

(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
30. Juni 2016 (30.06.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/102491 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 8/30 (2006.01) *B01J 45/00* (2006.01)
B01J 41/12 (2006.01) *C08F 8/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/080833

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Dezember 2015 (21.12.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14199644.7 22. Dezember 2014 (22.12.2014) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: KLIPPER, Reinhold; Geilenkircher Str.29,
NRW, 50933 Köln (DE). VANHOORNE, Pierre;
Salzburgerstr. 7, NRW, 40789 Monheim (DE).
REZKALLAH, Areski; Friesenstr. 4, 51427 Bergisch
Gladbach (DE). KOOP, Bernd; Ebertplatz 10, 50668 Köln
(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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST,
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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AMINO METHYLATED BEAD POLYMERIZATES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMINOMETHYLIERTEN PERLPOLYMERISATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing amino methylated bead polymerizates using condensed formaldehydes and carboxylic acid anhydrides.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aminomethylierten Perlpolymerisaten unter Verwendung von kondensierten Formaldehyden und Carbonsäureanhydriden.



WO 2016/102491 A1

Verfahren zur Herstellung von aminomethylierten Perlpolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aminomethylierten Perlpolymerisaten unter Verwendung von kondensierten Formaldehyden und Carbonsäureanhydriden.

- 5 Ein Verfahren zur Herstellung von aminomethylierten Perlpolymerisaten ist aus der US-A 4232125 und der PCT/EP2014/067109 bekannt, bei dem Phthalimid und Paraformaldehyd und das Perlpolymerisat, ebenfalls in Gegenwart von 1,2-Dichlorethan als Quellungsmittels, zusammen mit Schwefelsäure als Friedel-Crafts Katalysator in einer Eintopfreaktion, bei der als Intermediat das Carboniumion des Methylphthalimids
10 gebildet wird, zum phthalimidomethylierten Perlpolymerisat umgesetzt wird. Das phthalimidomethylierte Perlpolymerisate wird dann alkalisch zum aminomethylierten Perlpolymerisat hydrolysiert.

- Aus der US 3989650 ist ein Verfahren zur Herstellung von aminomethylierten Perlpolymerisaten bekannt, bei dem N-Hydroxyalkylimide oder N-Hydroxyalkylamide mit
15 aliphatischen Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden zu deren Estern umgesetzt werden und dann das Perlpolymerisat in Gegenwart eines Quellungsmittels und eines Friedel-Crafts Katalysators amidomethyliert wird. N-Hydroxyalkylimide werden üblicherweise durch Umsetzung von z.B. Phthalimid mit Formaldehyd hergestellt und dann isoliert. Das amidomethylierte Perlpolymerisate wird dann alkalisch zum amino-
20 methylierten Perlpolymerisat hydrolysiert.

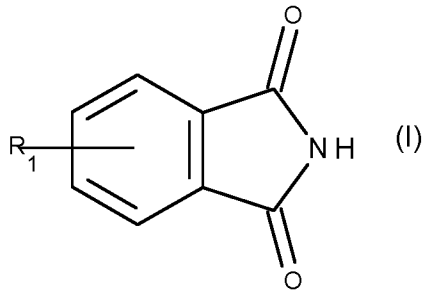
Nachteilig an den vorgenannten Verfahren ist, dass die Verfahren technisch und ökonomisch nicht effizient genug durchgeführt werden können.

- Es bestand daher ein Bedürfnis nach einem Verfahren zur Herstellung von aminomethylierten Perlpolymerisate mit dem die Nachteile des Standes der Technik über-
25 wunden werden können.

- Überraschend wurde gefunden, dass in Gegenwart von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden oder in Gegenwart von Gemischen dieser Carbonsäureanhydride und einer aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäure, aminomethylierte Perlpolymerisate in hohen Ausbeuten hergestellt werden
30 können. Dabei kann weitestgehend auf den Einsatz chlorierter, organischer Lösungsmittel verzichtet werden. Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von aminomethylierten Perlpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) Monomertröpfchen aus einem Gemisch enthaltend mindestens eine monovinylaromatische Verbindung, mindestens eine polyvinylaromatische Verbindung, mindestens einen Initiator zu einem Perlpolymerisat umgesetzt werden und
- b) das Perlpolymerisat aus Schritt a) mit Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze

5



wobei $R_1 = C_1$ - C_3 -Alkyl oder H bedeutet und Verbindungen der Formel (II)



10

wobei $n = 2$ bis 100 ist,

in Gegenwart von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden oder in Gegenwart von Gemischen von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydride und zumindest einer aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäure und

15

in Gegenwart von zumindest einem Friedel-Crafts Katalysator

zu einem phthalimidomethyliertem Perlpolymerisat umgesetzt wird und die Menge der eingesetzten Verbindungen der Formel (I) und der Verbindungen der Formel (II), des Perlpolymerisates, der aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden, Friedel-Crafts Katalysatoren und gegebenenfalls

20

Carbonsäuren zusammen in der Reaktionsmischung größer sind als 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionsmischung und

- c) das phthalimidomethylierte Perlpolymerisat zu einem aminomethylierten Perlpolymerisat hydrolysiert wird.

R_1 stellt bevorzugt H dar. Falls $R_1 = H$ ist, dann ist die Verbindung der Formel (I) Phthalimid. Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugt Phthalimid und dessen Salze oder Säureadditionsverbindungen. Als Säureadditionsverbindungen können z.B. die Addukte mit Salzsäure oder Schwefelsäure verstanden werden. Bevorzugt stellen die Salze der Verbindungen der Formel (I) quartäre Phthalimidaddukte aus Phthalimid und Schwefelsäure dar.

Bevorzugt ist $n = 2$ bis 30. Besonders bevorzugt ist $n = 8$ bis 30.

Die Verbindungen der Formel (II) können linear sein oder aber auch zyklische Kondensate des Formaldehyds, also z.B. auch Trioxan darstellen. Bevorzugt werden als Verbindungen der Formel (II) Paraformaldehyd oder Trioxan oder Gemische dieser Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (II) Paraformaldehyd.

Als Carbonsäureanhydride können in Verfahrensschritt b) z.B. und vorzugsweise aliphatische, gesättigte oder ungesättigte Mono-, Di- oder Tricarbonsäureanhydride, die bei Temperaturen zwischen 10 °C und 60 °C flüssig sind, wie z.B. Bernsteinsäureanhydrid, Oxalsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Hexansäureanhydrid oder Pentansäureanhydrid und deren Isomere, wie z.B. Valeriansäureanhydrid, Isovaleriansäureanhydrid, 2-Methylbuttersäureanhydrid oder Pivalinsäureanhydrid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden in Verfahrensschritt b) als Carbonsäureanhydride aliphatische und gesättigte Monocarbonsäureanhydride eingesetzt, die bei Temperaturen zwischen 10 °C und 60 °C flüssig sind. Ganz besonders bevorzugt werden Essigsäureanhydrid oder Pentansäureanhydrid und deren Isomere Valeriansäureanhydrid, Isovaleriansäureanhydrid, 2-Methylbuttersäureanhydrid oder Pivalinsäureanhydrid eingesetzt. Noch weiter bevorzugt wird Essigsäureanhydrid eingesetzt.

Als Carbonsäuren können in Verfahrensschritt b) z.B. und vorzugsweise flüssige, gesättigte oder ungesättigte Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren, die bei Temperaturen zwischen 10 °C und 60 °C flüssig sind, wie z.B. Bernsteinsäure, Oxalsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Diglykolsäure, Maleinsäure, Essigsäure, Buttersäure, Propansäure, Hexansäure oder Heptansäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Carbonsäureanhydride und die korrespondierende Carbonsäuren in Gemischen eingesetzt, d.h. z.B. Valeriansäureanhydrid mit Valeriansäure oder Essigsäureanhydrid mit Essigsäure.

Besonders bevorzugt werden als Carbonsäuren in Verfahrensschritt b) aliphatische und gesättigte Monocarbonsäuren eingesetzt, die bei Temperaturen zwischen 10 °C und 60 °C flüssig sind. Ganz besonders bevorzugt wird Essigsäureanhydrid mit Essigsäure als Gemisch eingesetzt. Falls Gemische aus Carbonsäureanhydrid und Carbonsäure eingesetzt werden, liegt das Mengenverhältnis Carbonsäureanhydrid zu Carbonsäure im Allgemeinen zwischen 100 : 1 bis 1 : 100. Bevorzugt liegt das Mengenverhältnis zwischen Carbonsäureanhydrid zu Carbonsäure zwischen 100 : 1 bis 1 : 1. Besonders bevorzugt liegt das Mengenverhältnis zwischen Carbonsäureanhydrid zu Carbonsäure zwischen 10 : 1 und 1 : 10. Noch weiter bevorzugt liegt das Mengenverhältnis zwischen Carbonsäureanhydrid zu Carbonsäure zwischen 10 : 1 und 3 : 1.

Als Friedel-Crafts Katalysator können in Verfahrensschritt b) vorzugsweise starke anorganische oder organische Protonensäuren oder Lewis-Säuren wie z.B. Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Eisen(III)chlorid oder weitere Eisen(III)salze oder Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden. Als Friedel-Crafts Katalysator werden beispielsweise und vorzugsweise aliphatische oder aromatische Methan-, Benzol-, und Toluolsulfonsäuren, Salzsäure, Schwefelsäure, Oleum, Salpetersäure oder Phosphorsäure oder Gemische dieser Säuren eingesetzt. Als organische Protonensäuren können z.B. aliphatische oder aromatische Methan-, Benzol-, und Toluolsulfonsäuren oder Fluorsulfonsäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Friedel-Crafts Katalysatoren Schwefelsäure, Oleum und Eisen(III)salze oder Gemische dieser Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als Friedel-Crafts Katalysator Schwefelsäure und Eisen(III)chlorid und Gemische dieser Verbindungen eingesetzt.

Bevorzugt werden die Eisen(III)salze zu der Schwefelsäure in einem Molverhältnis von 10:1 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1 : 15 bis 1 : 4, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird das Eisen(III)chlorid zu der Schwefelsäure in einem Molverhältnis von 1 : 9 bis 1 : 5 eingesetzt.

Der Rahmen der Erfindung umfasst alle oben stehenden und im Folgenden aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Restdefinitionen, Parameter und Erläuterungen untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen in beliebiger Kombination.

In Verfahrensschritt a) wird wenigstens eine monovinylaromatische Verbindung und wenigstens eine polyvinylaromatische Verbindung eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Mischungen zweier oder mehrerer monovinylaromatischer Verbindungen und Mischungen zweier oder mehrerer polyvinylaromatischer Verbindungen einzusetzen.

Als monovinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden in Verfahrensschritt a) bevorzugt Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, oder Chlormethylstyrol eingesetzt.

Insbesondere bevorzugt wird Styrol oder Mischungen aus Styrol mit den vorgenannten
5 Monomeren, bevorzugt mit Ethylstyrol, eingesetzt.

Bevorzugte polyvinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind für Verfahrensschritt a) Divinylbenzol, Divinylnaphtalin, Trivinylbenzol, Divinyltoluol, Trivinylnaphtalin, oder Divinylbenzol, insbesondere bevorzugt Divinylbenzol.

Die polyvinylaromatischen Verbindungen werden bevorzugt in Mengen von
10 1-20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2-12 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 4-10 Gew.-%, bezogen auf das Monomer oder dessen Mischung mit weiteren Monomeren eingesetzt. Die Art der polyvinylaromatischen Verbindungen (Vernetzer) wird im Hinblick auf die spätere Verwendung des Perlpolymerisats ausgewählt. Im Falle des Einsatzes von Divinylbenzol sind kommerzielle Divinylbenzolqualitäten, die neben den Isomeren des
15 Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthalten, ausreichend.

Der Begriff Perlpolymerisat stellt im Sinne der Erfindung ein kugelförmiges, vernetztes Polymerisat dar.

Die Begriffe mikroporös oder gelförmig bzw. makroporös sind in der Fachliteratur bereits eingehend beschrieben worden.

20 Die Ausbildung makroporöser Perlpolymerisate erfolgt vorzugsweise durch Zusatz von Inertmaterialien, bevorzugt wenigstens einem Porogen, zu der Monomermischung bei der Polymerisation, um im Perlpolymerisat eine makroporöse Struktur zu erzeugen. Insbesondere bevorzugte Porogene sind Hexan, Octan, Isooctan, Isododecan, Methylethylketon, Butanol oder Octanol und deren Isomeren. Es sind vor allem or-
25 ganische Substanzen geeignet, die sich im Monomeren lösen, das Perlpolymerisat aber schlecht lösen bzw. quellen (Fällmittel für Polymere) beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957).

In US 4382124 werden als Porogen die ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende Alkohole mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen zur
30 Herstellung monodisperser, makroporöser Perlpolymerisate auf Styrol/Divinylbenzol-Basis eingesetzt. Ferner wird eine Übersicht der Herstellmethoden makroporöser Perlpolymerisate gegeben.

Bevorzugt wird in Verfahrensschritt a) mindestens ein Porogen zugesetzt. Bevorzugt weisen die aminomethylierten Perlpolymerisate eine makroporöse Struktur auf.

Die gemäß Verfahrensschritt a) hergestellten Perlpolymerisate können in heterodisperser oder monodisperser Form hergestellt werden.

- 5 Die Herstellung heterodisperser Perlpolymerisate geschieht nach allgemeinen, dem Fachmann bekannten Verfahren, z.B. mit Hilfe der Suspensionspolymerisation.

Bevorzugt werden monodisperse Perlpolymerisate in Verfahrensschritt a) hergestellt.

- 10 Als monodispers werden in der vorliegenden Anmeldung solche Stoffe bezeichnet, bei dem mindestens 90 Volumen- oder Massen-% der Teilchen einen Durchmesser besitzen, der in dem Intervall mit der Breite von + 10 % des häufigsten Durchmessers um den häufigsten Durchmesser herum liegt.

- 15 Zum Beispiel bei einem Stoff mit häufigstem Durchmesser von 0,5 mm liegen mindestens 90-Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,45 mm und 0,55 mm, bei einem Stoff mit häufigstem Durchmesser von 0,7 mm liegen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,77 mm und 0,63 mm.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen in Verfahrensschritt a) mikroverkapselte Monomertröpfchen bei der Herstellung von monodispersen Perlpolymerisaten zum Einsatz.

- 20 Für die Mikroverkapselung der Monomertröpfchen kommen die für den Einsatz als Komplexkoazervate bekannten Materialien in Frage, insbesondere Polyester, natürliche und synthetische Polyamide, Polyurethane oder Polyharnstoffe.

- 25 Als natürliches Polyamid wird bevorzugt Gelatine eingesetzt. Diese kommt insbesondere als Koazervat und Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Komplexkoazervaten im Sinne der Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine mit synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von beispielsweise Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Besonders bevorzugt werden Acrylsäure und Acrylamid eingesetzt. Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie beispielsweise Formaldehyd oder Glutardialdehyd gehärtet werden. Die
30 Verkapselung von Monomertröpfchen mit Gelatine, gelatinehaltigen Koazervaten und gelatinehaltigen Komplexkoazervaten wird in der EP-A 0 046 535 eingehend

beschrieben. Die Methoden der Verkapselung mit synthetischen Polymeren sind bekannt. Bevorzugt ist die Phasengrenzflächenkondensation, bei der eine im Monomertröpfchen gelöste Reaktivkomponente (insbesondere ein Isocyanat oder ein Säurechlorid) mit einer zweiten, in der wässrigen Phase gelösten Reaktivkomponente (insbesondere einem Amin), zur Reaktion gebracht wird.

Die heterodispersen oder gegebenenfalls mikroverkapselten, monodispersen Monomertröpfchen enthalten wenigstens einen Initiator oder Mischungen von Initiatoren (Initiatorkombination) zur Auslösung der Polymerisation. Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Initiatoren sind Peroxyverbindungen, insbesondere bevorzugt Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis (p-chlorbenzoyl)peroxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyoctoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, sowie Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril).

Die Initiatoren werden bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren-Mischung, angewendet.

Das gegebenenfalls, monodisperse, mikroverkapselte Monomertröpfchen kann gegebenenfalls auch bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf das Monomer) vernetztes oder unernetztes Polymer enthalten. Bevorzugte Polymere leiten sich aus den vorgenannten Monomeren, besonders bevorzugt von Styrol, ab.

Bei der Herstellung von monodispersen Perlpolymerisaten in Verfahrensschritt a) kann die wässrige Phase in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform einen gelösten Polymerisationsinhibitor enthalten. Als Inhibitoren kommen in diesem Fall sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Bevorzugte anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen, insbesondere bevorzugt Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit und Kaliumnitrit, Salze der phosphorigen Säure wie Natriumhydrogenphosphit sowie schwefelhaltige Verbindungen wie Natriumdithionit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumrhodanid und Ammoniumrhodanid. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Pyrogallol und Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere bevorzugte organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen. Insbesondere bevorzugt sind Hydroxylaminderivate wie beispielsweise N,N-Diethylhydroxylamin, N-Isopropylhydroxylamin sowie sulfonierte oder carboxylierte N-Alkylhydroxylamin- oder N,N-Dialkylhydroxylaminderivate, Hydrazinderivate wie beispielsweise N,N-Hydrazino-

diessigsäure, Nitrosoverbindungen wie beispielsweise N-Nitrosophenylhydroxylamin, N-Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz oder N-Nitrosophenylhydroxylamin-Aluminiumsalz. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 - 1000 ppm (bezogen auf die wässrige Phase), vorzugsweise 10 - 500 ppm, besonders bevorzugt 10 - 250 ppm.

- 5 Die Polymerisation der gegebenenfalls mikroverkapselten monodispersen, Monomertröpfchen zum monodispersen Perlpolymerisat erfolgt, wie bereits oben erwähnt, gegebenenfalls bzw. bevorzugt in Anwesenheit eines oder mehrerer Schutzkolloide in der wässrigen Phase. Als Schutzkolloide eignen sich natürliche oder synthetische wasserlösliche Polymere, bevorzugt Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, 10 Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern. Bevorzugt sind ferner Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Hydroxyethylcellulose. Insbesondere bevorzugt ist Gelatine. Die Einsatzmenge der Schutzkolloide beträgt im allgemeinen 0,05 15 bis 1 Gew.-% bezogen auf die wässrige Phase, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Die Polymerisation zum monodispersen Perlpolymerisat kann in einer alternativen bevorzugten Ausführungsform in Anwesenheit eines Puffersystems durchgeführt werden. Bevorzugt werden Puffersysteme, die den pH-Wert der wässrigen Phase bei Beginn der Polymerisation auf einen Wert zwischen 14 und 6, vorzugsweise zwischen 12 und 8 20 einstellen. Unter diesen Bedingungen liegen Schutzkolloide mit Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise als Salze vor. Auf diese Weise wird die Wirkung der Schutzkolloide günstig beeinflusst. Besonders gut geeignete Puffersysteme enthalten Phosphat- oder Boratsalze. Die Begriffe Phosphat und Borat im Sinne der Erfindung umfassen auch die Kondensationsprodukte der ortho-Formen entsprechender Säuren und Salze. Die Konzentration des Phosphats bzw. Borat in der wässrigen Phase beträgt im Allgemeinen 25 0,5-500 mmol/l, insbesondere 2,5 – 100 mmol/l.

Die Rührgeschwindigkeit bei der Polymerisation zum monodispersen Perlpolymerisat ist weniger kritisch und hat im Gegensatz zur herkömmlichen Perlpolymerisation keinen Einfluss auf die Teilchengröße. Es werden niedrige Rührgeschwindigkeiten angewandt, 30 die ausreichen, die suspendierten Monomertröpfchen in Schwebelage zu halten und die Abführung der Polymerisationswärme zu unterstützen. Für diese Aufgabe können verschiedene Rührertypen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Gitterrührer mit axialer Wirkung.

Das Volumenverhältnis von verkapselten Monomertröpfchen zu wässriger Phase beträgt 1 : 0,75 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 6.

Die Polymerisationstemperatur zum monodispersen Perlpolymerisat richtet sich nach der Zerfallstemperatur des eingesetzten Initiators. Sie liegt im Allgemeinen zwischen 50 bis 180°C, vorzugsweise zwischen 55 und 130°C. Die Polymerisation dauert 0,5 bis etwa 20 Stunden. Es hat sich bewährt, ein Temperaturprogramm anzuwenden, bei dem die Polymerisation bei niedriger Temperatur, beispielsweise 60°C begonnen wird und die Reaktionstemperatur mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz gesteigert wird. Auf diese Weise lässt sich beispielsweise die Forderung nach sicherem Reaktionsverlauf und hohem Polymerisationsumsatz sehr gut erfüllen. Nach der Polymerisation wird das monodisperse Perlpolymerisat mit üblichen Methoden, beispielsweise durch Filtrieren oder Dekantieren, isoliert und gegebenenfalls gewaschen.

Die Herstellung der monodispersen Perlpolymerisate mit Hilfe des Jetting Prinzipes oder des Seed-Feed-Prinzip ist aus dem Stand der Technik bekannt und z.B. in US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US 4 419 245 oder WO 93/12167 beschrieben.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der monodispersen Perlpolymerisate mit Hilfe des Jetting Prinzipes oder des Seed-Feed-Prinzip.

Bevorzugt wird in Verfahrensschritt a) ein makroporöses, monodisperses Perlpolymerisat hergestellt.

Verfahrensschritt b) kann in unterschiedlicher Art und Weise durchgeführt werden. Das Perlpolymerisat könnte z.B. zunächst vorgelegt werden und dazu eine Mischung aus den Verbindungen der Formel (I) und den Verbindungen der Formel (II), den Carbonsäureanhydriden, gegebenenfalls vermischt mit den Carbonsäuren und den Friedel-Crafts-Katalysatoren gegeben werden. Genauso könnten aber auch zunächst die Carbonsäureanhydride, gegebenenfalls vermischt mit Carbonsäuren, vorgelegt werden und dann das Perlpolymerisat hinzugegeben werden und dann die Verbindungen der Formel (I) und danach die Friedel-Crafts-Katalysatoren hinzugefügt werden. Auch andere Zugabereihenfolgen sind denkbar. Bevorzugt werden zunächst die Carbonsäureanhydride vorgelegt, gegebenenfalls vermischt mit korrespondierenden Carbonsäuren, dann wird das Perlpolymerisat hinzugegeben. Danach werden vorzugsweise die Verbindungen der Formel (I) und die Verbindungen der (II) hinzudosiert. Danach wird vorzugsweise erwärmt und dann vorzugsweise die Friedels-Crafts-Katalysatoren hinzugefügt. Vorzugsweise wird die Temperatur der Mischung danach weiter erhöht. Die

Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Vorzugsweise wird das phthalimidomethylierte Perlpolymerisat abfiltriert. Vorzugsweise erfolgt die Durchführung in einem Eintopfverfahren. Eine separate Herstellung intermediär entstehender Reaktionsprodukte ist im erfindungsgemäßen Verfahren nicht
5 notwendig.

Die Menge an Friedel-Crafts Katalysator, die in Verfahrensschritt b) eingesetzt wird, beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 20 mol pro Mol Verbindungen der Formel (I), kann aber auch kleiner oder größer sein. Bevorzugt werden 0,5 mol bis 5 mol Friedel-Crafts Katalysator pro Mol Verbindungen der Formel (I) eingesetzt. Besonders bevorzugt 1 bis
10 5 mol Friedel-Crafts Katalysator pro Mol Verbindungen der Formel (I) eingesetzt.

Die Menge an Carbonsäureanhydride, die in Verfahrensschritt b) eingesetzt wird, beträgt im Allgemeinen 1 bis 10 mol pro Mol Verbindungen der Formel (I), kann aber auch kleiner oder größer sein. Bevorzugt werden 1 bis 7 mol Carbonsäureanhydride pro Mol Verbindungen der Formel (I) eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 1,0 bis 4 mol
15 Carbonsäureanhydride pro Mol Verbindungen der Formel (I) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden 1,5 bis 4 mol Carbonsäureanhydride pro Mol Verbindungen der Formel (I) eingesetzt. Die Menge an Carbonsäureanhydride, die in Verfahrensschritt b) eingesetzt wird, beträgt im Allgemeinen 10^{-5} mol bis 0,06 mol pro Gramm Perlpolymerisat kann aber auch kleiner oder größer sein. Bevorzugt werden von 0,001
20 bis 0,05 mol Carbonsäureanhydrid pro Gramm Perlpolymerisat eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (I) werden im Allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 1,0 mol pro Gramm Verbindungen der Formel (II) in Verfahrensschritt b) eingesetzt. Die Menge kann aber auch kleiner oder größer sein. Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 0,05 mol pro Gramm Verbindungen der
25 Formel (II) in Verfahrensschritt b) eingesetzt.

Bevorzugt ist der Gehalt von Quellungsmitteln in Verfahrensschritt b) kleiner als 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Edukte, besonders bevorzugt ist der Gehalt an Quellungsmitteln kleiner als 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge der Edukte. Verfahrensschritt b) wird ganz besonders bevorzugt ohne Zusatz von
30 Quellungsmittel durchgeführt. Als übliche Quellungsmittel gelten organische Lösungsmittel wie z.B. Dichlormethan, Dichlorethan, insbesondere 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Pentachlorpropan, Dimethylformamid, Sulfolane, Nitropropane oder Nitrobenzol.

Vorzugsweise liegt die Temperatur bei der Verfahrensschritt b) durchgeführt wird zwischen 50 °C und 125 °C.

5 Bevorzugt liegen die in Verfahrensschritt b) eingesetzten Verbindungen der Formel (I) und der Verbindungen der Formel (II), Perlpolymerisat, der aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden, Carbonsäuren und Friedels-Craft Katalysatoren zusammen in einer Menge größer als 90 Gew.-% in der Reaktionsmischung bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionsmischung vor.

10 Bevorzugt liegen die in Verfahrensschritt b) eingesetzten Verbindungen der Formel (I) und der Verbindungen der Formel (II), Perlpolymerisat, aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden, Carbonsäuren und Friedels-Craft Katalysatoren zusammen in einer Menge größer als 95 Gew.-% in der Reaktionsmischung bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionsmischung vor.

15 In Verfahrensschritt b) werden bevorzugt Carbonsäureanhydride eingesetzt. Demzufolge können in Verfahrensschritt b) auch Mischungen eingesetzt werden, die aus den Verbindungen der Formel (I), der Verbindungen der Formel (II), Perlpolymerisat, aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden und Friedels-Craft Katalysatoren bestehen und ohne zusätzliche Zugabe von Carbonsäuren eingesetzt werden. In diesem Fall gilt ebenfalls, dass die Gesamtmenge der eingesetzten Verbindungen der Formel (I), der Verbindungen der Formel (II), Perlpolymerisat, 20 aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden und Friedels-Craft Katalysatoren vorzugsweise größer 80 Gew. % besonders bevorzugt größer 90 Gew. % und ganz besonders bevorzugt größer 95 Gew.% in der Reaktionsmischung bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionsmischung vorliegt.

25 In Verfahrensschritt c) erfolgt im Allgemeinen die Umsetzung des phthalimidomethylierten, Perlpolymerisates zu dem aminomethylierten Perlpolymerisat mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen eines Alkalihydroxids, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Zudem wird Verfahrensschritt c) im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100°C und 250°C kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Vorzugsweise wird Verfahrensschritt c) bei Temperaturen 30 zwischen 120 °C und 190°C durchgeführt. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung des phthalimidomethylierten, Perlpolymerisates zu dem aminomethylierten Perlpolymerisat in Verfahrensschritt c) mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden oder Gemischen dieser Verbindungen, besonders bevorzugt mit Alkalihydroxiden, wie insbesondere Natriumhydroxid. Bevorzugt verläuft die Umsetzung in Verfahrensschritt c) in Gegenwart

einer wässrigen oder alkoholischen Lösung eines Alkalihydroxides. Die Konzentration der Natronlauge liegt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Das dabei entstehende aminomethylierte Perlpolymerisat wird bevorzugt mit vollentsalztem Wasser alkalifrei gewaschen, kann aber auch mit anderen wässrigen
5 Lösungen oder nicht entsalztem Wasser behandelt werden.

Das aminomethylierte Perlpolymerisat kann als Anionenaustauscher verwendet werden oder zu Chelatharzen weiter umgesetzt werden.

Die Umsetzung der im Verfahrensschritt c) erhaltenen aminomethylierten, Perlpolymerisate zu Chelatharzen erfolgt nach gängigen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

10 Z.B. kann die Herstellung von Iminodiessigsäuregruppen enthaltenen Chelatharze durch Umsetzung des aminomethylgruppenhaltigen Perlpolymerisat aus Verfahrensschritt c) in wässriger Suspension mit Chloressigsäure oder ihren Derivaten erfolgen. Ebenso ist es möglich die in Verfahrensschritt c) erhaltenen aminomethylierten Perlpolymerisate in
15 schwefelsaurer Suspension mit Formalin in Kombination mit P-H aciden (nach modifizierter Mannich Reaktion) Verbindungen zu Chelatharzen mit Phosphonsäuregruppen umzusetzen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können aminomethylierte Perlpolymerisate unter hohen Ausbeuten, bezogen auf die Menge an eingeführten Aminomethylgruppen, hergestellt werden.

20 Die erfindungsgemäße hergestellten aminomethylierten Perlpolymerisate können als schwach basische Anionenaustauscher eingesetzt werden oder zu Chelatharzen umgesetzt werden.

Zudem kann auf die Verwendung von toxischen, chlorierten, organischen Lösungsmitteln im erfindungsgemäßen Verfahren verzichtet werden.

25 **Bestimmung der Menge an basischen Aminomethylgruppen im aminomethylierten Perlpolymerisat**

100 ml des aminomethylierten Perlpolymerisates werden auf dem Stampfvolumeter eingerüttelt und anschließend mit voll entsalztem Wasser in eine Glassäule gespült. In 1 Stunde und 40 Minuten werden 1000 ml 2 Gew. % ige wässrige Natronlauge überfiltriert.

30 Anschließend wird voll entsalztes Wasser überfiltriert bis 100 ml Eluat mit Phenolphthalein versetzt einen Verbrauch von höchstens 0,05 ml haben.

50 ml des Harzes werden in einem Becherglas mit 50 ml voll entsalztes Wasser und 100 ml 1 N Salzsäure versetzt.

Die Suspension wird 30 Minuten gerührt und anschließend in eine Glassäule gefüllt. Die Flüssigkeit wird abgelassen. Es werden weiter 100 ml 1 N Salzsäure über das Harz in 20 Minuten 5
5 Minuten filtriert. Anschließend werden 200 ml Methanol überfiltriert. Alle Eluate werden gesammelt und vereinigt und mit 1 N Natronlauge gegen Methylporange titriert.

Die Menge an Aminomethylgruppen in 1 Liter aminomethyliertem Perlpolymerisat errechnet sich nach folgender Formel :

$(200 - V) \cdot 20 = \text{mol Aminomethylgruppen pro Liter aminomethyliertes Perlpolymerisat.}$

Beispiele

Beispiel 1

- 5 1.1 Herstellung des heterodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol und Ethylstyrol

In einem 10 l Glasreaktor werden 3000 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine, 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g entionisiertem Wasser hinzugefüllt und durchmischt. Die Mischung wird auf 25°C temperiert. Unter Rühren wird anschließend eine Mischung aus 3200 g von mikroverkapselten Monomertröpfchen mit enger Teilchengrößenverteilung aus 3,1 Gew.-% Divinylbenzol und 0,6 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80 % Divinylbenzol), 0,4 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 58,6 Gew.-% Styrol und 37,5 Gew.-% Isododekan (technisches Isomerengemisch mit hohem Anteil an Pentamethylheptan) gegeben, wobei die Mikro- kapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure besteht, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12 zugesetzt. Der Ansatz wird unter Rühren durch Temperaturerhöhung nach einem Temperaturprogramm bei 25°C beginnend und bei 95°C endend auspolymerisiert. Der Ansatz wird abgekühlt, über ein 32 µm-Sieb gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 1893 g eines Perlpolymerisates.

- 1.2 Herstellung eines phthalimidomethylierten Perlpolymerisates mit Schwefelsäure als Friedel-Crafts Katalysator

Bei Raumtemperatur werden 717,2 Gramm Essigsäureanhydrid vorgelegt. Dazu werden 225 Gramm Perlpolymerisat aus Beispiel 1.1 dosiert. Es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 516,3 Gramm Phthalimid und 119,2 Gramm Paraformaldehyd (Fa. INEOS Granuform 91 (n=8 bis 30)) dosiert. Es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man erwärmt auf 60 °C und dosiert dann in 2 Stunden 778,5 Gramm Schwefelsäure. Die Suspension wird dann auf 115°C erhitzt und weitere 10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es wird auf 80 °C abgekühlt und 1500 ml vollentsalztes Wasser dosiert. Es wird auf 95 °C erhitzt und weiter 2 Stunden gerührt. Der Ansatz wird abgekühlt auf ein Sieb gegeben. Das phthalimidomethylierte Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

Volumenausbeute : 1225 ml

Trockengewicht : 0,436 Gramm pro ml

Stickstoffgehalt : 5,05 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge des phthalimidomethylierten Perlpolymerisates

- 1.3 Herstellung eines aminomethylgruppen haltigen Perlpolymerisates durch
5 Hydrolyse des phthalamidomethylierten Perlpolymerisates aus Versuch 1.2

757 Gramm voll entsalztes Wasser und 502 Gramm 50 Gew.-% ige wässrige Natronlauge werden bei Raumtemperatur vorgelegt. Dazu werden 1205 ml phthalimidomethyliertes Perlpolymerisat aus 1.2 dosiert. Die Suspension wird im Autoklav unter Rühren in 2 Stunden auf 180°C erhitzt und weitere 8 Stunden bei dieser
10 Temperatur gerührt. Nach dem abkühlen wird die Suspension auf ein Sieb gegeben. Das aminomethylierte Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen .

Volumenausbeute : 940 ml

Trockengewicht : 0,27 Gramm pro ml

HCl - Zahl : 1,73 mol/ Liter Harz

- 15 Stickstoffgehalt : 8,01 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge des aminomethylierten Perlpolymerisates

1.4 Herstellung eines phthalimidomethylierten Perlpolymerisates mit Schwefelsäure und Eisen(III)chlorid als Friedel-Crafts Katalysator

Bei Raumtemperatur werden 478,1 Gramm Essigsäureanhydrid vorgelegt. Dazu werden
20 150 Gramm monodisperses Perlpolymerisat aus Bsp. 1.1 dosiert. Es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 344,2 Gramm Phthalimid und 79,5 Gramm Paraformaldehyd (Fa. INEOS Granuform 91 (n=8 bis 30)) dosiert. Es wird 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man erwärmt auf 60 °C und dosiert 121,5 Gramm Eisen(III)chlorid. Es wird 30 Minuten nachgerührt. Dann werden in 2 Stunden 519
25 Gramm Schwefelsäure dosiert. Die Suspension wird dann auf 115°C erhitzt und weitere 10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es wird auf 80 °C abgekühlt und 1500 ml voll entsalztes Wasser dosiert. Es wird auf 95 °C erhitzt und weitere 2 Stunden gerührt. Der Ansatz wird abgekühlt auf ein Sieb gegeben. Das phthalimidomethylierte Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen .

30 Volumenausbeute : 940 ml

Trockengewicht : 0,4453 Gramm pro ml

Stickstoffgehalt : 5,3 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge des phthalimidomethylierten Perlpolymerisates

1.5 Herstellung eines aminomethylgruppenhaltigen Perlpolymerisates durch Hydrolyse des phthalamidomethylierten Perlpolymerisates aus Versuch 1.4

- 5 545 Gramm voll entsalztes Wasser und 433 Gramm 50 Gew. % ige wässrige Natronlauge werden bei Raumtemperatur vorgelegt. Dazu werden 920 ml phthalimidomethyliertes Perlpolymerisat aus Bsp. 1.4. dosiert. Die Suspension wird im Autoklav unter Rühren in 2 Stunden auf 180°C erhitzt und weitere 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension auf ein Sieb gegeben.
- 10 Das aminomethylierten Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

Volumenausbeute : 710 ml

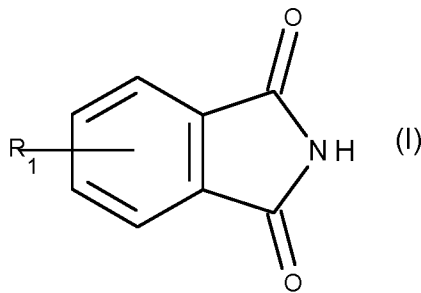
HCl - Zahl : 1,54 mol/ Liter Harz

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aminomethylierten Perlpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass

5 a) Monomertröpfchen aus einem Gemisch enthaltend mindestens eine monovinylaromatische Verbindung, mindestens eine polyvinylaromatische Verbindung, mindestens einen Initiator zu einem Perlpolymerisat umgesetzt werden und

b) das Perlpolymerisat aus Schritt a) mit Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze



10

wobei R₁ = C₁-C₃-Alkyl oder H bedeutet und Verbindungen der Formel (II)



wobei n = 2 bis 100 ist,

15

in Gegenwart von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden oder in Gegenwart von Gemischen von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydride und zumindest einer aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäure und

in Gegenwart von zumindest einem Friedel-Crafts Katalysator

20

zu einem phthalimidomethyliertem Perlpolymerisat umgesetzt wird und die Menge der eingesetzten Verbindungen der Formel (I) und der Formel (II), des Perlpolymerisates, der aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden, Friedel-Crafts Katalysatoren und gegebenenfalls

Carbonsäuren zusammen in der Reaktionsmischung größer sind als 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionsmischung und

c) das phthalimidomethylierte Perlpolymerisat zu einem aminomethylierten Perlpolymerisat hydrolisiert wird.

- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt a) als monovinylaromatische Verbindung Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol, t-Butylstyrol, Chlorstyrol, Bromstyrol, Chlormethylstyrol oder Vinylnaphthalin oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden.
- 10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt a) als polyvinylaromatische Verbindung Divinylbenzol, Divinyltoluol oder Trivinylbenzol oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als eine monovinylaromatische Verbindung Styrol und als polyvinylaromatische Verbindung Divinylbenzol und eingesetzt werden.
- 15 5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass $R_1 = H$ in der Verbindung der Formel (I) ist.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 8$ bis 30 in der Verbindung der Formel (II) ist.
- 20 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Friedel-Crafts Katalysatoren in Schritt b) ein Gemisch aus Eisen(III)chlorid und Schwefelsäure eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) als Carbonsäureanhydride und Carbonsäuren ein Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Essigsäure eingesetzt wird.
- 25 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Essigsäureanhydrid zu Essigsäure zwischen 3 : 1 bis 10 : 1 liegt.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Friedel-Crafts Katalysator in Schritt b) in einer Menge von 1 bis 5 mol pro Mol Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) in Verfahrensschritt b) in einer Menge von 0,001 bis 0,05 mol pro Gramm Perlpolymerisat eingesetzt werden.
- 5 12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäureanhydride in einer Menge von 1,5 bis 4 mol pro Mol Verbindungen der Formel (I) in Verfahrensschritt b) eingesetzt werden.
- 10 13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 0,05 mol pro Gramm Verbindungen der Formel (II) in Verfahrensschritt b) eingesetzt werden.
14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) ein Porogen eingesetzt wird.
- 15 15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt b) die eingesetzten Mengen der Verbindungen der Formel (I), der Verbindungen der Formel (II), des Perlpolymerisats, der aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden Friedel-Crafts Katalysatoren und gegebenenfalls Carbonsäuren zusammen in einer Menge größer als 95 Gew.-% in der Reaktionsmischung bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionsmischung eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/080833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08F8/30 B01J41/12 B01J45/00
 ADD. C08F8/12

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)
 C08F 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 practicable, 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.
Y	EP 1 078 688 A2 (BAYER AG [DE] LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 28 February 2001 (2001-02-28) paragraph [0071] - paragraph [0080]; example 4	1-15
Y	US 4 952 608 A (KLIPPER REINHOLD M [DE] ET AL) 28 August 1990 (1990-08-28) claim 1	1-15
A	US 3 989 650 A (LANGE MICHAEL ET AL) 2 November 1976 (1976-11-02) cited in the application examples	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 8 March 2016	Date of mailing of the international search report 15/03/2016
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/080833

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1078688	A2	28-02-2001	CA 2316667 A1	27-02-2001
			CN 1286143 A	07-03-2001
			EP 1078688 A2	28-02-2001
			JP 4767397 B2	07-09-2011
			JP 2001098019 A	10-04-2001
			MX PA00008359 A	06-08-2002
			US 7053129 B1	30-05-2006

US 4952608	A	28-08-1990	DE 3733033 A1	13-04-1989
			EP 0309861 A2	05-04-1989
			JP 2539011 B2	02-10-1996
			JP H01144412 A	06-06-1989
			US 4952608 A	28-08-1990

US 3989650	A	02-11-1976	AR 208907 A1	15-03-1977
			BE 828034 A1	17-10-1975
			BR 7502346 A	09-03-1976
			CA 1067648 A	04-12-1979
			CS 189707 B2	30-04-1979
			DD 120033 A5	20-05-1976
			DE 2418976 A1	23-10-1975
			ES 436747 A1	01-01-1977
			FR 2268042 A1	14-11-1975
			GB 1497828 A	12-01-1978
			HU 170783 B	28-09-1977
			IT 1035350 B	20-10-1979
			JP S5418715 B2	10-07-1979
			JP S50141592 A	14-11-1975
			NL 7504664 A	21-10-1975
			SU 686625 A3	15-09-1979
			TR 18466 A	16-02-1977
			US 3989650 A	02-11-1976
ZA 7502512 A	31-03-1976			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/080833

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F8/30 B01J41/12 B01J45/00 ADD. C08F8/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 078 688 A2 (BAYER AG [DE] LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 28. Februar 2001 (2001-02-28) Absatz [0071] - Absatz [0080]; Beispiel 4 -----	1-15
Y	US 4 952 608 A (KLIPPER REINHOLD M [DE] ET AL) 28. August 1990 (1990-08-28) Anspruch 1 -----	1-15
A	US 3 989 650 A (LANGE MICHAEL ET AL) 2. November 1976 (1976-11-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. März 2016		15/03/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Friebe, Lars

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/080833

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1078688	A2	28-02-2001	CA 2316667 A1 27-02-2001
			CN 1286143 A 07-03-2001
			EP 1078688 A2 28-02-2001
			JP 4767397 B2 07-09-2011
			JP 2001098019 A 10-04-2001
			MX PA00008359 A 06-08-2002
			US 7053129 B1 30-05-2006

US 4952608	A	28-08-1990	DE 3733033 A1 13-04-1989
			EP 0309861 A2 05-04-1989
			JP 2539011 B2 02-10-1996
			JP H01144412 A 06-06-1989
			US 4952608 A 28-08-1990

US 3989650	A	02-11-1976	AR 208907 A1 15-03-1977
			BE 828034 A1 17-10-1975
			BR 7502346 A 09-03-1976
			CA 1067648 A 04-12-1979
			CS 189707 B2 30-04-1979
			DD 120033 A5 20-05-1976
			DE 2418976 A1 23-10-1975
			ES 436747 A1 01-01-1977
			FR 2268042 A1 14-11-1975
			GB 1497828 A 12-01-1978
			HU 170783 B 28-09-1977
			IT 1035350 B 20-10-1979
			JP S5418715 B2 10-07-1979
			JP S50141592 A 14-11-1975
			NL 7504664 A 21-10-1975
			SU 686625 A3 15-09-1979
			TR 18466 A 16-02-1977
			US 3989650 A 02-11-1976
			ZA 7502512 A 31-03-1976
