

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 75/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15178 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04339 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1995 (06.11.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 40 010.1 9. November 1994 (09.11.94) DE 195 31 163.9 24. August 1995 (24.08.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖNFELD, Axel [DE/DE]; Dr.-Fritz-Gontermann-Strasse 12, D-65207 Wiesbaden (DE). SCHLEICHER, Andreas [DE/DE]; Zur Aussicht 41, D-65614 Beselich (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: OXIDATION OF SULPHUROUS POLYMERS WITH NO ₂ /N ₂ O ₄ (54) Bezeichnung: OXIDATION VON SCHWEFELHALTIGEN POLYMEREN MIT NO ₂ /N ₂ O ₄ (57) Abstract The invention concerns a process for the oxidation of a sulphurous polymer in which the solid polymer is brought into contact with liquid or gaseous N₂O₄. The resultant polymer is suitable for preparing highly stressed functional parts. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Oxidation eines schwefelhaltigen Polymeren, bei dem das Polymer in fester Form mit flüssigen oder gasförmigen N₂O₄ in Kontakt gebracht wird. Das erhaltene Polymer eignet sich zur Herstellung hochbeanspruchter Funktionsteile.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

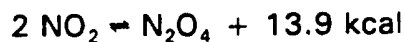
Oxidation von schwefelhaltigen Polymeren mit $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$

Die Erfindung betrifft die Oxidation von schwefelhaltigen Polymeren mit $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ als Oxidationsmittel.

Schwefelhaltige Polymere wie Polyarylenthoether sind lange bekannt. Aufgrund ihrer hohen Wärmeformbeständigkeit und guten Chemikalienresistenz werden diese Polymere für hochbeanspruchte Bauteile herangezogen. Bei einigen Anwendungen werden jedoch höhere Materialanforderungen gestellt. Speziell ist häufig eine Anhebung der Glasstemperatur der Polymeren wünschenswert.

Es ist beschrieben, daß durch eine polymeranaloge Oxidation von Polyphenylensulfid in Essigsäure mit konzentrierter Salpetersäure während 24 Stunden bei 0 bis + 5°C eine Umsetzung zu Polyphenylensulfoxid möglich sein soll (US 3,303,007). Unter "polymeranalog" ist die Umwandlung eines Polymeren in ein anderes zu verstehen. Die angeführten Eigenschaftswerte für das gebildete Polymer deuten jedoch darauf hin, daß kein Polymeres mit einem Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis von 1 zu 1 erhalten wurde, da sonst die Werte für die Wärmeformbeständigkeit erhöht sein müßten. Nachteile des beschriebenen Verfahrens sind erstens die notwendige, lange Reaktionszeit, zweitens die Möglichkeit einer elektrophilen Addition und drittens der acide Angriff der starken mineralischen Säure an der Thioetherbindung bei langen Reaktionszeiten (Abbaureaktionen).

Es ist bekannt, daß NO_2 und sein Dimer N_2O_4 in einem chemischen Gleichgewicht zueinander stehen (Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter & Co. Berlin 1964, 70. Auflage, S. 238/239).



Je nach Temperatur und Konzentration liegt ein mehr oder weniger großer Teil des NO_2 als N_2O_4 vor. Bei einer Konzentration von mehr als 99 % $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ in einem abgeschlossenen System liegt bei 27° C 80 % des Stickstoffdioxides als N_2O_4 und bei 50° C immer noch 60 % als N_2O_4 vor. Erst bei 135° C ist nur noch 1 % N_2O_4 vorhanden.

Aufgabe der Erfindung ist es, Verfahren zur Oxidation von schwefelhaltigen Polymeren wie Polyarylsulfiden zu entwickeln, die wesentlich kürzere Reaktionszeiten bei milden Reaktionstemperaturen erfordern. Auch ist die Verwendung von Polyarylsulfiden mit höheren Molekulargewichten als Ausgangsmaterial erwünscht.

Die Aufgabe wurde gelöst durch den Einsatz von $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ als Oxidationsmittel, wobei der Anteil an N_2O_4 durch die Reaktionstemperatur bestimmt wird (s.o.).

Im folgenden wird das zur Oxidation verwendete Gleichgewichtssystem $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ mit N_2O_4 bezeichnet.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Oxidation eines schwefelhaltigen Polymers, bei dem das schwefelhaltige Polymer mit NO_2 oder N_2O_4 in Kontakt gebracht wird.

Die Oxidation des schwefelhaltigen Polymers mit N_2O_4 gemäß der Erfindung führt mit hoher Selektivität zur Bildung von Sulfoxidbrücken. Dies ist um so mehr überraschend, als N_2O_4 ein extrem starkes Oxidationsmittel ist. Durch entsprechenden Einsatz der Menge an N_2O_4 und die Wahl der Reaktionsdauer ist es möglich, entweder die Schwefelbindung vollständig in die Sulfoxidbindung zu überführen oder eine beliebige Teiloxidation der Schwefelbindungen in dem schwefelhaltigen Polymer zu erzielen. Eine heterogene Oxidation oder

3

Teiloxidation des schwefelhaltigen Polymers kann vollständig und durchgehend bei einem Material oder nur an der Oberfläche eines Materials erfolgen. Eine durchgehende heterogene Oxidation wird um so leichter erreicht, je feiner das Material ist. Besonders geeignet für eine durchgehende Oxidation sind ultradünne oder ultrafeine Teilchen, Fasern, Folien, Formteile oder Beschichtungen. Hier wird eine sehr gleichmäßige Oxidation erzielt. Ultradünn oder ultrafein bedeutet ein Durchmesser oder eine Dicke von bis zu 50 μm , vorzugsweise 1 bis 30 μm , insbesondere 5 bis 25 μm .

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Teilchen, Fasern, Folien, Formteile oder Beschichtungen aus Polyarylsulfoxid mit einem Durchmesser oder einer Dicke von bis zu 50 μm .

Die ultradünnen oder ultrafeinen Polyarylsulfoxid-Teile sind durch Oxidation von entsprechend dimensionierten Polyarylsulfid-Teilen herstellbar und zeichnen sich durch eine sehr große Homogenität der Zusammensetzung beziehungsweise durch einen sehr einheitlichen Oxidationsgrad aus, wodurch zum Beispiel die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften verbessert werden. Ultradünne oder ultrafeine Polyarylsulfoxid-Teile zeigen beispielsweise aufgrund ihrer Homogenität eine verbesserte Temperaturbeständigkeit und Chemikalienresistenz aus.

Beispielsweise eignen sich Gewebe oder Vliese aus ultradünnen Polyarylsulfoxid-Fasern zur Herstellung von Filtern für Hochtemperatur-Anwendungen.

Ultrafeine Teilchen aus Polyarylsulfoxid eignen sich besonders zur Herstellung von geschäumtem Polyarylsulfid. Polyarylsulfoxid als Schäummittel von Polyarylsulfid wird in der deutschen Patentanmeldung P 44 28 737.2 vom 15. August 1994 mit dem Titel "Polyarylsulfid-Schäume und Verfahren zu deren Herstellung" beschrieben, worauf Bezug genommen wird.

Der Ausdruck schwefelhaltige Polymere umfaßt Polymere, die mindestens eine Arylenthioether-Einheit (-Ar-S-; Ar: Arylen) oder eine aliphatische Thioether-Einheit (-Alk-S-; Alk: Alkylen) enthalten, z.B. Polyarylenthioether oder Polysulfide. Die Arylengruppen können aus ein- oder mehrkernigen Aromaten bestehen. Die Arylengruppen bestehen aus mindestens einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten und gegebenenfalls substituiert sein kann. Heteroatome sind z.B. Stickstoff oder Sauerstoff, Substituenten sind z.B. lineare oder verzweigte Alkylgruppen. Die schwefelhaltigen Polymere können außer Schwefelbrücken (-S-) auch Sulfoxidgruppen (-SO-) oder Sulfongruppen (-SO₂-) enthalten. Arylene sind beispielsweise Phenylen, Biphenylen (-C₆H₄-C₆H₄-) oder Naphthylen, die ein- oder mehrfach substituiert sein können. Substituenten sind z.B. geradkettige, cyclische oder verzweigte C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste, wie C₁-C₁₀-Alkylreste, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, oder C₆-C₁₄-Arylreste, z.B. Phenyl oder Naphtyl; Halogenid-, Sulfonsäure-, Amino-, Nitro-, Cyano-, Hydroxy-, oder Carboxylgruppen.

Bevorzugte schwefelhaltige Polymere sind Polyarylenthioether, auch Polyarylensulfid genannt, insbesondere Polyphenylensulfid.

Bei der Oxidation von Polyarylensulfid mit N₂O₄ entstehen Polyarylensulfoxide. Polyarylensulfoxide sind Polymere, die wenigstens eine Arylsulfoxid-Einheit (-Ar-SO- ; Ar = Arylen-Rest, SO = Sulfoxid-Gruppe) enthalten.

Polyarylensulfide, insbesondere Polyphenylensulfid, lassen sich auf Grundlage der Reaktion von dihalogenierten Aromaten mit Natriumsulfid nach EDMONDS und HILL herstellen. Polyphenylensulfid und dessen Herstellung sind in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A21, B. Elvers, S. Hawkins und G. Schulz (Eds.), VCH, Weinheim-New York 1992, S. 463-472) beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Die Synthese von sulfongruppenhaltigen Polyarylensulfiden ist in Chimia 28 (1974) 567

beschrieben, worauf Bezug genommen wird.

Geeignet ist ein schwefelhaltiges Polymer beispielsweise mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 4 000 bis 400 000, vorzugsweise von 10 000 bis 150 000, insbesondere 25 000 bis 100 000, bestimmt durch GPC.

Die mittlere Teilchengröße D_{50} der eingesetzten Polymere liegt im allgemeinen im Bereich von um 5×10^{-7} bis um 5×10^{-2} m, vorzugsweise um 10^{-5} bis um 10^{-3} m und insbesondere um 10^{-5} bis um 2×10^{-4} m.

Das schwefelhaltige Polymer liegt zu Beginn der Oxidationsreaktion im allgemeinen in fester Form vor. Es kann auch in gelöster Form oder in Suspension eingesetzt werden.

Bei Einsatz von gelöstem schwefelhaltigem Polymer handelt es sich bei der Reaktion mit N_2O_4 um eine homogene Oxidationsreaktion. Bei Einsatz von festem oder suspendiertem schwefelhaltigem Polymer handelt es sich bei der Reaktion mit N_2O_4 um eine heterogene Oxidationsreaktion.

Das Suspensionsmittel für das schwefelhaltige Polymer ist im allgemeinen ein chemisch inertes Lösungsmittel. So können Flüssigkeiten eingesetzt werden, in denen das Reaktionsprodukt unlöslich ist, beispielsweise Essigsäure, 1,1-Dichlorethan, Dichlormethan oder 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan. Es ist aber auch möglich, Flüssigkeiten zu verwenden, in denen sich das Oxidationsprodukt löst, wie Dichloressigsäure, Trichloressigsäure oder Trifluoressigsäure.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen im Bereich von minus 40 bis +100° C, vorzugsweise von minus 5 bis 80° C. Die erforderliche Reaktionszeit hängt von dem Angebot an N_2O_4 und dem gewählten Reaktortyp ab und beträgt im allgemeinen 1 Minute bis 5 Stunden, vorzugsweise 15 Minuten bis 120 Minuten und insbesondere 15 Minuten bis 60 Minuten.

Es ist bei einer Optimierung der Reaktionsbedingungen möglich, Reaktionszeiten unter einer Minute zu erreichen.

Die Oxidation gemäß der Erfindung wird beispielsweise in einer Atmosphäre bestehend aus N_2O_4 mit einer Konzentration größer 40 Mol-%, vorzugsweise größer 60 Mol-% und insbesondere größer 70 Mol-% durchgeführt. Die Reaktion kann in einem temperierbaren Reaktor, statisch oder gerührt, drucklos oder unter Druck durchgeführt werden.

Die Oxidation mit N_2O_4 kann auch mit flüssigem N_2O_4 erfolgen.

Bei der Oxidation einer Sulfidgruppe zum Sulfoxid wird das N_2O_4 zum N_2O_3 reduziert. Durch eine nachträgliche Reaktion mit Luftsauerstoff kann dieses N_2O_3 wieder zum N_2O_4 zurückoxidiert und somit zurückgewonnen werden, so daß der hier beschriebene Prozess sehr kostengünstig durchgeführt werden kann.

Die Rückoxidation des N_2O_3 zum N_2O_4 kann beispielsweise auch in einem Kreislaufreaktor geschehen, in dem das N_2O_4 im Kreis gefahren wird; in der Reaktionsschleife oxidiert es das schwefelhaltige Polymer und in der Rückführungsschleife wird es mit Sauerstoff in Kontakt gebracht und zum N_2O_4 zurückoxidiert.

Es ist auch möglich, die Reaktion mit unterstöchiometrischen Mengen an N_2O_4 durchzuführen, wenn Sauerstoff bzw. Luft durch die Reaktionslösung geblasen wird. Hierbei wird das sich bei der Reaktion bildende N_2O_3 sofort wieder in der Reaktionsmischung zum N_2O_4 zurückoxidiert und kann somit mehrere Sulfid-Gruppen zum Sulfoxid oxidieren. Das eingesetzte N_2O_4 wirkt bei einer derartigen Reaktionsführung als Sauerstoffüberträger (Katalysator). Infolgedessen kann der Oxidationsgrad des Polymers durch die Reaktionsdauer gezielt eingestellt werden.

Durch einen starken Luft bzw. Sauerstoffstrom kann nach beendeter Oxidation das N_2O_4 aus einem Reaktor, z.B. aus einer Lösung oder Suspension ausgetrieben und in einer Kühlvorrichtung auskondensiert - und somit zurückgewonnen werden.

Ferner ist es möglich, die Reaktion mit einer unterstöchiometrischen Menge an N_2O_4 in einem Autoklaven mit einem Sauerstoffüberdruck durchzuführen. Das bei der Oxidation gebildete N_2O_3 wird hier sofort zum N_2O_4 zurückoxidiert.

Bei Verwendung von Lösemittel oder Suspensionsmittel kann die Reaktion sowohl diskontinuierlich in einem Rührkessel (batch-Prozeß) als auch in einem kontinuierlichen Reaktor, zum Beispiel einer Reaktor - Kaskade, bestehend aus mehreren Töpfen, oder einem Strömungsrohr durchgeführt werden. Bei Verwendung einer Reaktor-Kaskade kann beispielsweise die Zusammenführung der Reaktionsprodukte mit dem Lösungsmittel, bzw. Dispergiermittel in dem ersten Kaskaden-Topf, die Reaktion und Sauerstoff-Zugabe im zweiten Kaskaden-Topf und das Austreiben des N_2O_4 nach beendeter Oxidation in einem dritten Kaskaden-Topf stattfinden.

Das N_2O_4 (nach der Rückoxidation mit Sauerstoff), sowie gegebenenfalls das Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können sowohl bei diskontinuierlicher als auch bei kontinuierlicher Reaktionsführung für weitere Reaktionen eingesetzt werden, so daß bei der Oxidationsreaktion alle Komponenten erneut verwendet werden und keine die Umwelt belastende Reststoffe auftreten.

Der erreichbare Oxidationsgrad des Polymers hängt von den genauen Reaktionsbedingungen ab.

Bei Zugabe von Luft bzw. Sauerstoff während der Reaktion können aufgrund der sofortigen Rückoxidation des gebildeten N_2O_3 zu N_2O_4 höhere Oxidationsgrade erzielt werden als es der Stöchiometrie des eingesetzten N_2O_4

entspricht.

Die Oxidationsprodukte der Reaktion von N_2O_4 mit einem schwefelhaltigen Polymer sind in vielen Fällen in Dichloressigsäure löslich und können hieraus in üblichen Verfahren verarbeitet werden.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen oxidierten oder teiloxidierten schwefelhaltigen Polymere lassen sich entweder thermoplastisch verarbeiten oder können beispielsweise durch gängige Sinterverfahren weiterverarbeitet werden, jedoch ist dies abhängig von deren Schmelzpunkten. Die erste Gruppe, d.h. die thermoplastisch verarbeitbaren Verbindungen, kann durch die für Thermoplaste gängigen Verarbeitungsmethoden, z.B. Spritzguß oder Extrusion, in Form- und Funktionsteile übergeführt werden. Die Formmassen können auch bekannte pulverförmige Füllstoffe, wie Kreide, Talk, Ton, Glimmer, und/oder faserförmige Verstärkungsmittel, wie Glas- und Kohlenstoffasern, Wiskers, sowie weitere übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, z.B. Gleitmittel, Trennmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, enthalten. Verwendung finden derartige Teile als hochbeanspruchbare Funktionsbauteile, beispielsweise im Flugzeug- und Automobilbau sowie im chemischen Apparatebau.

Die zweite Gruppe, d.h. die durch Sinterverfahren verarbeitbaren Polymere, findet Verwendung bei Funktionsteilen mit einer hohen Temperatur- und Chemikalienbelastung.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen Verbindungen lassen sich außerdem zu anderen Hochtemperatur-Thermoplasten, z.B. PPS oder flüssigkristallinen Polymeren in Pulvermischungen zusetzen. Wird diese Polymermischung in einer Form schnell erhitzt, erfolgt eine Reduktion der Sulfoxid-Brücken zum Sulfid, wobei eine Gasentwicklung eintritt. Diese Gasentwicklung führt zu einer Schaumbildung der eingesetzten Thermoplasten.

In den Beispielen bedeutet T_g die Glasumwandlungstemperatur, T_m ist der Schmelzpunkt.

Beispiele

1. In einem Reaktionsgefäß wurden 3 g eines Polyphenylensulfid-(PPS)-Pulvers (M_w 30 000) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 500×10^{-6} m, in 5 ml N_2O_4 bei einer Temperatur von minus 40°C für 2 Stunden zur Reaktion gebracht.

Nach der Reaktion wurde das Polymerpulver vom N_2O_4 abgetrennt und getrocknet. Im Infrarotspektrum und auch im ESCA-Spektrum konnte nur die ausschließliche Bildung von Sulfoxid-Gruppen beobachtet werden.

T_g : 240°C , T_m : $\geq 370^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

Das Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis des erhaltenen Polymers betrug in der ESCA-Analyse 1:1, d.h. die S-Brücken des eingesetzten PPS wurden zu SO-Gruppen oxidiert.

2. In einem Reaktionsgefäß wurden 3 g eines Polyphenylensulfid-(PPS)-Pulvers (M_w 30 000) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 500×10^{-6} m, in 5 ml N_2O_4 bei einer Temperatur von 50°C für 1 Stunde zur Reaktion gebracht.

Nach der Reaktion wurde das Polymerpulver vom N_2O_4 abgetrennt und getrocknet. Im Infrarotspektrum und auch im ESCA-Spektrum konnte ebenfalls nur die ausschließliche Bildung von Sulfoxid-Gruppen beobachtet werden.

T_g : 240°C , T_m : $\geq 370^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

Das Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis des erhaltenen Polymers betrug in der ESCA-Analyse 1:1.

3. Polyphenylensulfoxid (PPSO)

In einem Reaktionsgefäß wurden 108 g eines Polyphenylensulfid-(PPS)-Pulvers

(M_w 30 000) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 20×10^{-6} m, in 500 ml Dichloressigsäure bei einer Temperatur von 10°C dispergiert. Unter gutem Rühren wurden 40 ml N_2O_4 innerhalb von 40 Minuten zugetropft. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 40°C erhöht und 80 Minuten lang mit einem Luftstrom von 50 l/min durchblasen. Es entstand eine homogene, bräunlich gefärbte Lösung. Danach wurde das N_2O_4 mit einem stärkeren Luftstrom (100 l/min) ausgetrieben, die Lösung in Wasser ausgefällt, das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Im Infrarotspektrum und auch im ESCA-Spektrum konnte nur die ausschließliche Bildung von Sulfoxid-Gruppen beobachtet werden.

Tg: 240°C , Tm: $\geq 370^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

Das Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis des erhaltenen Polymers betrug in der ESCA-Analyse 1:1.

4. Polyphenylensulfoxid (PPSO)

In eine aus drei Reaktionsgefäßen bestehenden Reaktor-Kaskade wurde eine Dispersion aus Polyphenylensulfid-(PPS)-Pulvers (M_w 30 000) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 20×10^{-6} m in Essigsäure, sowie in Essigsäure gelöstes N_2O_4 kontinuierlich zugegeben. Die Temperatur des ersten Kaskaden Topfes betrug 40°C , der des zweiten und dritten Topfes betrug 50°C . Im zweiten Topf wurde zusätzlich ein Luftstrom von 50 l/min durchgeleitet, im dritten Kaskaden Topf ein Luftstrom von 100 l/min. Die mittlere Verweilzeit der Gesamtkaskade betrug ca. 90 Minuten.

Nach Durchlauf durch die Kaskade wurde das Polymerpulver abgesaugt, mit Wasser gewaschen, abgetrennt und getrocknet. Im Infrarotspektrum und auch im ESCA-Spektrum konnte die Bildung von Sulfoxid-Gruppen beobachtet werden.

Tg: 240°C , Tm: $\geq 370^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

Das Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis des erhaltenen Polymers betrug in der ESCA-Analyse 1:0,75.

5. Herstellung ultradünner Fasern aus Polyarylsulfoxid

Die Herstellung ultradünner Polyphenylsulfidfasern werden beispielsweise in EP 283 520 B1 (Beispiel 4, Seite 8) beschrieben, worauf Bezug genommen wird.

Ultradünne Polyarylsulfid- bzw. Polyphenylsulfidfasern werden analog zu den Beispielen 1, 2 oder 4 mit N_2O_4 behandelt.

Es werden ultradünne Polyarylsulfoxid- bzw. Polyphenylsulfoxidfasern erhalten.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, daß unterschiedliche Reaktionstemperaturen gleiche Ergebnisse liefern.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oxidation eines schwefelhaltigen Polymers, dadurch gekennzeichnet, daß das schwefelhaltige Polymer mit NO_2 oder N_2O_4 in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schwefelhaltige Polymer in fester Form, gelöst oder suspendiert vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das schwefelhaltige Polymer ein Polyarylsulfid, insbesondere Polyphenylsulfid, ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße D_{50} der schwefelhaltigen Polymere im Bereich von um 5×10^{-7} bis um 5×10^{-2} m, vorzugsweise um 5×10^{-5} bis um 10^{-3} m und insbesondere um 10^{-5} bis um 10^{-4} m liegt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß N_2O_4 in einer Konzentration von mindestens 40 Mol-%, vorzugsweise mindestens 60 Mol-% und insbesondere mindestens 70 Mol-% zur Oxidation eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß NO_2 oder N_2O_4 als Katalysator in Gegenwart von Sauerstoff verwendet wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das NO_2 oder N_2O_4 flüssig oder gasförmig eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das schwefelhaltige Polymer als Pulver, Faser, Vlies, Gewebe, Folie oder Formteil eingesetzt wird.
9. Teilchen, Fasern, Folien oder Formteile aus Polyarylsulfoxid mit einem Durchmesser oder einer Dicke von bis zu 50 μm .
10. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen oxidierten schwefelhaltigen Polymers zur Herstellung von Form- und Funktionsteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 95/04339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G75/02

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

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.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015 no. 293 (C-0853) ,25 July 1991 & JP,A,03 104923 (KURARAY CO LTD) 1 May 1991, see abstract	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015 no. 293 (C-0853) ,25 July 1991 & JP,A,03 104924 (KURARAY CO LTD) 1 May 1991, see abstract	
A	--- WO,A,91 18041 (SOLVAY) 28 November 1991 see claims 1-6 --- -/--	

☒ 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

22 February 1996

Date of mailing of the international search report

15.03.96

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

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Appl. No.

PCT/EP 95/04339

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 948 865 (BRADY DONNIE G ET AL) 6 April 1976 see column 1, line 52 - line 62 see column 2, line 58 ---	
A	US,A,5 209 855 (SOLAAS DALE M ET AL) 11 May 1993 see column 1, line 47 - line 60 ---	
A	EP,A,0 051 690 (PHILLIPS PETROLEUM CO) 19 May 1982 see page 16; table 2 see page 2, line 20 - line 21 see page 4, line 14 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/04339

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9118041	28-11-91	NONE	
US-A-3948865	06-04-76	NONE	
US-A-5209855	11-05-93	NONE	
EP-A-0051690	19-05-82	US-A- 4251575	17-02-81
		JP-C- 1310643	11-04-86
		JP-A- 57109832	08-07-82
		JP-B- 60035370	14-08-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04339

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G75/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

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*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015 no. 293 (C-0853), 25. Juli 1991 & JP,A,03 104923 (KURARAY CO LTD) 1. Mai 1991, siehe Zusammenfassung ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015 no. 293 (C-0853), 25. Juli 1991 & JP,A,03 104924 (KURARAY CO LTD) 1. Mai 1991, siehe Zusammenfassung ---	
A	WO,A,91 18041 (SOLVAY) 28. November 1991 siehe Ansprüche 1-6 ---	
	-/-	

☒ 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

22. Februar 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. 03. 96

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

Stienon, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne des Aktenzeichen

PCT/EP 95/04339

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 948 865 (BRADY DONNIE G ET AL) 6.April 1976 siehe Spalte 1, Zeile 52 - Zeile 62 siehe Spalte 2, Zeile 58 ---	
A	US,A,5 209 855 (SOLAAS DALE M ET AL) 11.Mai 1993 siehe Spalte 1, Zeile 47 - Zeile 60 ---	
A	EP,A,0 051 690 (PHILLIPS PETROLEUM CO) 19.Mai 1982 siehe Seite 16; Tabelle 2 siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 21 siehe Seite 4, Zeile 14 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat les Aktenzeichen

PCT/EP 95/04339

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9118041	28-11-91	KEINE	.
US-A-3948865	06-04-76	KEINE	
US-A-5209855	11-05-93	KEINE	
EP-A-0051690	19-05-82	US-A- 4251575	17-02-81
		JP-C- 1310643	11-04-86
		JP-A- 57109832	08-07-82
		JP-B- 60035370	14-08-85