

(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
23. Dezember 2010 (23.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/145828 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 73/18 (2006.01) **C08J 5/22** (2006.01)
B01D 71/62 (2006.01) **H01M 8/10** (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003671

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juni 2010 (17.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09 008 110.0 20. Juni 2009 (20.06.2009) EP
09 015 457.6 15. Dezember 2009 (15.12.2009) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BELACK, Jörg** [DE/
DE]; Ludwig-Strecker-Str. 162, 55129 Mainz (DE).
LEITNER, Klaus [AT/DE]; Danziger Platz 3, 67059
Ludwigshafen (DE). **SCUPIN, Hans-Joachim** [DE/DE];
Brüssler Ring 30, 67069 Ludwigshafen (DE). **UENSAL,**
Oemer [DE/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** et al.; John-F.-Kennedy-Strasse
4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
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,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, 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)

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recher-
chenberichts:

10. März 2011

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A HIGH-MOLECULAR POLYAZOLE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES HOCHMOLEKULAREN POLYAZOLS

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a polyazole that has an inherent viscosity of more than 2.9 dL/g, measured in at least 96 percent by weight of sulfuric acid at 25°C. Said method comprises the steps of i) mixing one or more aromatic tetra-amino compounds with one or more aromatic carboxylic acids or the esters thereof, which contain at least two acid groups per carboxylic acid monomer, or mixing one or more aromatic and/or heteroaromatic diamino carboxylic acids, in polyphosphoric acid in order to obtain a solution and/or dispersion, ii) heating the mixture from step i) in inert gas to temperatures ranging from 120 to 350°C in order to obtain the polyazole. The mixture heated in step ii) has a polyphosphoric acid concentration, calculated as P₂O₅ (acidimetrically), of more than 78.22 percent relative to the total amount of H₃PO₄, polyphosphoric acid, and water in the mixture. Furthermore, the amounts of the components are selected in such a way in step i) that in step ii), the weight ratio of the tetra-amino compounds and the aromatic carboxylic acids or the esters thereof, which contain at least two acid groups per carboxylic acid monomer, or the diamino carboxylic acids of the mixture is less than 11.0 percent by weight relative to the total weight of the mixture. The reaction mixture is heated to a temperature exceeding 220°C in step ii).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Polyazols mit einer inhärenten Viskosität, gemessen in mindestens 96 %iger Schwefelsäure bei 25°C, größer 2,9 dL/g, umfassend die Schritte i) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion ii) Erwärmen der Mischung aus Schritt i) unter Inertgas auf Temperaturen im Bereich von 120°C bis 350°C unter Ausbildung des Polyazols, wobei man - in Schritt ii) eine Mischung erwärmt, die eine Konzentration von Polyphosphorsäure, berechnet als P₂O₅ (acidimetrisch), bezogen auf die Gesamtmenge an H₃PO₄, Polyphosphorsäure und Wasser in der Mischung, größer 78,22 % aufweist, - die Mengen der Komponenten in Schritt i) derart wählt, dass der Gewichtsanteil der Tetra-Amino-Verbindungen und der aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Ester, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder der Diaminocarbonsäuren der Mischung in Schritt ii), bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, kleiner 11,0 Gew.-% ist, - die Reaktionsmischung in Schritt ii) auf größer 220°C erwärmt.



WO 2010/145828 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G73/18 B01D71/62 C08G73/22 C08J5/22 H01M8/10 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 B01D C08J H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/088219 A1 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; CALUNDANN GORDON [US]; SANSONE MICHAEL J) 7 November 2002 (2002-11-07) page 1 - page 25, line 9; claims 1-22; examples -----	1-12
X	WO 2008/031554 A1 (BASF FUEL CELL GMBH [DE]; UENSAL OEMER [DE]; WEBER MATHIAS [DE]; CHRIS) 20 March 2008 (2008-03-20) page 1, line 1 - page 36, line 18; claims 1-18; examples -----	1-12
X	WO 03/022412 A2 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; CALUNDANN GORDON [US]; SANSONE MICHAEL J) 20 March 2003 (2003-03-20) page 1, line 5 - page 17, line 22; claims 1-23; examples ----- -/-	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 December 2010		Date of mailing of the international search report 05/01/2011
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 Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003671

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/04445 A1 (HOECHST AG [DE]) 28 January 1999 (1999-01-28) page 1, line 7 - page 8, line 21; claims 1-19; examples -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/003671

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02088219	A1	07-11-2002	BR 0208795 A	09-03-2004
			CA 2443541 A1	07-11-2002
			CN 1606585 A	13-04-2005
			DE 10117686 A1	24-10-2002
			EP 1379573 A1	14-01-2004
			MX PA03009184 A	17-02-2004
			US 2004096734 A1	20-05-2004
			US 2008050514 A1	28-02-2008
WO 2008031554	A1	20-03-2008	CA 2661934 A1	20-03-2008
			CN 101516483 A	26-08-2009
			DE 102006042760 A1	27-03-2008
			EP 2069056 A1	17-06-2009
			JP 2010503182 T	28-01-2010
			KR 20090051187 A	21-05-2009
			US 2010181697 A1	22-07-2010
			WO 03022412	A2
CA 2459775 A1	20-03-2003			
CN 1555289 A	15-12-2004			
CN 101229490 A	30-07-2008			
DE 10144815 A1	27-03-2003			
EP 1427517 A2	16-06-2004			
ES 2236573 T3	16-07-2005			
JP 4210848 B2	21-01-2009			
JP 2005536571 T	02-12-2005			
KR 20090023508 A	04-03-2009			
US 2005053820 A1	10-03-2005			
US 2010167163 A1	01-07-2010			
WO 9904445	A1	28-01-1999	AT 251805 T	15-10-2003
			AU 7691498 A	10-02-1999
			BR 9811508 A	26-09-2000
			CA 2306481 A1	28-01-1999
			CN 1280710 A	17-01-2001
			DE 69818826 D1	13-11-2003
			DE 69818826 T2	12-08-2004
			DK 996990 T3	05-01-2004
			EP 0996990 A1	03-05-2000
			JP 2001510931 T	07-08-2001
			KR 20010021896 A	15-03-2001
			TW 432743 B	01-05-2001
			US 5945233 A	31-08-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003671

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G73/18 B01D71/62 C08G73/22 C08J5/22 H01M8/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G B01D C08J H01M

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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/088219 A1 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; CALUNDANN GORDON [US]; SANSONE MICHAEL J) 7. November 2002 (2002-11-07) Seite 1 - Seite 25, Zeile 9; Ansprüche 1-22; Beispiele	1-12
X	WO 2008/031554 A1 (BASF FUEL CELL GMBH [DE]; UENSAL OEMER [DE]; WEBER MATHIAS [DE]; CHRIS) 20. März 2008 (2008-03-20) Seite 1, Zeile 1 - Seite 36, Zeile 18; Ansprüche 1-18; Beispiele	1-12
X	WO 03/022412 A2 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; CALUNDANN GORDON [US]; SANSONE MICHAEL J) 20. März 2003 (2003-03-20) Seite 1, Zeile 5 - Seite 17, Zeile 22; Ansprüche 1-23; Beispiele	1-12
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Dezember 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/01/2011

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

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003671

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/04445 A1 (HOECHST AG [DE]) 28. Januar 1999 (1999-01-28) Seite 1, Zeile 7 - Seite 8, Zeile 21; Ansprüche 1-19; Beispiele -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003671

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02088219	A1	07-11-2002	BR	0208795 A	09-03-2004
			CA	2443541 A1	07-11-2002
			CN	1606585 A	13-04-2005
			DE	10117686 A1	24-10-2002
			EP	1379573 A1	14-01-2004
			MX	PA03009184 A	17-02-2004
			US	2004096734 A1	20-05-2004
			US	2008050514 A1	28-02-2008
WO 2008031554	A1	20-03-2008	CA	2661934 A1	20-03-2008
			CN	101516483 A	26-08-2009
			DE	102006042760 A1	27-03-2008
			EP	2069056 A1	17-06-2009
			JP	2010503182 T	28-01-2010
			KR	20090051187 A	21-05-2009
			US	2010181697 A1	22-07-2010
WO 03022412	A2	20-03-2003	AT	287760 T	15-02-2005
			CA	2459775 A1	20-03-2003
			CN	1555289 A	15-12-2004
			CN	101229490 A	30-07-2008
			DE	10144815 A1	27-03-2003
			EP	1427517 A2	16-06-2004
			ES	2236573 T3	16-07-2005
			JP	4210848 B2	21-01-2009
			JP	2005536571 T	02-12-2005
			KR	20090023508 A	04-03-2009
			US	2005053820 A1	10-03-2005
			US	2010167163 A1	01-07-2010
WO 9904445	A1	28-01-1999	AT	251805 T	15-10-2003
			AU	7691498 A	10-02-1999
			BR	9811508 A	26-09-2000
			CA	2306481 A1	28-01-1999
			CN	1280710 A	17-01-2001
			DE	69818826 D1	13-11-2003
			DE	69818826 T2	12-08-2004
			DK	996990 T3	05-01-2004
			EP	0996990 A1	03-05-2000
			JP	2001510931 T	07-08-2001
			KR	20010021896 A	15-03-2001
			TW	432743 B	01-05-2001
			US	5945233 A	31-08-1999