

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 65/10, 65/20, C07C 67/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/58982 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Dezember 1998 (30.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03519 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juni 1998 (10.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 26 507.3 23. Juni 1997 (23.06.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ELLER, Karsten [DE/DE]; Bayernstrasse 45, D-67061 Ludwigshafen (DE). SIGWART, Christoph [DE/DE]; Kurpfalzstrasse 9, D-69198 Schriesheim (DE). BECKER, Rainer [DE/DE]; Im Haseneck 22, D-67098 Bad Dürkheim (DE). PLITZKO, Klaus-Dieter [DE/DE]; Kalmitweg 24, D-67117 Limburg-erhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYTETRAHYDROFURAN (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYTETRAHYDROFURAN (57) Abstract The invention relates to a method for producing polytetrahydrofuran, polytetrahydrofuran copolymers, diesters or monoesters of these polymers by polymerization of tetrahydrofuran in the presence of at least one telogene and/or comonomer on a sulfate-containing heterogeneous supported catalyst. A sulfate-containing heterogeneous supported catalyst is used containing at least one metal sulfate, metal hydrogen sulfate, metal oxide sulfate or mixtures thereof. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem sulfathaltigen heterogenen Trägerkatalysator, wobei man einen sulfathaltigen heterogenen Trägerkatalysator verwendet, der mindestens ein Metallsulfat, Metallhydrogensulfat, Metalloxidsulfat oder deren Gemische enthält.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYTETRAHYDROFURAN

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines
10 Telogens und/oder Comonomers an einem mindestens ein Metallsulfat, Metallhydrogensulfat oder Metalloxidsulfat enthaltenden heterogenen Trägerkatalysators.

Polytetrahydrofuran ("PTHF"), auch Polyoxybutylenglykol genannt,
15 ist in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie ein vielseitiges Zwischenprodukt und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren, zu deren Herstellung es als Diolkomponente eingesetzt wird. Daneben ist es wie auch manche seiner Derivate in vielen Anwendungsfällen ein wert-
20 voller Hilfsstoff, so zum Beispiel als Dispergiermittel oder etwa beim Entfärben ("Deinken") von Altpapier.

PTHF wird technisch vorteilhafterweise hergestellt durch Polymerisation von Tetrahydrofuran an geeigneten Katalysatoren in
25 Gegenwart von Reagentien, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts auf den gewünschten Wert ermöglicht (Kettenabbruchreagentien oder "Telogene"). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter
30 Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an ein Ende oder beide Enden der Polymerkette eingeführt werden. So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHFs hergestellt werden.

35

Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHFs eingebaut, haben also nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern auch die eines Comonomers und können daher mit gleicher
40 Berechtigung als Telogen oder als Comonomer bezeichnet werden. Beispiele für solche Comonomere sind Wasser oder Telogene mit zwei Hydroxygruppen wie Dialkohole. Beispiele für solche Dialkohole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF. Weiterhin sind als Comonomere
45 1,2-Alkylenoxide, wie zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme von Wasser,

1,4-Butandiol und niedermolekularem THF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren. Auf diese Weise kann das PTHF chemisch modifiziert werden. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung des Telogens 2-Butin-1,4-diol, dessen Zugabe zum Vorhandensein eines Anteils an C=C-Dreifachbindungen in den Polymerketten des PTHF's führt. Derartig modifiziertes PTHF kann durch die Reaktivität dieser Dreifachbindungen an diesen Stellen chemisch weiter veredelt werden, zum Beispiel durch Hydrierung der Dreifach- zu Doppelbindungen, durch anschließende Anpolymerisation anderer Monomere ("Propfen") zur Einstellung der Eigenschaften des Polymers, Vernetzung zur Bildung von Polymeren mit vergleichsweise starrer Struktur, oder andere gängige Maßnahmen der Polymerchemie. Die komplette Hydrierung der vorhandenen Dreifachbindungen ist ebenfalls möglich und führt im allgemeinen zu PTHF mit einer besonders niedrigen Farbzahl.

DE-A 44 33 606 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von PTHF, PTHF-Diestern von C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren oder PTHF-Monoeestern von C₁- bis C₁₀-Monocarbonsäuren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart eines der Telogene Wasser, 1,4-Butandiol, PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, einer C₁- bis C₁₀-Monocarbonsäure oder eines Carbonsäureanhydrids aus C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren oder Gemischen dieser Telogene, wobei der Katalysator ein gewünschtenfalls sulfat-dotierter Trägerkatalysator ist, der eine katalytisch aktive Menge einer sauerstoffhaltigen Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische dieser Verbindungen auf einem oxidischen Trägermaterial enthält und der nach Aufbringung der Vorläuferverbindungen der sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindungen auf den Trägermaterial-Vorläufer bei Temperaturen von 500°C bis 1000°C kalziniert worden ist.

US-A 5 149 862 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von PTHF oder PTHF-Diacetaten durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an sulfatdotiertem Zirkoniumdioxid in Gegenwart eines Gemischs aus Essigsäure und Acetanhydrid. Der sulfatdotierte Zirkoniumdioxid-Katalysator wird durch die Imprägnierung von frisch gefälltem Zirkoniumhydroxid mit Schwefelsäure und anschließende Kalzinierung hergestellt. Nachteilig an den verwendeten Katalysatoren ist zum einen die zu ihrer Herstellung erforderliche aufwendige frische und schwer reproduzierbare Fällung von Zirkoniumhydroxid. Durch die nach der Imprägnierung mit Schwefelsäure erfolgende Kalzinierung wird das Zirkoniumhydroxid zum Katalysator umgewandelt, aber auch ein wesentlicher Teil des Sulfats verbrannt. Der einsatzfähige Katalysator weist nur geringe

Sulfatgehalte von bis zu 2 Gew.-% auf, und ein definierter Sulfatgehalt des Katalysators läßt sich nicht einstellen.

- US-A 5,371,276 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Poly-
5 alkylenether-Diacetaten aus cyclischen Ethern durch die Polymerisation an sulfatdotierten Oxiden in Gegenwart eines Gemisches aus Essigsäure und Acetanhydrid. Der sulfatdotierte oxidische Katalysator wird durch Imprägnierung der Oxide mit Schwefelsäure, Ammoniumsulfat oder Ammoniumsulfatlösungen und
10 anschließende Kalzinierung hergestellt. Durch die erst nach der Imprägnierung erfolgende Kalzinierung können, wie vorstehend bei der US-A 5 149 862 ausgeführt, keine Katalysatoren mit hohen und/oder definiertem Sulfatgehalt hergestellt werden.
- 15 Da die Wirtschaftlichkeit eines heterogen-katalysierten PTHF-Verfahrens entscheidend von der Produktivität des Katalysators abhängt, lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen sulfatdotierten oxidischen Katalysator mit definierten Sulfatgehalten zur Verfügung zu stellen, um höhere Polymer-Aus-
20 beuten zu erreichen.

- Dementsprechend wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation
25 von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem sulfathaltigen heterogenen Trägerkatalysator gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der sulfathaltige heterogene Trägerkatalysator mindestens ein Metallsulfat, Metallhydrogensulfat, Metalloxidsulfat oder deren Ge-
30 mische enthält.

- Als Trägermaterialien sind im allgemeinen oxidische Träger wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkoniumdioxid, Hafniumoxid, Yttriumoxid, Zinn(IV)oxid, Eisen(III)oxid oder
35 Gemische dieser Oxide geeignet, bevorzugt wird jedoch die Verwendung von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkoniumdioxid, wobei Siliciumdioxid besonders bevorzugt wird. Andere Trägermaterialien können ebenso eingesetzt werden, wenn sie eine genügend feste Bindung des Metallsulfats, Metallhydrogensulfats
40 und/oder Metalloxidsulfats unter den Reaktionsbedingungen gewährleisten.

- Die zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators verwendbaren Trägermaterialien weisen eine Oberfläche
45 von 20 bis 500 m²/g, bevorzugt von 50-200 m²/g, besonders bevorzugt von 75 bis 150 m²/g auf. Die Oberfläche des Trägers, durch die die maximal mögliche Menge an aufzutragendem Metall-

sulfat, Metallhydrogensulfat und/oder Metalloxidsulfat mitbeeinflusst wird, wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N_2 -Adsorption, insbesondere nach DIN 66 131.

- 5 Unter Metallsulfaten werden die reinen Sulfate der ein- bis vierwertigen Metalle, unter Metallhydrogensulfaten die Hydrogensulfate der ein- bis vierwertigen Metalle und unter Metalloxidsulfaten Verbindungen des Typs $M(IV)OSO_4$, wobei M für Metall steht, verstanden.

10

Als Metallsulfate, Metallhydrogensulfate und/oder Metalloxidsulfate kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator solche der Gruppen 1 (Li, Na, K, Rb, Cs), 3 (Sc, Y, La) einschließlich der Lanthaniden (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), 4 (Ti, Zr, Hf), 7 (Mn, Re), 8 (Fe, Ru, Os) 10 (Ni, Pd, Pt), 11 (Cu, Ag, Au), 12 (Zn) und 13 (Al) des Periodensystems enthalten.

- 20 Bevorzugt wird die Verwendung der Sulfate des Sc, Y, La, der Lanthaniden, des Al, Cu, Ni, Zn, Mn(II), des Natriumhydrogensulfats, Titanoxidsulfats, Zirkonoxidsulfats oder von deren Gemischen, und in besonderer Weise bevorzugt wird die Verwendung von Cer(IV)sulfat, Lanthan(III)sulfat, Yttrium(III)sulfat oder von deren Gemischen.

25

Ohne daß gewünscht wird, sich an ein Modell zu binden, scheint doch eine empirische Korrelation zwischen der Stabilität der Sulfate gegenüber SO_3 -Abspaltung und der Aktivität in der THF-Polymerisation zu bestehen. Dazu ist in Abb. 1 die Differenz zwischen der Standardbildungsenthalpie der Sulfate und der durch Abspaltung von SO_3 entstehenden Oxide (jeweils bezogen pro Metallatom) gegen den THF-Umsatz aufgetragen.

30

- Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator enthält 2 bis 35 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, eines Metallsulfats, Metallhydrogensulfats, Metalloxidsulfats oder von deren Gemischen, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 17 Gew.-%.

- 40 Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren erfolgt durch Auftragen der Lösungen der Metallsulfate, Metallhydrogensulfate, Metalloxidsulfate oder von deren Gemischen in der Menge Wasser, die der maximalen Wasseraufnahme des jeweiligen Trägers entspricht, auf den zuvor bei 80 bis 600°C 45 getrockneten Träger und anschließende Trocknung beziehungsweise Kalzinierung bei Temperaturen von 80 bis 300°C bei Normaldruck

oder reduziertem Druck, bevorzugt bei einem Druck von 0,0005 bis 1 bar.

Die maximale Wasseraufnahme des jeweiligen Trägermaterials wird durch Titration des getrockneten Trägers mit Wasser bis zur ersten auftretenden Feuchte bestimmt.

Das Auftragen kann durch Tränken des Trägers mit wäßrigen Lösungen der Metallsulfate, Metallhydrogensulfate und/oder Metalloxidsulfate, durch Aufsprühen dieser Lösungen oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Über die Konzentration des Metallsulfats, Metallhydrogensulfats und/oder Metalloxidsulfats in dieser wäßrigen Lösung läßt sich ein definierter Gehalt an Metallsulfat, Metallhydrogensulfat und/oder Metalloxidsulfat des Katalysators einstellen.

Das Auftragen kann im Fall schwer wasserlöslicher Metallsulfate, Metallhydrogensulfate und/oder Metalloxidsulfate, worunter in dieser Anmeldung verstanden wird, daß die zur Einstellung eines bestimmten Gehaltes (in Gew.-%) erforderliche Menge des verwendeten Metallsulfates, Metallhydrogensulfates und/oder Metalloxidsulfates in der Menge Wasser, die der maximalen Wasseraufnahme der jeweiligen Trägers entspricht, nicht löslich ist, wiederholt werden bis die gewünschte Menge des Metallsulfates, Metallhydrogensulfates und/oder Metalloxidsulfates aufgetragen ist, wobei vor jedem erneuten Auftragen der Katalysator unter den vorstehend genannten Bedingungen getrocknet wird.

Den wäßrigen Lösungen der schwer wasserlöslichen Metallsulfate, Metallhydrogensulfate und/oder Metalloxidsulfate können zusätzliche Lösungsmittel, wie zum Beispiel Alkohole und/oder flüchtige oder zersetzbare Löslichkeitsverbessernde Verbindungen zugesetzt werden, welche die katalysierte Polymerisation von THF nicht nachteilig beeinflussen und/oder unter den Trocknungsbedingungen des Katalysators rückstandsfrei zersetzt werden. Als Löslichkeitsverbessernde Verbindungen sind beispielsweise Ammoniak, Sulfate wie Ammoniumsulfat oder Ammoniumhydrogensulfat, Oxalsäure, Zitronensäure, Schwefelsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure geeignet.

Um schwer wasserlösliche Metallsulfate, Metallhydrogensulfate und/oder Metalloxidsulfate auf den Träger aufzutragen, ist es jedoch auch möglich, in einem ersten Schritt eine wäßrige Lösung eines gut wasserlöslichen Salzes des gewünschten Metallkations oder des Metalloxid-Kations, beispielsweise eines Acetates, Nitrates, Citrates, Oxalates oder Chlorids, auf den Träger aufzubringen, den Träger sodann zu trocknen und in einem zweiten

Schritt eine stöchiometrische Menge oder einen Überschuß einer sulfat- und/oder hydrogensulfathaltigen wäßrigen Lösung, beispielsweise Schwefelsäure, lösliche Sulfate wie Ammoniumsulfat oder Ammoniumhydrogensulfat, auf den Träger aufzutragen, um das
5 gewünschte Metallsulfat, Metallhydrogensulfat, Metalloxidsulfat oder deren Gemische auf dem Träger auszufällen.

Die so behandelten Träger werden sodann unter den vorstehend angegebenen Trocknungsbedingungen getrocknet. Es ist auch mög-
10 lich, die Reihenfolge dieser Auftragungsschritte umzukehren und zunächst die sulfat- und/oder hydrogensulfathaltige wäßrige Lösung aufzutragen, nach der Zwischentrocknung die wäßrige Lösung eines gut wasserlöslichen Salzes des gewünschten Metallkations oder Metalloxidkations auf den Träger aufzubringen und ab-
15 schließend zu trocknen.

Die erfindungsgemäß anwendbaren Katalysatoren können für die Polymerisation von THF in Form von Pulvern, beispielsweise bei der Durchführung des Verfahrens in Suspensionsfahrweise, oder
20 zweckmäßigerweise als Formkörper, z.B. in Form von Zylindern, Kugeln, Ringen oder Splitt, insbesondere bei einer Festbettanordnung des Katalysators, welche bei Verwendung z.B. von Schlaufenreaktoren oder beim kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens bevorzugt ist, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt
25 werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren in Form von Formkörpern wird das Auftragen der Metallsulfate, Metallhydrogensulfate, Metalloxidsulfate oder von deren Gemischen nach den vor-
30 stehend beschriebenen Verfahren bevorzugt am bereits verformten Träger vorgenommen. Es ist aber auch möglich zunächst die Metallsulfate, Metallhydrogensulfate, Metalloxidsulfate oder deren Gemische enthaltende Lösung auf das Pulver aufzutragen und dieses dann zu verformen.

35 Als Telogen, d.h. als Substanz, die den Kettenabbruch der Polymerisationsreaktion bewirkt, eignen sich bei der Herstellung von PTHF-Diestern Carbonsäureanhydride, die von C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren abgeleitet sind, beispielsweise Acetanhydrid,
40 Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid. Die bei Verwendung dieser Telogenen entstehenden PTHF-Diester lassen sich mit verschiedenen Verfahren in PTHF überführen (z.B. nach US 4 460 796).

Als Telogen zur Herstellung der PTHF-Monoester von Monocarbonsäuren dienen im allgemeinen C₁- bis C₂₀-Monocarbonsäuren, vorzugsweise C₁- bis C₈-Monocarbonsäuren, und besonders bevorzugt

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

Als Telogen zur Herstellung von Copolymeren des THFs eignet sich
5 1,4-Butindiol. Das resultierende Copolymer läßt sich anschließend durch Hydrierung der Dreifachbindungen in PTHF umwandeln, zeigt aber auch als solches interessante Eigenschaften.

Andere Copolymere von THF lassen sich durch die Verwendung von
10 1,2-Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran oder Diolen wie Ethylenglykol oder 1,6-Hexandiol erhalten.

Bei Verwendung der Telogene Wasser und/oder 1,4-Butandiol erhält
15 man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF in einem Schritt. Gewünschtenfalls kann auch niedermolekulares, offenkettiges PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton als Telogen in die Polymerisationsreaktion zurückgeführt werden, wo es in höhermolekulares PTHF umgewandelt wird. Da 1,4-Butandiol und nieder-
20 molekulares PTHF zwei Hydroxygruppen haben, werden sie nicht nur als Telogen an den Kettenenden der PTHF-Kette, sondern auch in die PTHF-Kette als Monomer eingebaut.

Das Telogen wird zweckmäßigerweise gelöst im THF der Polymeri-
25 sation zugeführt. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder PTHF-Diesters steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder des betreffenden
30 PTHF-Derivates. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10000 gezielt hergestellt werden. Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten
35 von 500 bis 10000 Dalton, besonders bevorzugt von 650 bis 5000 Dalton hergestellt.

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 25°C bis zur Siedetemperatur des THFs,
40 durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylen-
45 oxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden.

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z.B. Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

5

Besonders vorteilhaft ist die Ausführung der Polymerisation unter einer Wasserstoffatmosphäre. Diese Ausführungsform bewirkt eine besonders niedrige Farbzahl der entstehenden Polymerisate. Der Wasserstoffpartialdruck kann dabei zwischen 0,1 und 50 bar

- 10 gewählt werden. Durch Dotierung des Calcium-Montmorilloniten mit Übergangsmetallen der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems, beispielsweise mit Ruthenium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Palladium und/oder Platin, kann bei einer Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff die Farbzahl noch
- 15 weiter verbessert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt wird.

20

Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise werden die Reaktanden THF, das betreffende Telogen und der Katalysator im allgemeinen in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor bei den angegebenen Temperaturen solange umgesetzt, bis der gewünschte Umsatz des

- 25 THFs erreicht ist. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 Stunden betragen. Die Katalysatoren werden zur Polymerisation im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 bis 60 Gew.-%,
- 30 bezogen auf das Gewicht des eingesetzten THFs, zugesetzt.

- Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag im Falle der diskontinuierlichen Betriebsweise vom darin befindlichen Katalysator zweckmäßigerweise durch Filtration, Dekantieren oder Zen-
- 35 trifugieren abgetrennt. Der vom Katalysator befreite Polymerisationsaustrag wird im allgemeinen destillativ aufgearbeitet, wobei zweckmäßigerweise nicht umgesetztes THF abdestilliert wird und dann gewünschtenfalls niedermolekulare PTHF-Oligomere vom Polymerisat durch Destillation bei vermindertem Druck abgetrennt
- 40 werden.

Beispiele

Katalysatorherstellung

45

Katalysator A: 10 % CuSO₄/SiO₂

9

20 g SiO_2 -Stränge wurden über Nacht bei 120°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 3,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 30 g Wasser gleichmäßig versetzt, so daß alle Stränge komplett benetzt waren und die Lösung 60 min einwirken
5 gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet.

Katalysator B: 10 % $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

10

20 g Al_2O_3 -Stränge wurden über Nacht bei 120°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 3,8 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 30 g Wasser gleichmäßig versetzt, so daß alle Stränge komplett benetzt waren und die Lösung 60 min einwirken
15 gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet.

Katalysator C: 10 % $\text{TiOSO}_4/\text{SiO}_2$

20

20 g SiO_2 -Stränge wurden über Nacht bei 120°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 2,2 g TiOSO_4 in 30 g Wasser gleichmäßig versetzt, so daß alle Stränge komplett benetzt waren und die Lösung 60 min einwirken gelassen. Nach Ab-
25 zug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet.

Katalysator D: 10 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$

30 20 g SiO_2 -Stränge wurden über Nacht bei 120°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 3,9 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 30 g Wasser gleichmäßig versetzt, so daß alle Stränge komplett benetzt waren und die Lösung 60 min einwirken gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet.
35

Katalysator E: 10 % $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{SiO}_2$

40 50 g SiO_2 -Stränge wurden über Nacht bei 120°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 6,8 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 50 g Wasser gleichmäßig versetzt, so daß alle Stränge komplett benetzt waren und die Lösung 60 min einwirken gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die
45 Stränge 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet. Gemäß Röntgenfluoreszenzanalyse enthielt der Katalysator E 4 Gew.-% Cer (theoretischer Cergehalt: 4 Gew.-%). Durch Verbrennung des Katalysa-

10

tors E und anschließende IR-Detektion wurde ein Gehalt von 2 Gew.-% Schwefel (theoretischer Schwefelgehalt: 2 Gew.-%) festgestellt. Die BET-Oberfläche betrug $123 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

5 Katalysator F: 10 % $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{SiO}_2$

Katalysator F wurde analog zu Katalysator E mit dem dreifachen Ansatz hergestellt. Der Katalysator F enthielt 4 Gew.-% Cer (Röntgenfluoreszenzanalyse) und 2 Gew.-% Schwefel (Verbrennung mit anschließender IR-Detektion). Die BET-Oberfläche betrug $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Katalysator G: 10 % $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{SiO}_2$

15 15 g SiO_2 -Stränge wurden über Nacht bei 120°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 1,9 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 11,5 g Wasser gleichmäßig versetzt, so daß alle Stränge komplett benetzt waren und die Lösung 60 min einwirken gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet. Der Katalysator G enthielt 4 Gew.-% Cer (Röntgenfluoreszenzanalyse) und 2 Gew.-% Schwefel (Verbrennung mit anschließender IR-Detektion).

25 Katalysator H: 12 % $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$

50 g SiO_2 -Stränge wurden über Nacht bei 150°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 9,9 g LaCl_3 in 35,1 g Wasser gleichmäßig versetzt, so daß alle Stränge komplett benetzt waren und die Lösung 60 min einwirken gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge erneut über Nacht bei 150°C getrocknet. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden sie mit einer Mischung aus 6,1 g Schwefelsäure (97 %) in 38,9 g Wasser versetzt, erneut am Rotationsverdampfer und über Nacht bei 150°C getrocknet und dann 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet. Der Katalysator H erhielt 5,8 Gew.-% Lanthan (Röntgenfluoreszenzanalyse) und 3 Gew.-% Schwefel (Verbrennung mit anschließender IR-Detektion). Die BET-Oberfläche betrug $123 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

40

Katalysator I: 4 % $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$

40 g SiO_2 -Stränge wurden über Nacht bei 120°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 1,1 g $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 105 ml H_2SO_4 (20 %) überschichtet und diese 60 min einwirken gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge über Nacht bei 120°C

11

getrocknet und die Imprägnierung mit weiteren 1,1 g $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 105 ml H_2SO_4 (20 %) wiederholt. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge mit dest. Wasser solange gewaschen bis die Eluate sulfatfrei waren und dann
 5 erneut erst bei 120°C und dann 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet. Die BET-Oberfläche betrug $104 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Katalysator J: 4 % $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$

10 40 g SiO_2 -Stränge wurden über Nacht bei 120°C getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 2,1 g $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 105 ml H_2SO_4 (20 %) überschichtet und diese 60 min einwirken gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Stränge 2 h bei 120°C und dann 16 h
 15 bei 200°C und 1 mbar Druck getrocknet.

Katalysator K: 10 % $\text{TiOSO}_4/\text{ZrO}_2$

20 g ZrO_2 -Tabletten (3 x 3 mm) wurden über Nacht bei 120°C ge-
 20 trocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Lösung aus 2,2 g TiOSO_4 in 30 g Wasser gleichmäßig versetzt, so daß alle Tabletten komplett benetzt waren und die Lösung 60 min einwirken gelassen. Nach Abzug des überschüssigen Wassers am Rotationsverdampfer wurden die Tabletten 16 h bei 200°C und 1 mbar Druck ge-
 25 trocknet.

Katalysator V1

Entsprechend Beispiel 1 der US-B 5 371 276 wurde aus einer
 30 wäßrigen Zirkoniumoxynitrat-Lösung mit einer 10 %igen Ammoniaklösung Zirkoniumhydroxid gefällt, das nach seiner Abtrennung durch Filtration getrocknet wurde.

1,5 kg des getrockneten Niederschlags wurde mit 532 g 1M H_2SO_4
 35 1 Stunde imprägniert, erneut getrocknet und nach der Trocknung in 3 x 3 mm Tabletten gepresst, die sodann bei 550°C kalziniert wurden.

THF-Polymerisation

40

Die Molekulargewichtsverteilung, im folgenden als Dispersität D bezeichnet, wurde aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) und Zahlenmittel des Molekulargewichtes (M_n) nach der Gleichung

45

$$D = M_w / M_n$$

errechnet.

Die mittleren Molmassen (M_n) der gemäß den Beispielen hergestellten Polymeren wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, wobei ein standardisiertes Polystyrol zur Eichung verwendet wurde. Aus den erhaltenen Chromatogrammen wurde das Zahlenmittel M_n nach der Gleichung

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i/M_i)$$

10

berechnet, in der c_i für die Konzentration der einzelnen Polymer-spezies i im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspezies i bedeutet.

15 Das Gewichtsmittel M_w wurde aus den erhaltenen Chromatogrammen mit Hilfe der Formel

$$M_w = \sum c_i M_i / \sum c_i$$

20 bestimmt.

Diskontinuierliche THF-Polymerisation

Die diskontinuierliche Polymerisationsversuche wurden in 100 ml Glaskolben mit Rückflußkühler unter einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. 5 g Katalysatorformkörper, die vor ihrer Verwendung zur Entfernung von adsorbiertem Wasser 18 Stunden lang bei 180°C/0,3 mbar getrocknet worden waren, wurden in 10 g THF (Wassergehalt 30 ppm) mit 1 % Essigsäureanhydrid (ESA) 5 Stunden lang auf 60°C erhitzt. Anschließend wurde dem Reaktionsgemisch wasserhaltiges THF (5 Gew.-% H_2O) zugegeben und der Katalysator durch Filtration und/oder Zentrifugation abgetrennt. Nach dreimaligem Waschen des Katalysators mit je 40 g THF wurden die Filtrate vereinigt und bei 70°C/20 mbar am Rotationsverdampfer eingengt. Als Destillationsrückstand anfallendes Polytetrahydrofuran-diacetat wurde ausgewogen. Die nachstehende Tabelle 1 faßt die an den erfindungsgemäßen Katalysatoren A bis E und G bis K erhaltenen Versuchsergebnisse zusammen.

40 Tabelle 1 ist weiterhin der Vergleich der an den erfindungsgemäßen Katalysator K und an dem Katalysator V1 gemäß US-B 5 371 276 erhaltenen Versuchsergebnisse zu entnehmen.

Tabelle 1

	Beispiel	Katalysator	Ausbeute [%]
5	1	A	3,4
	2	B	3,0
	3	C	8,5
	4	D	6,9
10	5	E	23,1
	6	G	24,5
	7	H	11,2
	8	I	12,0
15	9	J	8,6
	10	K	3,6
	V1	V1	0,6

20 Kontinuierliche THF-Polymerisation

Ein 125 ml Festbettreaktor wurde unter Argon mit 57 g des 15 h bei 180°C/0,3 mbar getrockneten $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{SiO}_2$ Katalysators F befüllt. Der Reaktor wurde in Sumpffahrweise im geraden Durchgang 25 betrieben. Bei einer Reaktortemperatur von 60°C wurden kontinuierlich 5 g THF/h mit einem Essigsäureanhydridgehalt von 1 Gew.-% entsprechend einer Katalysator-Belastung von $0,04 \text{ kg}_{\text{THF}}/\text{kg}_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}^{-1}$ zugepumpt. Nachdem sich der THF-Umsatz stabilisiert hatte, wurde der Austrag durch destillative Rest-THF-Abtrennung (70°C, 10 mbar) 30 aufgearbeitet. Es wurde ein Polytetrahydrofurandiacetat mit folgenden Eigenschaften erhalten: $M_n = 2200$, $D = 5,9$ (GPC), Ausbeute 37 %.

Sodann wurde der Essigsäureanhydridgehalt des zugeführten THF's 35 auf 4 Gew.-% erhöht. Nach erneuter Stabilisierung des THF-Umsatzes wurde der Austrag durch destillative Rest-THF-Abtrennung (70°C, 10 mbar) aufgearbeitet. Es wurde ein Polytetrahydrofurandiacetat mit folgenden Eigenschaften erhalten: $M_n = 760$, $D = 8,3$ (GPC), Ausbeute 48 %.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Poly-
5 tetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser
Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in
Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an
einem sulfathaltigen heterogenen Trägerkatalysator, dadurch
gekennzeichnet, daß der sulfathaltige heterogene Träger-
10 katalysator mindestens ein Metallsulfat, Metallhydrogen-
sulfat, Metalloxidsulfat oder deren Gemisch enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
einen Katalysator verwendet, dessen Träger ausgewählt ist
15 aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkoniumdioxid
oder deren Gemischen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß man einen Katalysator verwendet, der 2 bis 30 Gew.-%,
20 bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, mindestens
eines Metallsulfats, Metallhydrogensulfats, Metalloxidsulfats
oder von deren Gemischen enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der ein
Metallsulfat, Metallhydrogensulfat, Metalloxidsulfat der
Gruppe 1, der Gruppe 3 einschließlich der Lanthaniden,
der Gruppen 4, 7, 8, 10, 11, 12 und 13 des Periodensystems
enthält.
30
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der Titan-
oxidsulfat, Zirkonoxidsulfat, Natriumhydrogensulfat, ein
Sulfat des Sc, Y, La, der Lanthaniden, des Al, Cu, Ni, Zn,
35 Mn(II) oder deren Gemische enthält.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der
Cer(IV)sulfat, Lanthan(III)sulfat, Yttrium(III)sulfat
40 oder deren Gemische enthält.

15

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Telogen und/oder Comonomer Wasser, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, eine C₁- bis C₂₀-Monocarbonsäure, ein Carbonsäureanhydrid aus C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren, 1,2-Alkylenoxide, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran, Dirole oder Gemische dieser Telogene und/oder Comonomere verwendet.
- 10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Telogen Acetanhydrid verwendet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.
- 15 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit mindestens einem Übergangsmetall der Gruppe 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente dotiert ist.
- 20

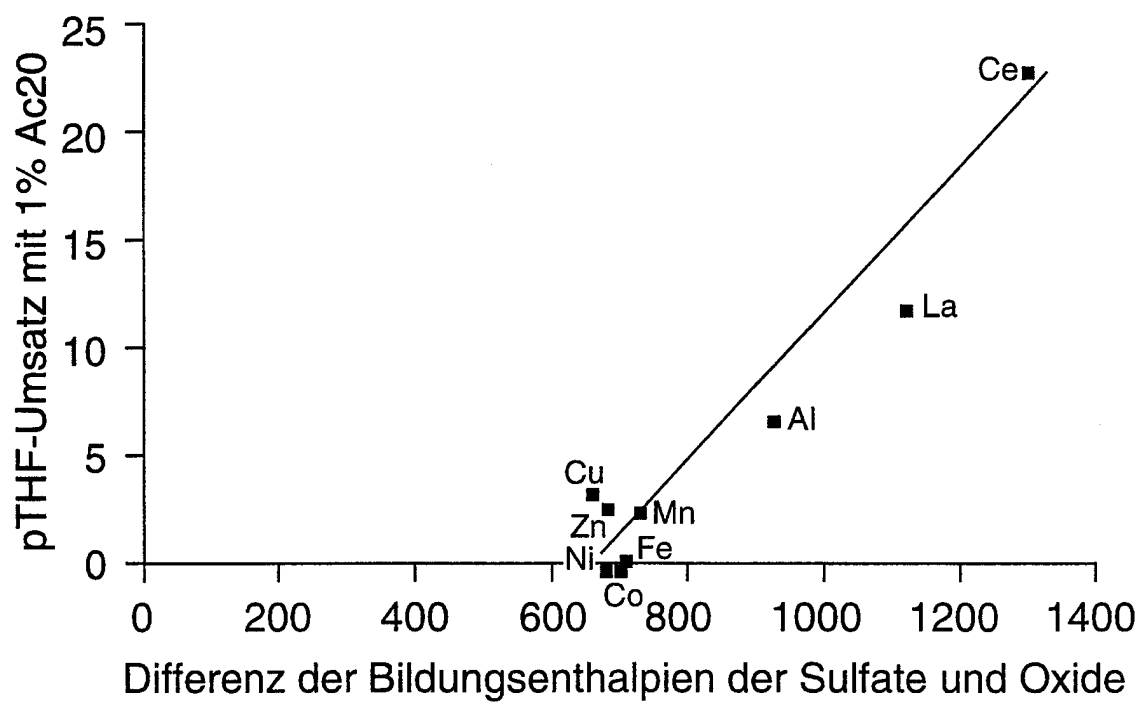
25

30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/03519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G65/10 C08G65/20 C07C67/24

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C07C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 09335 A (BASF) 28 March 1996 see page 5, line 10 - page 11, line 15; claims 1-10; example 5 ---	1-5, 7-10
X	US 5 371 276 A (CHU SHIAO-JUNG ET AL) 6 December 1994 cited in the application see claims 1-17; example 1 ---	1, 2, 4, 5, 7-10
E	WO 98 24829 A (SIGWART CHRISTOPH ; BASF AG (DE); BECKER RAINER (DE); ELLER KARSTEN) 11 June 1998 see claims 1-12; examples 1, 2, 4, 8, 9 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 1998

Date of mailing of the international search report

28/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Devriese, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9609335	A	28-03-1996	DE 4433606 A	28-03-1996
			AT 169648 T	15-08-1998
			AU 690340 B	23-04-1998
			AU 3607495 A	09-04-1996
			BR 9508974 A	11-11-1997
			CA 2199644 A	28-03-1996
			CN 1158625 A	03-09-1997
			CZ 9700851 A	12-11-1997
			EP 0782594 A	09-07-1997
			FI 971175 A	20-03-1997
			JP 10506137 T	16-06-1998
			PL 319300 A	04-08-1997
			SK 38397 A	05-11-1997
			US 5773648 A	30-06-1998
US 5371276	A	06-12-1994	NONE	
WO 9824829	A	11-06-1998	DE 19649803 A	23-07-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03519

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G65/10 C08G65/20 C07C67/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C07C

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 09335 A (BASF) 28.März 1996 siehe Seite 5, Zeile 10 - Seite 11, Zeile 15; Ansprüche 1-10; Beispiel 5 ---	1-5, 7-10
X	US 5 371 276 A (CHU SHIAO-JUNG ET AL) 6.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-17; Beispiel 1 ---	1, 2, 4, 5, 7-10
E	WO 98 24829 A (SIGWART CHRISTOPH ; BASF AG (DE); BECKER RAINER (DE); ELLER KARSTEN) 11.Juni 1998 siehe Ansprüche 1-12; Beispiele 1, 2, 4, 8, 9 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

² 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

15. September 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Devriese, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9609335	A	28-03-1996	DE 4433606 A 28-03-1996
			AT 169648 T 15-08-1998
			AU 690340 B 23-04-1998
			AU 3607495 A 09-04-1996
			BR 9508974 A 11-11-1997
			CA 2199644 A 28-03-1996
			CN 1158625 A 03-09-1997
			CZ 9700851 A 12-11-1997
			EP 0782594 A 09-07-1997
			FI 971175 A 20-03-1997
			JP 10506137 T 16-06-1998
			PL 319300 A 04-08-1997
			SK 38397 A 05-11-1997
			US 5773648 A 30-06-1998

US 5371276	A	06-12-1994	KEINE

WO 9824829	A	11-06-1998	DE 19649803 A 23-07-1998
