, Epoxi–, Oxazolin–, Urethan–, Harnstoff–, Lactam– oder Halogenbenzylgruppen enthält, erhalten werden. Die Arylengruppen der Polyarylenether können neben $–SO_2–$, z. B. über –O–, –S–, –SO–, –CO–, –N=N–, –COO–, einen Alkylenrest, der gewünschtenfalls substituiert sein kann, oder eine chemische Bindung miteinander verknüpft sein.

Erfindungsgemäß brauchbare Polyarylenethersulfone können aus wiederkehrenden Einheiten der Formel I aufgebaut sein



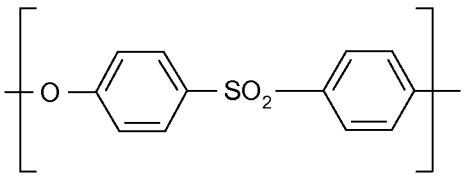
(I)

worin
t und q unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 stehen,

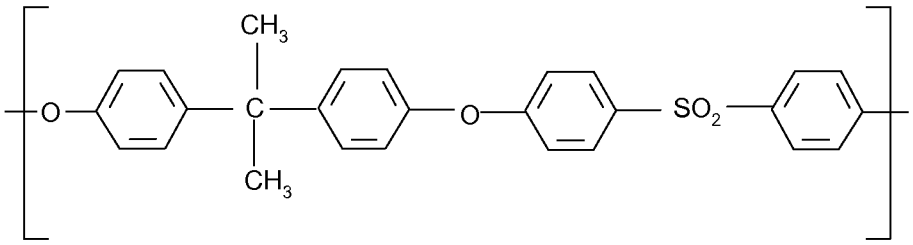
Q, T, und Z unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder eine Gruppe, ausgewählt unter -O-, -S-, $-SO_2-$, S=O, C=O, -N=N-, $-R^aC=CR^b-$ und $-CR^cR^d-$, bedeuten,
wobei
R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{12}-Alkylgruppe stehen und

R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{12}-Alkyl-, C_1-C_{12}-Alkoxy- oder C_6-C_{18}-Arylgruppe stehen,
wobei
R^c und R^d gegebenenfalls unabhängig voneinander mit Fluor- und/oder Chloratomen substituiert sind oder gegebenenfalls zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine C_3-C_{12}-Cycloalkylgruppe bilden, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren C_1-C_6-Alkylgruppen substituiert ist, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen T, Q und Z für $-SO_2-$ steht und, wenn t und q für 0 stehen, Z für $-SO_2-$ steht,
Ar und Ar^1 unabhängig voneinander für C_6-C_{18}-Arylengruppen stehen, wobei diese gegebenenfalls mit C_1-C_{12}-Alkyl-, C_6-C_{18}-Aryl-, C_1-C_{12}-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sind.

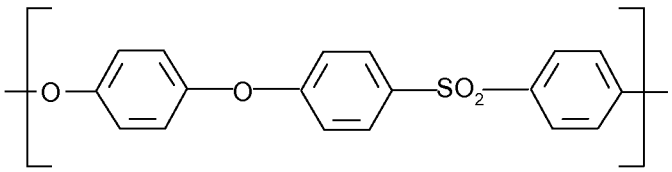
Vorzugsweise weisen die aromatischen Polyethersulfone mindestens eine der folgenden Struktureinheiten auf:



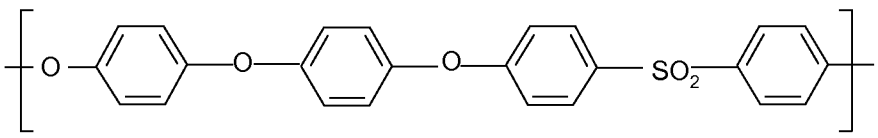
(I_1)



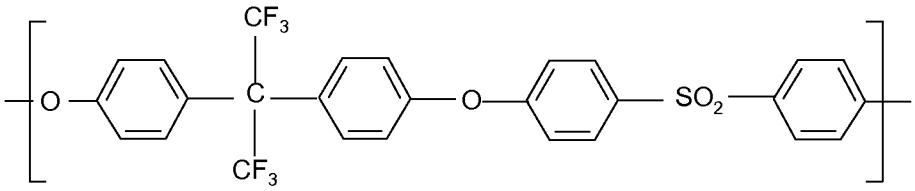
(I_2)



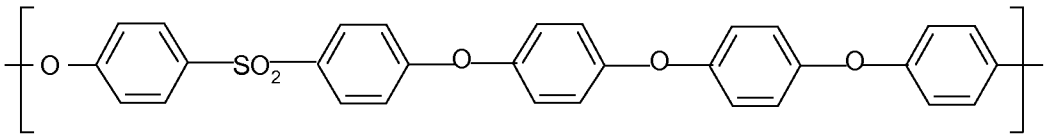
(I_3)



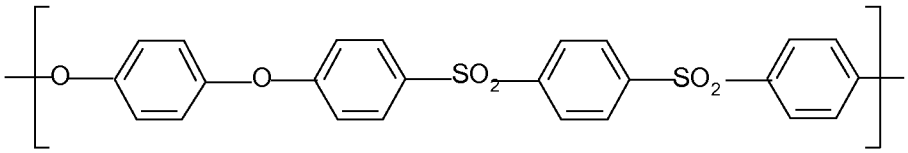
(I_4)



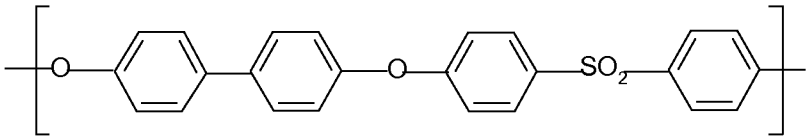
(I_5)



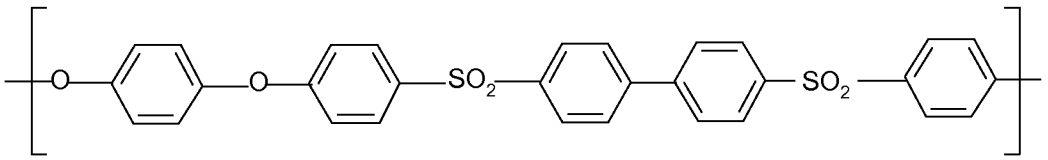
(I6)



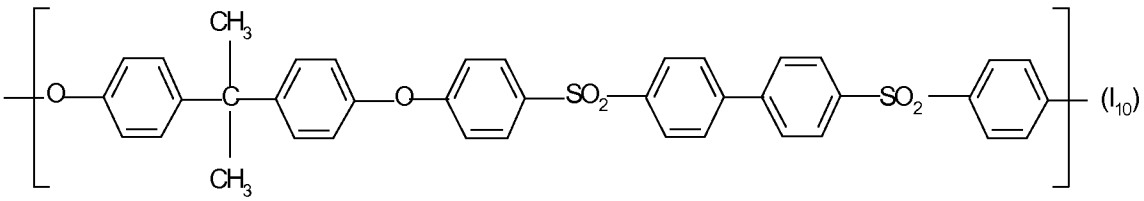
(I7)



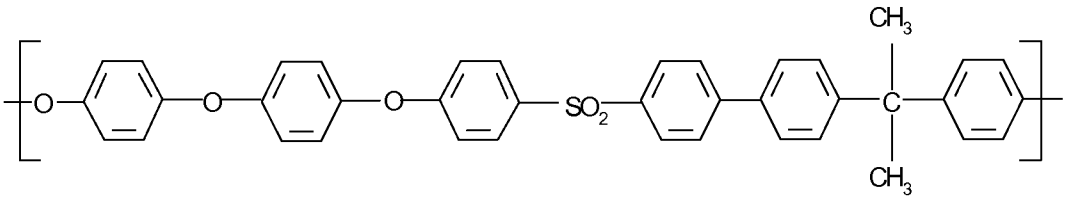
(I8)



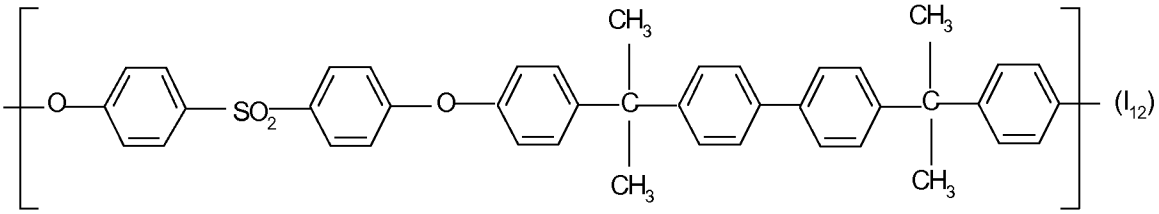
(I9)



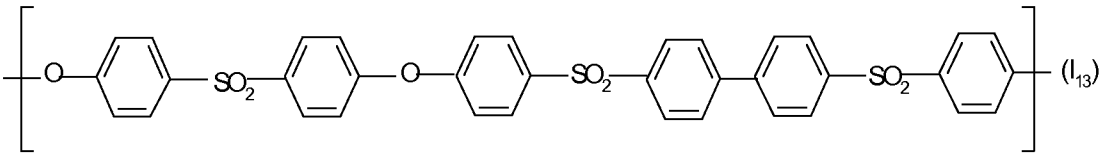
(I10)



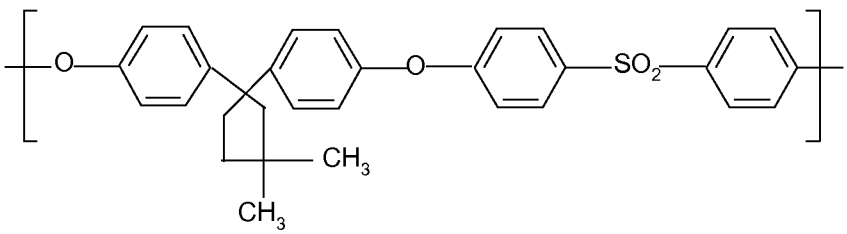
(I11)



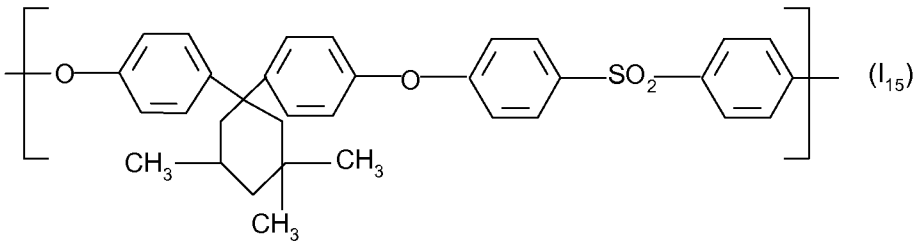
(I12)



(I13)



(I14)



(I15)

Die als Monomere eingesetzten Dichlordiphenylsulfon-Komponenten und Bisphenol-Komponenten leiten sich dabei von diesen Strukturen ab. Beispielsweise werden zur Herstellung von Polyethersulfonen Dichlordiphenylsulfon und Dihydroxydiphenylsulfon eingesetzt. Derartige Produkte sind beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrason® E von der BASF SE erhältlich.

Die Umsetzung von Dichlordiphenylsulfon und 4,4'-Biphenol führt zu Polyphenylensulfon, das von der BASF SE als Ultrason® P erhältlich ist.

Weitere geeignete Monomere sind beispielsweise in DE-A-27 49 645, WO 01/83618 und WO 2010/146052 beschrieben.

Bei der Umsetzung können äquimolare Mengen an Dichlordiphenylsulfon-Komponente und Bisphenol-Komponente eingesetzt werden, oder eine der Komponenten, typischerweise die flüchtigere, kann im Überschuss eingesetzt werden.

Rüstet man den Mischkneter mit einem Rückflusskondensator zur Kondensation verdampfender Monomere aus und führt die kondensierten Monomere in den Mischkneter zurück, so kann mit äquimolaren Mengen beider Monomerkomponenten gearbeitet werden, oder mit geringfügigen Abweichungen hiervon.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei beliebigen geeigneten Temperaturen durchgeführt werden, sofern die Monomere in der Schmelze vorliegen. Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 350 °C durchgeführt.

Im Mischkneter erfolgt die Umsetzung vorzugsweise drucklos, wobei bei der Polykondensation entstehende niedermolekulare Kondensationsprodukte gasförmig ausgetragen werden.

Bei der Umsetzung kann das Alkalicarbonat, das vorzugsweise Kaliumcarbonat ist, als separate Komponente in den Mischkneter eingetragen werden. Es kann jedoch auch mit mindestens einem der Monomere vorgemischt eingesetzt werden. Bei der Kondensation von Bisphenolen mit Dihalogenbenzolverbindungen können zunächst Bisphenol und Alkalicarbonat umgesetzt werden, wobei das Produkt sodann im Mischkneter mit der Dihalogenbenzolverbindung polykondensiert wird. Auch das Einmischen in die Dihalogenbenzolverbindung ist möglich.

In einem kontinuierlich betriebenen Mischkneter können unterschiedliche Zuführungssysteme für die Monomere und Alkalicarbonat eingesetzt werden. Es kann eine Flüssigdosierung ver-

wendet werden, wobei geschmolzene Monomere dosiert werden. Vorzugsweise wird, wie beschrieben, das Alkalicarbonat in mindestens einer der Monomerkomponenten vordispergiert, vorzugsweise im halogenhaltigen Monomer aufgrund seiner Reaktivität mit den Phenolgruppen und der Bildung von Salzen.

Die Zudosierung kann auch in fester Form erfolgen durch gravimetrische Dosierung oder durch eine seitliche Eintragsschnecke. Beim Eintrag durch die Haube des Mischkneters muss sichergestellt werden, dass es zu keiner Verstopfung durch Feststoffe kommt. Ein Minimaldurchmesser der Haube von 150 mm ist vorteilhaft, wie auch ein kurzer Schüttweg des festen Pulvers senkrecht zu den Knetbarren. Die Monomere können zudem granuliert werden, um ihr Fließverhalten anzupassen. Bei Verwendung einer Seiteneintragsschnecke müssen die Monomere und Alkalicarbonat in Pulverform in die Seiteneintragsschnecke eingebracht und durch sie in den Mischkneter eingetragen werden.

Der Füllgrad im Mischkneter kann gesteuert werden durch den Betrieb einer Austragsschnecke, die entsprechend dem Eintrag in den Mischkneter Produkt entnimmt.

Die Umsetzungszeit im Mischkneter kann in Abhängigkeit vom gewünschten Molekulargewicht des aromatischen Polyethersulfons frei gewählt werden. Bevorzugt beträgt die Umsetzungszeit im Mischkneter 1 bis 3,5 Stunden, besonders bevorzugt 1,5 bis 3 Stunden.

Wird ohne Rückflusskondensator gearbeitet, so sollte typischerweise die Einsatzmenge an Dichlordiphenylsulfon um etwa 4 bis 6 mol.-% erhöht werden, da diese Verbindung aufgrund ihres Dampfdrucks von etwa 100 mbar bei einer Temperatur von 300 °C leichter verdampft als die Dihydroxydiphenylsulfon-Komponente.

Die Erfindung betrifft auch nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältliche aromatische Polyethersulfone. Derartige aromatische Polyethersulfone weisen vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von oberhalb 10.000 auf, wobei das Zahlenmittel des Molekulargewichts vorzugsweise im Bereich von 10.000 bis 26.000 liegt. Die Polydispersität beträgt dabei vorzugsweise 2 bis 7,5, besonders bevorzugt 2,4 bis 3,2 für Biphenol-basierte Produkte und besonders bevorzugt 3 bis 7,5 für DHDPS-basierte Produkte.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Herstellung von Polyethersulfon (PESU) erfolgt durch Umsetzung von Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) mit Dihydroxydiphenylsulfon (DHDPS) in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base. Als Kondensationsnebenprodukte fallen Kaliumchlorid als teilchenförmiges Salz, Wasser und

Kohlendioxid an. Aufgrund des Schmelzpunktes von DHDPS von 247 °C wird die Umsetzung typischerweise bei einer Temperatur von etwa 300 °C durchgeführt.

In ähnlicher Weise erfolgt die Umsetzung von Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) mit 4,4'-Biphenol (BPhOH) zu Polyphenylensulfon (PPSU). Die Umsetzung erfolgt in einem Mischkneter LIST DTB, einem Einschachtmischkneter mit selbstreinigendem System aus Knetbarren und Gegenhaken. Im Laborversuch betrug das Leervolumen des Mischkneters etwa 770 ml.

Der Mischkneter wird mithilfe eines Thermostaten aufgeheizt, wobei nur ein Erwärmen der Außenwand möglich ist. Die drei Ausgangssubstanzen werden in den Reaktor als feste Pulver eingetragen. Nach Spülen mit Argon wird der Reaktor auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt, für die benötigte Reaktionszeit bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt. Während der Umsetzung bewegt sich der Motor des Mischkneters typischerweise mit einer Drehzahl von etwa 20 Umdrehungen pro Minute. Beim Abkühlen fällt die Temperatur im Reaktor unter die Glastemperatur des Polymers, und der Rotor muss abgestellt werden. Nach dem Abkühlen wurde das Polymer mechanisch entnommen. Der Reaktor wird bei Umgebungsdruck betrieben.

Während der Umsetzung werden die Kondensationsprodukte Wasser und Kohlendioxid abdestilliert und aus dem Reaktor mit einem überliegenden Argonstrom von 10 l/h ausgetragen. Sofern kein Rückflusskühler verwendet wird, wird das Monomer DCDPS teilweise mit ausgetragen aufgrund seines hohen Dampfdrucks. Um hohe Molekulargewichte zu erhalten, muss mit einem Überschuss von etwa 4 mol-% DCDPS gearbeitet werden, sofern kein Rückflusskühler eingesetzt wird.

In allen Versuchen wird das Molverhältnis von Kaliumcarbonat zu DHDPS auf 1,06 eingestellt.

Beispiel 1

Tabelle 1 zeigt die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse für die Herstellung von Polyethersulfon. Die Batchcycluszeit t_c ist neben Umsetzungstemperatur, Rotordrehzahl, Monomerenmengen und Molverhältnis angegeben.

Nach der Umsetzung wurde das Produkt mechanisch aus dem Mischkneter ausgetragen, auf eine Teilchengröße von etwa 2 mm vermahlen und zweimal mit Wasser für drei Stunden bei 80 °C ausgewaschen. Hierdurch konnten etwa 80 Gew.-% des als Nebenprodukt gebildeten Kaliumchlorids entfernt werden. Aufgrund des verbleibenden Gehalts an Kaliumchlorid ist die bestimmte Viskositätszahl VN geringer im Vergleich zu einem reinen Polymer. Die Molekulargewichte wurden durch GPC-Verfahren bestimmt.

Tabelle 1

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	V50	V51
DCDPS (A) [g]	129,29	129,29	129,29	129,29	129,29	126,69	127,41	128,12	129,29	129,29
DHDPS (B) [g]	108,32	108,32	108,32	108,32	108,32	109,32	108,87	108,42	108,32	108,32
Molverhältnis A/B	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,01	1,02	1,03	1,04	1,04
Rotation [rpm]	20	20	20	20	20	20	20	20	0	200
T_r [°C]	300	290	280	300	300	300	300	300	300	300
t_c [hr]	3	3	3	1,5	2,5	3	3	3	2,5	2,5
VN [ml/g]	83,9	79,6	36,6	55,1	60,8	80,8	60,5	48,2	10,1	16,1
Mn [g/mol]	26.400	25.400	18.000	17.800	22.300	20.450	17.900	15.900	5.673	8.390
Mw [g/mol]	95.600	100.000	44.100	48.600	87.200	78.760	46.600	42.500	13.560	19.736
Mw/Mn	3,6	3,9	2,5	2,7	3,9	3,9	2,6	2,7	2,4	2,3

Der Füllgrad des Mischkneters betrug in diesen Beispielen 0,22. Die Rotationsgeschwindigkeit von 20 Umdrehungen pro Minute entspricht einer Scherrate von 100 s^{-1}.

Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 geht hervor, dass mit zunehmender Temperatur die Viskositätszahl ansteigt, ebenso mit zunehmender Verweilzeit. Je stärker das Molverhältnis von der Stöchiometrie abweicht, umso geringer ist die Viskositätszahl.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Mischers wurde in den Vergleichsversuchen V50 und V51 variiert, wobei sowohl ein Stillstand des Rotors wie auch eine hohe Rotationsgeschwindigkeit zu einer Senkung des Molekulargewichts führten. Ohne hinreichende Rotation fehlt die Bildung neuer Grenzflächen zwischen Gasphase und Schmelze, so dass die Kondensationsprodukte Wasser und Kohlendioxid nicht hinreichend abgeführt werden können. Bei einer zu hohen Rotationsgeschwindigkeit war die Scherbelastung der Schmelze um den Faktor 10 angehoben. Die Farbe des Produktes war wesentlich dunkler im Vergleich zum Beispiel 5. Zudem trat eine Bildung von Gelteilchen auf.

Beispiel 2

In einem weiteren Versuch wurde der Füllgrad des Mischkneters verändert. Da das Molverhältnis von Kaliumcarbonat bezüglich DHDPS vermindert wurde, wurde auch eine etwas verringerte VN beobachtet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Versuch Nr.	9	10	11	V110	V111
DCDPS (A) [g]	127,41	254,81	212,35	467,16	24,63
DHDPS (B) [g]	108,87	217,73	181,44	399,18	21,05
K2CO3 (C) [g]	63,73	127,45	106,21	233,66	12,32
Molverhältnis A/B	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02
Molverhältnis C/B	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06
Füllgrad	0,22	0,44	0,38	0,95	0,05
Rührergeschwindigkeit [1/min]	20	20	20	20	20
Tr [°C]	300	300	300	300	300
tc [hr]	3	3	3	3	3
VN [ml/g]	104	77,5	111,5	5,1	10,2
Mn [g/mol]	19.000	25.220	22.890	2.455	4.837
Mw [g/mol]	104.000	92.200	166.900	4.925	9.980
Mw/Mn	5,5	3,7	7,3	2,0	2,0

Die Rührgeschwindigkeit von 20 Umdrehungen pro Minute entspricht wiederum einer Scherrate von 100 s^{-1}.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass für zu hohe und zu niedrige Füllgrade deutlich verringerte Molekulargewichte erhalten werden.

Beispiel 3

Analoge Versuche wurden für die Umsetzung von DCDPS mit 4,4'-Biphenol durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Versuch Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19
DCDPS (A) [g]	140,46	139,72	141,18	140,46	140,46	140,46	140,46	140,46
Biphenol (B) [g]	89,29	89,71	88,89	89,29	89,29	89,29	89,29	89,29
K2CO3 [g]	70,25	70,58	69,93	70,25	70,25	70,25	70,25	70,25
Molverhältnis A/B	1,02	1,01	1,03	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02
Tr [°C]	300	300	300	300	300	310	290	300/310
tc [hr]	3	3	3	2	4	3	3	0,5/2,5
VN [ml/g]	55,6	61,1	44,1	56,1	36,6	60,3	35,9	62,2
Mn [g/mol]	16.400	26.000	15.800	19.300	11.000	22.200	12.300	21.600
Mw [g/mol]	50.300	63.600	39.000	51.200	29.500	62.600	30.800	63.000
Mw/Mn	3,1	2,5	2,5	2,7	2,7	2,8	2,5	2,9

Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgten wie bei den Versuchen der Tabelle 1. Die Rührergeschwindigkeit betrug 20 Umdrehungen pro Minute, die Scherrate 100 s^{-1}, der Füllgrad 0,22.

Es wurde zusätzlich beobachtet, dass mit verlängerter Reaktionszeit die Viskositätszahl fiel. Eine zu lange Verweilzeit scheint zu einer Zersetzung zu führen. Daher beträgt die Umsetzungszeit im Mischkneter vorzugsweise maximal drei Stunden.

Beispiel 4

Um einen Vergleich zwischen dem Einsatz eines Mischkneters und eines Extruders zu ermöglichen, wurde ein Zweischneckenkneter (LIST TCP) mit einem freien Volumen von 3,2 l und einem Rückflusssystem für die Monomere eingesetzt. Kaliumcarbonat wurde im Überschuss von 6 mol.-% eingesetzt. Die Rührergeschwindigkeit betrug 20 Umdrehungen pro Minute, der Füllgrad betrug 0,22, die Scherrate 30 s^{-1}. Für den Vergleichsversuch wurde ein Laborextruder für die Polykondensation verwendet. Da der Extruder keine Reaktionszeiten von mehr als 30 Minuten erlaubt, wurde in diesem Versuch die Umsetzungszeit gleichmäßig auf 30 Minuten festgelegt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Versuchs Nr.	20	V20
DCDPS (A) [g]	127,41	127,41
DHDPS (B) [g]	108,87	108,87
Molverhältnis A/B	1,02	1,02
Tr [°C]	300	300
tc [hr]	0,5	0,5
VN [ml/g]	15,1	5,6
Mn [g/mol]	7.350	2.500
Mw [g/mol]	14.800	5.600
Mw/Mn	2,0	2,2

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, führt der Einsatz des Mischkneters zu einem wesentlich höheren Molekulargewicht. Das so erhaltene Produkt weist auch eine deutlich hellere Eigenfarbe auf, während das Produkt aus dem Extruder braun gefärbt war. Hierdurch wird deutlich, dass der erfindungsgemäße Einsatz eines Mischkneters vorteilhaft ist.

Beispiel 5

Die Monomere DCDPS, DHDPS und K_2CO_3 werden in der in Fig. 1 schematisch dargestellten Apparatur in den in Tabelle 5 angegebenen molaren Zusammensetzungen vorgemischt und in

dem Vorlagenbehälter (solid feed) der gravimetrischen Dosierschnecke (gravimetric feeder) vorgelegt. Mittels gravimetrischer Dosierung werden die Einsatzstoffe gemäß des eingestellten Durchsatzes kontinuierlich in die Stopfschnecke (feeder screw) gefördert und gelangen von dort in den Kneter (kneader). Die Stopfschnecke ist gekühlt, damit die Einsatzstoffe noch in fester Form vorliegen. Im Kneter werden die Einsatzstoffe DCDPS und DHDPS aufgeschmolzen und beginnen mit der Pottasche abzureagieren. Dabei bildet sich das Polymer sowie die Nebenprodukte H_2O, CO_2 sowie KCl. Die gasförmigen Komponenten H_2O und CO_2 werden entgast (off gases) und verlassen den Reaktionsraum über die Abgasleitung. Ein Teil des Monomers DCDPS sublimiert in die Gasphase und wird mit ausgetragen und wird von einem Rückflusskondensator (condenser) auskondensiert (condensate) und gelangt zurück in den Prozessraum.

Die Einsatzstoffe werden durch den rotierenden Mischkneter (kneader) gemischt und polymerisieren aus, während sie in axialer Richtung durch den Kneter transportiert werden. Am Auslass des Kneters befindet sich eine Austragsschnecke (discharge screw), die die vorliegende Polymerschmelze (Product), die noch KCl enthält, aus dem Mischkneter austrägt. Optional kann die hinter die Austragsschnecke eine Schmelzenpumpe geschaltet werden, mit der die ausgetragene Menge dosiert werden kann, und eine Strang- oder Unterwassergranulierung angeschlossen werden kann.

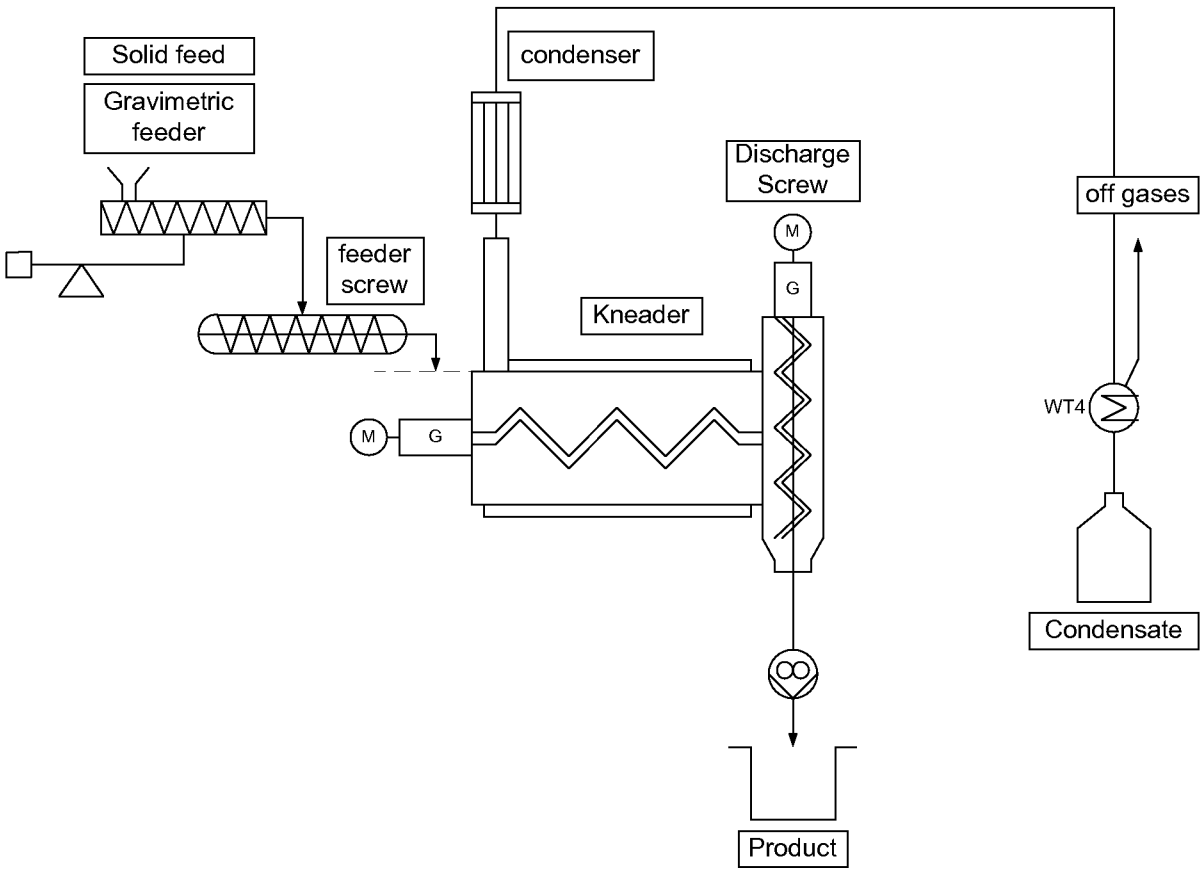
Die Drehzahlen (in min^{-1}) entsprechen den folgenden Scherraten (in s^{-1})

5	- 7,4
15	- 22,2
30	- 44,2
50	- 74

Tabelle 5

Molanteile			Analytik unbehandelt (VZ gemittelt)					VZ			
Temp. I [°C]	Durchsatz [g/h]	Drehzahl [min^{-1}]	ADS %	DCDPS [mol]	DHDPS [mol]	K2CO3 [mol]	Visk-Zahl [ml/g]	Abw. relativ	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mw/Mn	korrigiert [ml/g]
280	500	5	10	1,000	1,000	1,060	35,5	0,127	19600	49500	2,5	46,9
280	500	15	10	1,000	1,000	1,060	37,4	0,13	16710	45540	2,7	49,4
280	500	15	10	1,000	1,000	1,060	41,0	0,07				54,2
280	500	15	10	1,000	1,000	1,060	39,2	0,07				51,8
280	750	15	10	1,000	1,000	1,060	27,4	0,137				36,2
280	750	15	10	1,000	1,000	1,060	25,6	0,11				33,8
280	750	15	10	1,000	1,000	1,060	25,8	0,2				34,1
285	600	15	10	1,000	1,000	1,060	34,1	0,078				45,0
290	500	5	10	1,000	1,000	1,060	26,5	0,05				35,0
290	500	5	10	1,000	1,000	1,060	29,4	0,05				38,8
290	500	15	10	1,000	1,000	1,060	44,2	0,16				58,4
290	500	30	10	1,000	1,000	1,060	35,1	0,06	14500	32100	2,2	46,4
290	500	50	10	1,000	1,000	1,060	34,0	0,26				44,9
290	750	15	10	1,000	1,000	1,060	41,7	0,12				55,1
290	750	15	7,5	1,000	1,000	1,060	38,1	0,085	17400	41000	2,4	50,3
290	750	15	5	1,000	1,000	1,060	42,3	0,11	15200	35700	2,3	55,9
290	750	50	10	1,000	1,000	1,060	38,2	0,189				50,5
290	1000	15	10	1,000	1,000	1,060	28,4	0,22				37,5
300	500	15	10	1,000	1,000	1,060	28,8	0,099	10700	23000	2,1	38,0
300	500	30	10	1,000	1,000	1,060	34,7	0,284	13200	30000	2,3	45,8
300	1000	30	10	1,000	1,000	1,060	32,1	0,137	13300	30500	2,3	42,4
280	500	15	10	1,010	1,000	1,060	32,3	0,06				42,7
290	500	15	10	1,010	1,000	1,060	43,2	0,1				57,1
290	500	30	10	1,010	1,000	1,060	36,5	0,08				48,2
280	500	15	10	1,020	1,000	1,060	24,3	0,13				32,1

290	500	5	10	1,020	1,000	1,060	42,1	0,1			55,7
290	500	15	10	1,020	1,000	1,060	37,6	0,15			49,7
290	500	15	10	1,020	1,000	1,060	32,6	0,09			43,1
290	500	15	10	1,020	1,000	1,100	39,5	0,29			52,2
290	500	30	10	1,020	1,000	1,060	34,8	0,04			46,0
290	750	15	10	1,020	1,000	1,060	38,1	0,16			50,4
290	750	15	10	1,020	1,000	1,100	39,5	0,22	12200	27600	2,3	52,2
290	900	15	10	1,020	1,000	1,060	24,7	0,34				32,6
280	500	15	3	1,030	1,000	1,060	22,7	0,14	10800	28200	2,6	30,0
290	500	15	3	1,030	1,000	1,060	40,4	0,06	20200	43800	2,2	53,4
290	500	15	1,5	1,030	1,000	1,060	50,1	0,09	25000	56500	2,3	66,2


Solid feed
Gravimetric feeder
feeder screw
condenser
Discharge Screw
off gases
M
G
Kneader
WT4
M
G
Condensate
Product

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyethersulfonen durch Umsetzung einer Dichlordiphenylsulfon-Komponente mit einer Bisphenol-Komponente als Monomeren in Gegenwart von Alkalicarbonat in der Schmelze in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Mischkneter durchgeführt wird, der mit einer Scherrate im Bereich von 5 bis 500 s^{-1} betrieben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllgrad des Mischmeters im Bereich von 0,2 bis 0,8, vorzugsweise 0,22 bis 0,7, liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Scherrate des Mischkneters im Bereich von 10 bis 250 s^{-1} liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischkneter einen Rotor aufweist, der mit einer Drehzahl im Bereich von 5 bis 50 Umdrehungen pro Minute betrieben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalicarbonat wasserfrei ist.

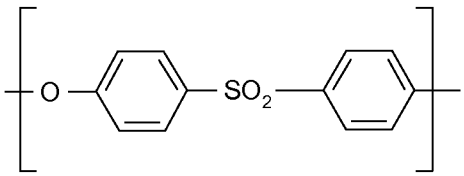
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischkneter mit einem Rückflusskondensator zur Kondensation verdampfender Monomere ausgerüstet ist und die kondensierten Monomere in den Mischkneter zurückgeführt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 350 °C durchgeführt wird.

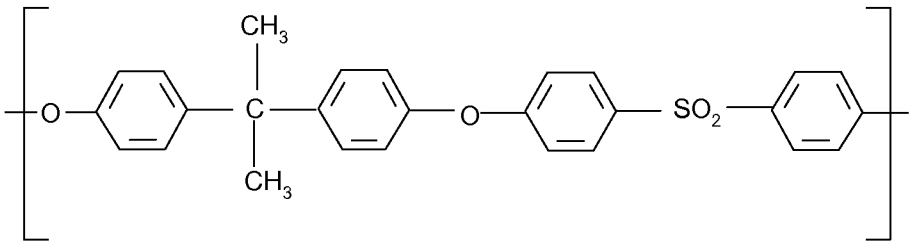
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es kontinuierlich durchgeführt wird.

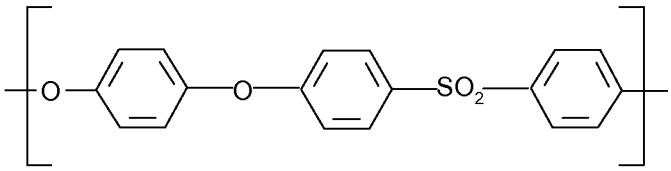
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalicarbonat mit mindestens einem der Monomere vorgemischt eingesetzt wird.

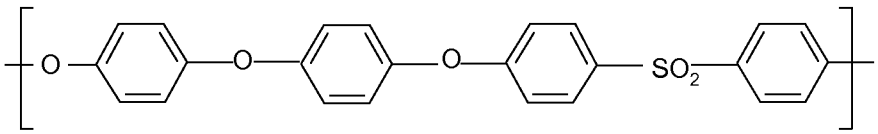
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen Polyethersulfone mindestens eine der folgenden Struktureinheiten aufweisen:

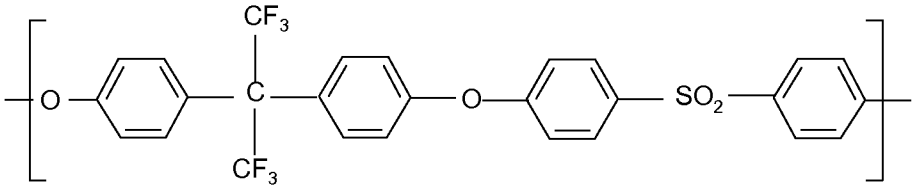


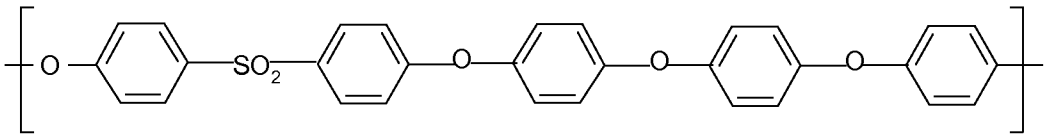
(I_1)

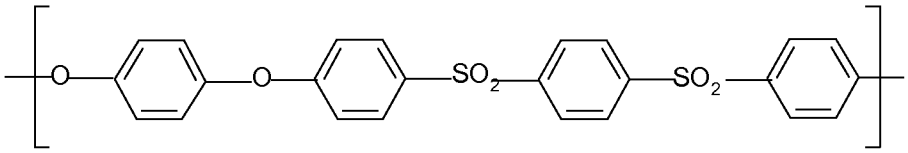

(I2)

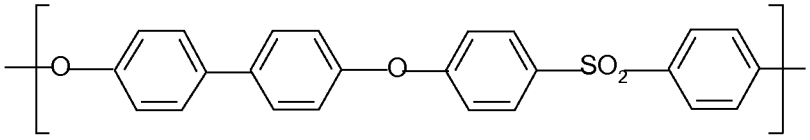

(I3)

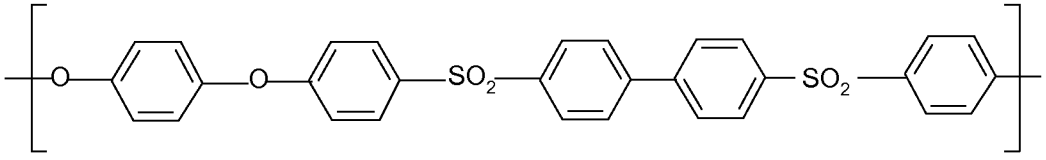

(I4)

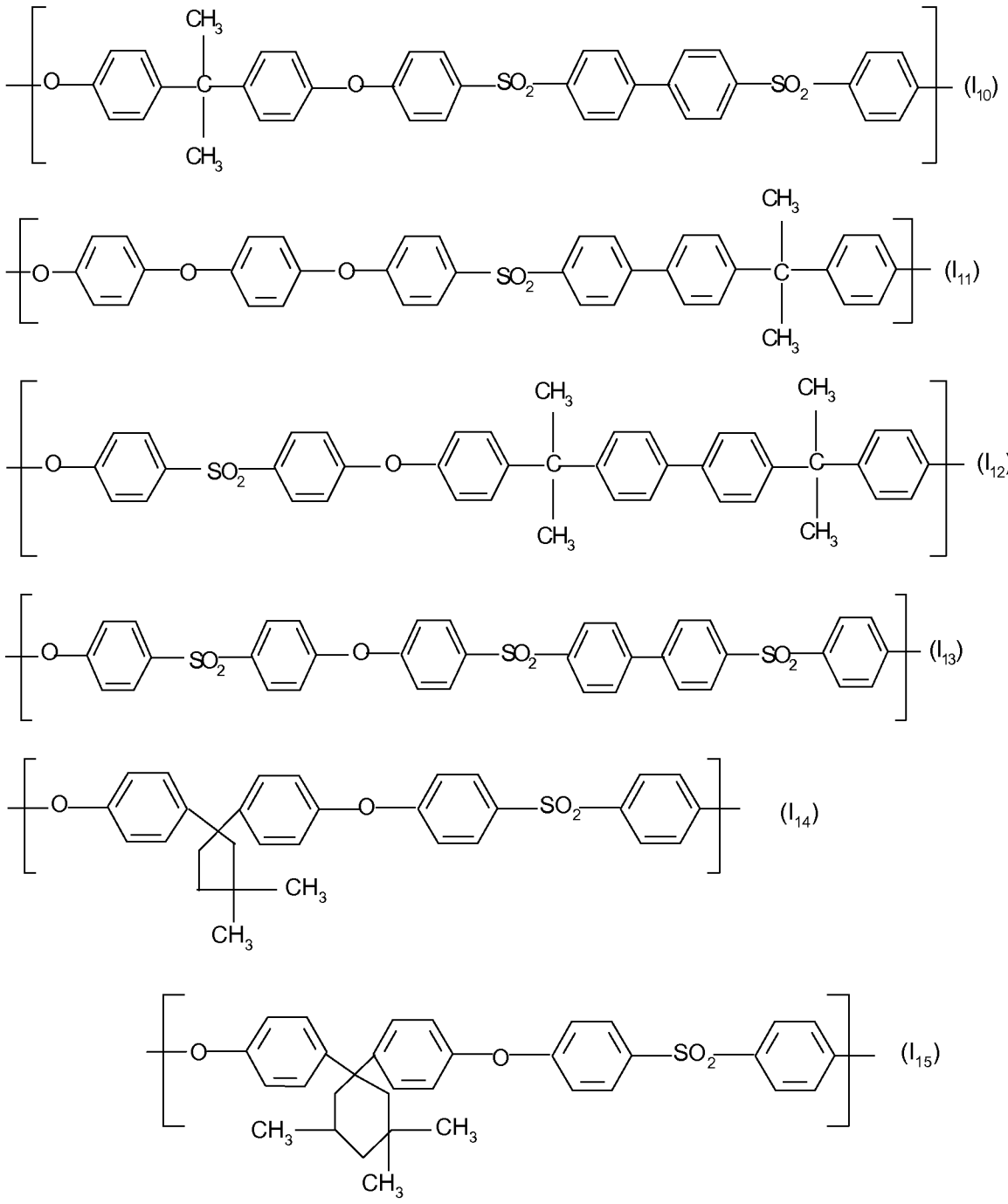

(I5)


(I6)


(I7)


(I8)


(I9)



11. Aromatisches Polyethersulfon, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/068187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G75/23 C08F2/01
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G 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 practicable, 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	DE 27 49 645 A1 (BASF AG) 10 May 1979 (1979-05-10) cited in the application page 11; example 2 page 10, line 5 - line 12	1-11
X	WO 00/18824 A1 (BP AMOCO CORP [US]) 6 April 2000 (2000-04-06) page 15; claim 4	11
X	JP 2004 263154 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 24 September 2004 (2004-09-24) page 2; claims 6,7 page 9; table 3	11
X	US 4 156 068 A (HARTMANN LUDWIG A [US]) 22 May 1979 (1979-05-22) column 8; claim 1	11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 February 2014	18/02/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Jung, Andreas

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/068187

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 102 44 628 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 10 April 2003 (2003-04-10) page 6; table 2 -----	11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/068187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2749645 A1	10-05-1979	DE 2749645 A1	10-05-1979
		EP 0001768 A1	16-05-1979
		US 4200727 A	29-04-1980
WO 0018824 A1	06-04-2000	AU 6160099 A	17-04-2000
		DE 19982051 T1	18-01-2001
		JP 4842434 B2	21-12-2011
		JP 2002525406 A	13-08-2002
		US 6228970 B1	08-05-2001
		WO 0018824 A1	06-04-2000
JP 2004263154 A	24-09-2004	NONE	
US 4156068 A	22-05-1979	NONE	
DE 10244628 A1	10-04-2003	DE 10244628 A1	10-04-2003
		US 2003114639 A1	19-06-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/068187

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G75/23 C08F2/01
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G 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	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 27 49 645 A1 (BASF AG) 10. Mai 1979 (1979-05-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 11; Beispiel 2 Seite 10, Zeile 5 - Zeile 12	1-11
X	WO 00/18824 A1 (BP AMOCO CORP [US]) 6. April 2000 (2000-04-06) Seite 15; Anspruch 4	11
X	JP 2004 263154 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 24. September 2004 (2004-09-24) Seite 2; Ansprüche 6,7 Seite 9; Tabelle 3	11
X	US 4 156 068 A (HARTMANN LUDWIG A [US]) 22. Mai 1979 (1979-05-22) Spalte 8; Anspruch 1	11

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 2014	18/02/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Jung, Andreas

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/068187

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 44 628 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 10. April 2003 (2003-04-10) Seite 6; Tabelle 2 -----	11

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/068187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2749645 A1	10-05-1979	DE 2749645 A1	10-05-1979
		EP 0001768 A1	16-05-1979
		US 4200727 A	29-04-1980
WO 0018824 A1	06-04-2000	AU 6160099 A	17-04-2000
		DE 19982051 T1	18-01-2001
		JP 4842434 B2	21-12-2011
		JP 2002525406 A	13-08-2002
		US 6228970 B1	08-05-2001
		WO 0018824 A1	06-04-2000
JP 2004263154 A	24-09-2004	KEINE	
US 4156068 A	22-05-1979	KEINE	
DE 10244628 A1	10-04-2003	DE 10244628 A1	10-04-2003
		US 2003114639 A1	19-06-2003