

(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  
12. Januar 2017 (12.01.2017)

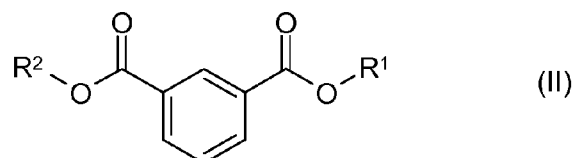
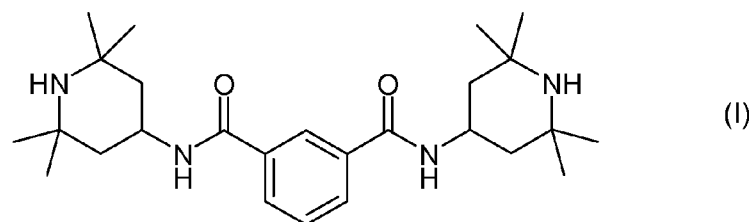


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/005413 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C07D 211/58 (2006.01) C08K 5/3435 (2006.01)  
C08K 5/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/062301
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
31. Mai 2016 (31.05.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2015 212 508.4 3. Juli 2015 (03.07.2015) DE
- (71) **Anmelder:** CLARIANT INTERNATIONAL LTD  
[CH/CH]; Rothausstr. 61, 4132 Muttenz (CH).
- (72) **Erfinder:** SAHL, Mike; Erzgebirgstrasse 14, 65520 Bad  
Camberg (DE). ZEISSBERGER, Eduard;  
Klausenerstrasse 28, 86356 Neusäss (DE). ZÄH,  
Matthias; Langemarckstrasse 88, 86368 Gersthofen (DE).  
SCHACKER, Ottmar; Gailenbacher Strasse 3a, 86368  
Gersthofen (DE). STEFFANUT, Pascal; 16 rue de l'Au,  
68128 Village-Neuf (FR).
- (74) **Anwalt:** HUETTER, Klaus; Industriepark Höchst / G  
860, 65926 Frankfurt (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, 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).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) **Title:** POLYMER ADDITIVE AND A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung :** POLYMERADDITIV UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



(57) **Abstract:** The invention relates to a compound of formula (I), characterised by the characteristic signals in the X-ray diffraction powder pattern measured with Cu K<sub>alpha</sub> radiation (0.154 nm) at a 2-theta angle of 15.0 and 22.7 with a high intensity, and of 5.0, 11.3, 18.9, 20.8, 21.6 and 23.6 with a medium intensity, as well as to a method for producing the compound of formula (I) by reacting at least one isophthalic acid diester of formula (II) where R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are the same or different and stand for an aliphatic group, with two equivalents 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, in the presence of at least one catalyst from the group of metal alcoholates and at a reaction temperature of between 50 and 150 °C.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/005413 A1

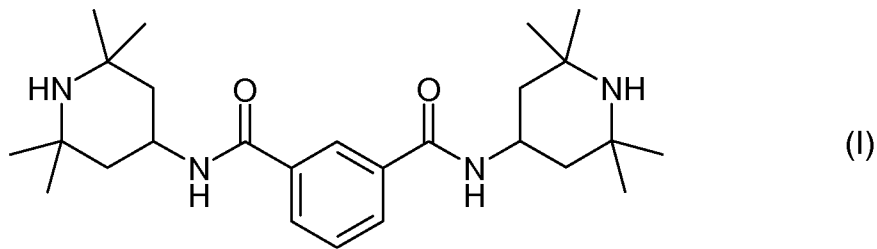
---

Die Erfindung betrifft eine Verbindung der Formel (I) gekennzeichnet durch die charakteristischen Signale im Röntgenpulverdiagramm, gemessen mit Cu K<sub>alpha</sub>-Strahlung (0,154 nm), bei einem 2-Theta-Winkel, von 15.0 und 22.7, die eine starke Intensität haben, und von 5.0, 11.3, 18.9, 20.8, 21.6 und 23.6, die eine mittlere Intensität haben, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) durch Umsetzung mindestens eines Isophthalsäurediesters der Formel (II) worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für einen aliphatischen Rest stehen, mit 2 Äquivalenten 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in Gegenwart mindestens eines Katalysators aus der Gruppe der Metallalkoholate und bei einer Reaktionstemperatur zwischen 50 und 150 °C.

## Polymeradditiv und Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung des Polymeradditives der  
 5 Formel (I) in einer für das Polymeradditiv der Formel (I) bislang unbekanntenen  
 Kristall-Morphologie sowie dessen Herstellungsprozess.

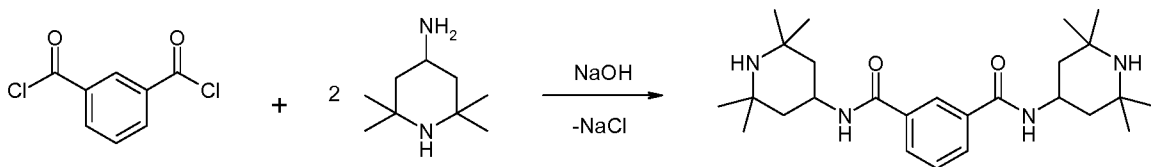
Das Polymeradditiv der Formel (I):



10

wurde das erste Mal in der WO 97/43335 beschrieben und wird seitdem  
 insbesondere in Polyamiden als wirkungsvoller Stabilisator gegen den schädlichen  
 Einfluss von Wärme und Licht eingesetzt. Die Herstellung dieser Verbindung  
 erfolgt üblicherweise unter Schotten-Baumann-Bedingungen nach der  
 15 Reaktionsgleichung (1) gemäß WO 2004/016591:

Reaktionsgleichung (1):



20

Dabei werden als Lösungsmittel Mischungen aus Wasser und Isopropanol  
 verwendet.

25 Die Kristallstruktur des Polymeradditives der Formel (I) hergestellt nach  
 Reaktionsgleichung (1) ist im Röntgendiffraktogramm durch sechs stark intensive

Peaks bei einem 2-theta-Winkel von 5.7, 14.9, 15.2, 17.8, 22.7, 23.7; vier mittel intensiven Peaks bei einem 2-theta-Winkel von 16.9, 20.2, 21.8, 26.8; und weiteren schwach intensiven Peaks bei einem 2-theta Winkel von 9.3, 10.5, 11.3, 12.9, 14.1, 16.5, 19.7, 24.9, 28.5, 30.7, 31.5, 32.0, 33.0, 34.0, 35.9, 37.6, 39.5, 40.6, 41.1, 43.1, 45.3, 47.2, 48.1, 59.0 charakterisiert. Diese bekannte Kristallphase wird nachstehend als alpha-Phase bezeichnet.

Die alpha-Phase ist in technischem Maßstab schwierig handhabbar, da das aus der Synthese isolierte Pulver staubt, schlecht rieselfähig ist und eine geringe Schüttdichte aufweist, was eine aufwändige Kompaktierung erforderlich macht.

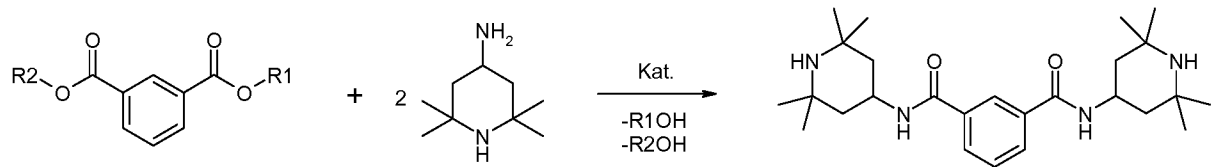
Zusammenfassung der Erfindung:

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein praktikables Verfahren bereitzustellen, mit welchem es möglich ist, das Polymeradditiv der Formel (I) mit verbesserten physikalischen Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik herzustellen.

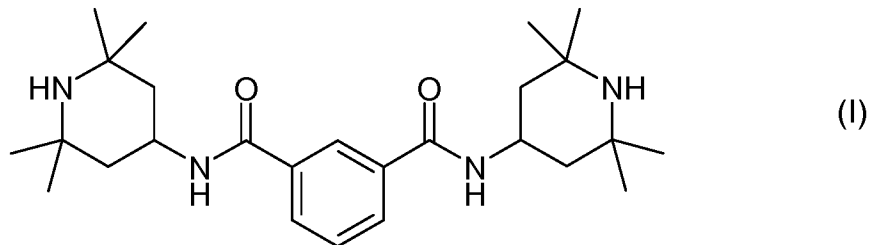
Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung des Polymeradditives der Formel (I) bereitzustellen, das sich dadurch auszeichnet, den Einsatz von toxischen und korrosiven Säurechloriden, die Entstehung von Halogenidsalzen, die eine kostenintensive Abtrennung und Entsorgung erforderlich machen, sowie eine kostenintensive Kühlung zu vermeiden. Zudem soll das Verfahren eine sichere und reproduzierbare Reaktionsführung gewährleisten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst werden kann, das auf einer Amidierung von Isophthalsäurediestern mit 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin beruht und unter Verwendung eines Katalysators aus der Gruppe der Metallalkoholate (Reaktionsgleichung (2)) durchgeführt wird.

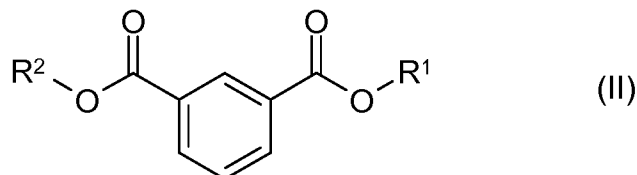
Reaktionsgleichung (2):



- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I),



- 10 durch Umsetzung mindestens eines Isophthalsäurediesters der Formel (II)



- 15 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für einen aliphatischen Rest stehen,  
 mit 2 Äquivalenten 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,  
 in Gegenwart mindestens eines Katalysators aus der Gruppe der Metallalkoholate,  
 bei einer Reaktionstemperatur zwischen 50 und 150 °C.
- 20 In einer bevorzugten Form stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils für einen aliphatischen Rest, der 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome, hat. Der aliphatische Rest kann linear, verzweigt oder zyklisch sein. Er kann gesättigt oder ungesättigt sein, bevorzugt ist er gesättigt. Geeignete aliphatische Reste sind

beispielsweise: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl. Besonders bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl und n-Butyl.

Besonders bevorzugt sind Isophthalsäurediester, worin die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder n-Butyl bedeuten.

10

Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Alkoholate der allgemeinen Formeln (VI) und/oder (VII)

X-OR<sup>13</sup> (VI)

15

R<sup>14</sup>O-Y-OR<sup>15</sup> (VII)

wobei die Reste

R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> jeweils gleich oder verschieden sind;

R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> für aliphatische Reste mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen stehen, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl.

25

Bevorzugt sind Methyl, Ethyl und tert.-Butyl.

X steht für Alkalimetalle wie z. B. Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Bevorzugt sind Lithium, Natrium und Kalium;

30

Y steht für Erdalkalimetalle wie z. B. Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. Bevorzugt sind Magnesium und Calcium.

5 Bevorzugte Katalysatoren sind beispielsweise Na-methanolat, K-methanolat, Li-methanolat, Na-ethanolat, K-ethanolat, Li-ethanolat, Na-n-propanolat, K-n-propanolat, Na-isopropanolat, K-isopropanolat, Na-butylat, K-butylat, Na-isobutylat, K-isobutylat, Na-sec.-butylat, K-sec.-butylat, Na-tert.-amylat, Na-amylat, K-amylat, K-tert.-butylat.

10

Der Katalysator wird zweckmäßigerweise in Mengen von 1 bis 20 mol-%, bevorzugt 2 bis 15 mol-%, insbesondere 3 bis 12 mol-%, bezogen auf den Isophthalsäurediester, dem Reaktionsgemisch hinzugefügt.

15 Um Einbußen an Ausbeute und Reinheit zu verhindern, ist es weiterhin zweckmäßig, dass der Katalysator bei der Zugabe in das Reaktionsgemisch vollständig in einem Alkohol, beispielsweise in dem Alkohol, aus dem er hergestellt wurde, gelöst ist, vorzugsweise in einer 1 bis 4-fachen Menge Alkohol, bezogen auf die Masse des Katalysators.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (Verfahrensvariante a) wird die Umsetzung lösungsmittelfrei und in einer Reaktionsapparatur aus der Gruppe der Mischer, Knetter und Extruder durchgeführt. In diesen Reaktionsapparaturen können flüssige und feste

25 Mischungen aus flüssigen und festen Stoffen unter Verwendung von Scherkräften durchmischt werden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter lösungsmittelfreiem Verfahren ein Verfahren verstanden, das kein oder nur so wenig eines organischen

30 Lösungsmittels, z. B. Alkohole, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, enthält, dass das Reaktionsprodukt unter den gegebenen Reaktionstemperaturen nicht in Lösung geht und aus dem Reaktionsgemisch direkt als Feststoff ausfällt.

Bei Verfahrensvariante a) ist es zweckmäßig, dass der Isophthalsäurediester mit etwa zwei Äquivalenten 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in der Reaktionsapparatur vermischt wird, d. h. weder der Isophthalsäurediester noch das Amin werden im Überschuss eingesetzt. Die durch den Katalysator in das Reaktionsgemisch eingeführte Menge an Alkohol ist bezüglich der Masse der Reaktionspartner so klein, dass die erfindungsgemäße Umsetzung als lösungsmittelfrei bezeichnet werden kann. Im Allgemeinen wird der durch den Katalysator eingeführte Alkohol zusammen mit dem bei der Reaktion entstehenden Alkohol aus dem Reaktionsgemisch entfernt, z. B. destillativ.

10

Das gewünschte Reaktionsprodukt der Formel (I) ist bei der erfindungsgemäßen Reaktionstemperatur fest (Schmelzpunkt ca. 272 °C) und fällt als Feststoff an, ohne vorher eine Schmelze durchlaufen zu haben.

15 Als Reaktionsapparatur wird zweckmäßigerweise eine Vorrichtung, mit der flüssige und feste Mischungen aus flüssigen und festen Stoffen unter Verwendung von Scherkräften durchmischt werden können, verwendet. In einem statischen Gehäuse werden die Reaktionsmassebewegungen durch interne mechanische Rühr- oder Mischvorrichtungen bewirkt. Eine Drehung des Gehäuses und  
20 statische mechanische Einbauten sind auch möglich, aber nicht bevorzugt. Eine Zugabe von Mahlkörpern wie Kugeln aus Stahl oder aus verschiedenen Keramiken ist möglich, aber nicht notwendig. Die Reaktionsapparatur kann im Chargenbetrieb oder im Dauerbetrieb betrieben werden.

25 Die Reaktionsapparatur bei Verfahrensvariante a) ist zweckmäßigerweise ein Knetter oder Mischer, der vorzugsweise mit Sigmaschaufeln, Mastikatorschaufeln, Pflugscharen, Beckerschaufeln oder Wurf paddeln ausgerüstet ist. Alternativ kann die Reaktionsapparatur auch ein Extruder sein, z. B. ein einspindeliger oder  
30 zweispindeliger Schneckenknetter.

30

In Frage kommende Apparaturen sind unter anderem:

- Planetenmischer, welche mit Mischwerkzeugen wie z. B. Kreuzbalken, einem Flügelmischwerk, einem Wendelmischwerk oder einem Kammschaufelrührwerk ausgestattet sind,
- horizontal oder vertikal arbeitende Schaufelknetter, welche mit  
5 Mischwerkzeugen, wie z. B. Sigmaschaufeln, Mastikatorschaufeln, Pflugschare, Beckerschaufeln oder Wurfpaddeln ausgestattet sind,
- einspindelige Schneckenknetter,
- zweispindelige Schneckenknetter, ausgerüstet mit gegenläufigen oder gleichläufigen Schneckenbändern,
- 10 - Bandschneckenmischer, welche mit einer Doppelbandschnecke ausgestattet sind,
- Konusmischer mit Ein- oder Zweiwendelausführung,
- Taumelmischer,
- Freifallmischer, dessen Trommelwände optional mit Mischwerkzeugen, wie  
15 z. B. Spiralen, Paddeln oder Schaufeln ausgestattet sind,
- horizontal oder vertikal arbeitende Zwangsmischer, welche mit Mischwerkzeugen, wie z. B. Sigmaschaufeln, Mastikatorschaufeln, Pflugschare, Beckerschaufeln oder Wurfpaddeln in Kombination mit einem Schneidrotor ausgestattet sind,
- 20 bevorzugt horizontal arbeitende Schaufelknetter, welche mit Mischwerkzeugen oder Kombinationen aus Mischwerkzeugen, wie z. B. Sigmaschaufeln, Mastikatorschaufeln, Pflugscharen, Beckerschaufeln oder Wurfpaddeln ausgestattet sind,
- 25 weiterhin bevorzugt zweispindelige Schneckenknetter mit gegenläufigen Schneckenbändern,
- weiterhin bevorzugt horizontal arbeitende Zwangsmischer, welche mit Mischwerkzeugen oder Kombinationen aus Mischwerkzeugen, wie z. B. Sigmaschaufeln, Mastikatorschaufeln, Pflugschare, Beckerschaufeln oder Wurfpaddeln ausgestattet sind in Kombination mit einem in der Trommel  
30 installierten Schneidrotor;
- besonders bevorzugt horizontal arbeitende Zwangsmischer, welche bei einer Froudezahl zwischen 0,1 und 6, bevorzugt zwischen 0,25 und 5, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 4, arbeiten und mit

Mischwerkzeugen oder Kombinationen aus Mischwerkzeugen wie z. B. Sigmaschaufeln, Mastikatorschaufeln, Pflugschare, Beckerschaufeln oder Wurfpaddeln ausgestattet sind in Kombination mit einem in der Trommel installierten Schneidrotor.

5

Der Bewegungszustand insbesondere von Feststoffmischungen bei horizontalen Zwangsmischern lässt sich durch die dimensionslose Froude-Zahl  $Fr$  charakterisieren. Dabei gilt:

10

$$Fr = v^2 / r \cdot g$$

mit

$v$  = Umfangsgeschwindigkeit der Mischelemente

$r$  = Radius der Mischtrommel

15

$g$  = Erdbeschleunigung.

In einer speziellen Ausführungsform von Verfahrensvariante a) werden 1 Äquivalent Isophthalsäurediester und 2 Äquivalente 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin bei einer Temperatur zwischen 40 und 150 °C, bevorzugt 20 45 bis 120 °C, insbesondere 50 bis 110 °C, zweckmäßigerweise unter Schutzgas, zu einer homogenen (einphasigen) Mischung ohne Lösungsmittel und vorzugsweise in einem horizontal arbeitenden Zwangsmischer, welcher bei einer Froudezahl zwischen 0,1 und 6, bevorzugt zwischen 0,25 und 5 besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 4 arbeitet und mit Mischwerkzeugen oder 25 Kombinationen aus Mischwerkzeugen wie z. B. Sigmaschaufeln, Mastikatorschaufeln, Pflugschare, Beckerschaufeln oder Wurfpaddeln ausgestattet ist, optional in Kombination mit einem in der Trommel installierten Schneidrotor, miteinander vermischt. Als Schutzgas besonders bevorzugt sind Stickstoff und Argon. Nach Entstehung der homogenen Mischung wird die 30 Reaktionsmischung auf die vorgesehene Temperatur geregelt, die zwischen 50 und 150 °C, bevorzugt 80 bis 120 °C, speziell 90 bis 110 °C liegt. Anschließend wird der Katalysator in Mengen von 1 bis 20 mol-%, bevorzugt 2 bis 15 mol-%, insbesondere 3 bis 12 mol-%, bezüglich des Isophthalsäurediesters in das

homogene Reaktionsgemisch hineingegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach der Zugabe des Katalysators zweckmäßigerweise für einen Zeitraum von 10 bis 400 Minuten, bevorzugt 30 bis 300 Minuten, insbesondere 45 bis 120 Minuten, durch die Rühr- und Mischvorrichtungen der Reaktionsapparatur durchmischt und  
5 der entstehende Alkohol bei einem Druck von 0,1 bis 1013 mbar, bevorzugt 0,2 bis 500 mbar, insbesondere 0,3 bis 250 mbar, aus dem Reaktionsgemisch entfernt, vorzugsweise destillativ. Nach Belüften der Reaktionsapparatur, bevorzugt mit Schutzgas, wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymeradditiv der Formel (I) fällt dabei als Feststoff in hoher  
10 Reinheit und hohen Ausbeuten an.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (Verfahrensvariante b) wird der Isophthalsäurediester in einem Überschuss 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin gelöst. Das molare Verhältnis zwischen  
15 Isophthalsäurediester und 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin beträgt in diesem Fall 1 zu 3,9 mol bis 1 zu 27,5 mol, bevorzugt 1 zu 6,25 mol bis 1 zu 18 mol, besonders bevorzugt 1 zu 8,6 mol bis 1 zu 13,35 mol. Anschließend wird der Katalysator vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 50 und 80°C, insbesondere zwischen 60 und 70 °C, hinzugegeben und die Reaktionsmischung  
20 vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 80 und 150 °C, insbesondere zwischen 85 und 130 °C, erhitzt. Optional kann der entstehende Alkohol während der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch destillativ entfernt werden. Das Polymeradditiv der Formel (I) fällt aus dem Reaktionsgemisch aus und kann abfiltriert werden. Die Verfahrensvariante b) wird zweckmäßigerweise wie die  
25 Variante a) lösungsmittelfrei durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (Verfahrensvariante c) wird der Isophthalsäurediester mit etwa zwei Äquivalenten 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und einem lipophilen flüssigen  
30 Kohlenwasserstoff oder einer Mischung solcher Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexan, Heptan, Octan, Dodecan, Petrolether, Shellsol, White Spirit oder Exxsol gelöst, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 20 und 40 °C, anschließend der Katalysator vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 50 und 80 °C,

insbesondere zwischen 60 und 70 °C, hinzugegeben. Das Massenverhältnis zwischen Lösungsmittel und Edukte liegt zwischen 90 zu 10 Gew.-% bis 50 zu 50 Gew.-%, bevorzugt 85 zu 15 Gew.-% bis 60 zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 zu 20 Gew.-% bis 70 zu 30 Gew.-% Anschließend wird die

5 Reaktionsmischung vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 80 und 150 °C, insbesondere zwischen 85 und 110 °C, erhitzt. Optional kann der entstehende Alkohol aus dem Reaktionsgemisch destillativ entfernt werden. Das Polymeradditiv der Formel (I) fällt aus dem Reaktionsgemisch aus und kann abfiltriert werden.

10

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik bestehen unter anderem darin, dass das Polymeradditiv der Formel (I) lösungsmittelfrei (Varianten a und b), ohne Verwendung von Eduktüberschüssen (Varianten a und c), in hoher Reinheit und nahezu quantitativen Ausbeuten, und

15 ohne zusätzliche Aufreinigungsschritte synthetisiert werden kann.

Des Weiteren vermeidet das erfindungsgemäße Verfahren die Entstehung von mit Halogenidsalzen oder gegebenenfalls Edukt belastetem Abwasser, dessen vorschriftsmäßige Entsorgung einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtkosten der Herstellung des Polymeradditives der Formel (I) hat. Die Vermeidung von

20 Halogenidsalzen in Form von Nebenkondensationsprodukten schließt weiterhin die Kontamination des Polymeradditives der Formel (I) mit diesen aus, was wiederum für dessen kommerzielle Verbreitung von entscheidender Bedeutung sein kann.

Die besonders bevorzugte Variante ist Verfahrensvariante a).

25

Des Weiteren wurde überraschenderweise gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere in den Verfahrensvarianten a), b) und c), die Verbindung der Formel (I) in einer neuen Kristallmodifikation liefert, welche beta-Phase genannt wird. Die beta-Phase ist im Röntgendiffraktogramm durch zwei stark

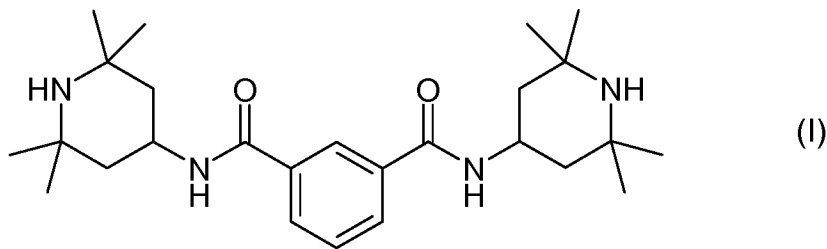
30 intensive Peaks bei einem 2-theta-Winkel von 15.0, 22.7; sechs mittel intensiven Peaks bei einem 2-theta-Winkel von 5.0, 11.3, 18.9, 20.8, 21.6, 23.6; und weiteren zahlreichen schwach intensiven Peaks beispielsweise bei einem 2-theta Winkel

von 7.1, 10.1, 12.2, 16.0, 16.8, 17.8, 18.2, 19.7, 24.8, 25.6, 26.7, 27.2, 28.5, 29.3, 30.5, 32.5, 33.5, 34.1, 36.2, 37.3, 38.4, 40.6, 41.3, 44.3, 46.5 charakterisiert.

Peaks mit starker Intensität sind solche, die eine relative Intensität von über 50 % haben. Peaks mit mittlerer Intensität sind solche, die eine relative Intensität von  
5 35 bis 50 % haben. Peaks unter 35 % werden als schwach intensiv bezeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Verbindung der Formel (I) erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren.

10 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Verbindung der Formel (I) in der beta-Phase



15 gekennzeichnet durch die charakteristischen Signale im Röntgenpulverdiagramm, gemessen mit Cu K<sub>alpha</sub>-Strahlung (0,154 nm), bei einem 2-Theta-Winkel, von 15.0 und 22.7, die eine starke Intensität haben, und von 5.0, 11.3, 18.9, 20.8, 21.6 und 23.6, die eine mittlere Intensität haben.

20 Die Verbindung der Formel (I) in der beta-Phase ist überraschenderweise durch vorteilhafte physikalische Eigenschaften gekennzeichnet, wie z. B. eine geringe Staubbildung, bessere Rieselfähigkeit und höhere Schüttdichte im Vergleich zur bislang bekannten alpha-Phase. Dadurch wird eine Kompaktierung wesentlich vereinfacht oder überflüssig. Die Schüttdichte der beta-Phase, erhalten aus dem  
25 erfindungsgemäßen Verfahren, liegt im Bereich von 0,40 bis 0,65 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise von 0,45 und 0,60 g/cm<sup>3</sup>.

Die Bestimmung der Schüttdichte kann nach DIN 53468, EN ISO 60 bei Raumtemperatur (23 - 25 °C) erfolgen, z. B. mit Hilfe eines Karg Fluometer ADP.

- Die Verbindung der Formel (I) in der beta-Phase ist als Polymeradditiv verwendbar, insbesondere zur Stabilisierung insbesondere von Polymeren, vorzugsweise Polyamiden, EVOH und Polyestern, z. B. PET, gegen Licht und
- 5 Wärme sowie zur Verbesserung der Sauerstoff-Barriereeigenschaften, insbesondere von EVOH.

Beispiele:

- 10 Die Analytik der Produkte erfolgte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei 400 MHz in DMSO-d<sub>6</sub> und HPLC unter isokratischen Bedingungen. Als kontinuierliche Phase wurde bei der HPLC ein Acetonitril/Wasser-Gemisch (70 Gew.-% / 30 Gew.-%) verwendet. Als stationäre Phase wurde eine RP-18-Säule verwendet.
- 15 Die Röntgendiffraktogramme sind mittels Cu K alpha-Strahlung (0,154 nm) bei einer Temperatur von 20 °C auf einem PANalytical X'Pert Pro MPD PW 3040/00 mit einem X'Celerator Detektor gemessen worden.

- Herstellung von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-isophthalamid in der β
- 20 Phase (Smp.: 272 °C):

Beispiel 1 (Verfahrensvariante a):

- In einem horizontal arbeitenden Zwangsmischer, welcher bei einer Froudezahl von 2,16 arbeitet, und mit Pflugscharen, einer Destillationskolonne und einem
- 25 Schutzgasanschluss ausgestattet ist, werden 2,5 mol Dimethylisophthalat (Smp. 64 - 66 °C) und 5 mol 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (flüssig bei Raumtemperatur) bei einer Temperatur von 60 °C unter Stickstoff miteinander homogenisiert, bis eine einphasige flüssige Mischung entsteht. Nach der Zugabe
- 30 von 59,4 g einer Natriummethanolatlösung (25 gew.-%ig in Methanol) wird die Reaktionsmasse für eine Dauer von 90 Minuten bei 110 °C durchmischt. Der Alkohol aus der Katalysatorzubereitung und der während der Reaktion entstehende Alkohol werden aus dem Zwangsmischer destillativ entfernt. Nach

dem Austragen des Feststoffs und Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurden 1088,4 g (Massenausbeute: 98,5 %) eines weißen Pulvers isoliert.

Die Schüttdichte des Produkts betrug ca. 0,53 g/cm<sup>3</sup>.

- 5 Eine HPLC-Analyse des weißen Feststoffes ergab folgende Zusammensetzung:

Stoff	mol-%
Produkt	99,7
Monoamid	0,1
4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin	0,1
Dimethylisophthalat	0,1

Im Röntgendiffraktogramm wurden für das Produkt folgende Signale identifiziert:

2 theta	d/Angström	Absolute Intensität	Relative Intensität/%
4,99	17,69	10429,00	42,28
7,12	12,42	8059,00	32,67
10,11	8,75	3057,00	12,39
11,27	7,85	11217,00	45,47
12,19	7,26	4110,00	16,66
14,97	5,92	24667,00	100,00
16,00	5,54	5368,00	21,76
16,83	5,27	3289,00	13,33
17,76	4,99	6477,00	26,26
18,22	4,87	7616,00	30,88
18,88	4,70	9158,00	37,13
19,68	4,51	7802,00	31,63

20,82	4,27	11672,00	47,32
21,57	4,12	11646,00	47,21
22,67	3,92	17291,00	70,10
23,56	3,78	9127,00	37,00
24,78	3,59	5763,00	23,36
25,60	3,48	4740,00	19,22
26,70	3,34	5518,00	22,37
27,21	3,28	5428,00	22,01
28,52	3,13	4108,00	16,65
29,29	3,05	4554,00	18,46
30,48	2,93	5588,00	22,65
32,45	2,76	3628,00	14,71
33,45	2,68	4144,00	16,80
34,08	2,63	4649,00	18,85
36,22	2,48	4644,00	18,83
37,33	2,41	4463,00	18,09
38,37	2,35	4433,00	17,97
40,61	2,22	5763,00	23,36
41,32	2,18	6110,00	24,77
44,33	2,04	6077,00	24,64
46,49	1,95	5742,00	23,28

Beispiel 2 (Verfahrensvariante a):

In einem horizontal arbeitenden Zwangsmischer, welcher bei einer Froudezahl von 2,16 arbeitet, und mit Pflugscharen, einer Destillationskolonne und einem

5 Schutzgasanschluss ausgestattet ist, werden 2,5 mol Dibutylisophthalat (flüssig

- bei Raumtemperatur) und 5 mol 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (flüssig bei Raumtemperatur) bei einer Temperatur von 60 °C unter Stickstoff miteinander homogenisiert. Nach der Zugabe von 59,4 g einer Natriummethanolatlösung (25 gew.-%ig in Methanol) wird die Reaktionsmasse für eine Dauer von 180
- 5 Minuten bei 130 °C durchmischt. Zusätzlich wird ein Vakuum von 50 mbar angelegt. Der Alkohol aus der Katalysatorzubereitung und der während der Reaktion entstehende Alkohol werden aus dem Zwangsmischer destillativ entfernt. Nach dem Austragen des Feststoffs und Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurden 1075,6 g (Massenausbeute: 97,3 %) eines weißen Pulvers isoliert.
- 10 Die Schüttdichte des Produkts betrug ca. 0,53 g/cm<sup>3</sup>.

Eine HPLC-Analyse des weißen Feststoffes ergab folgende Zusammensetzung:

Stoff	mol-%
Produkt	99,7
Monoamid	0,1
4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin	0,1
Dimethylisophthalat	0,1

- 15 Im Röntgendiffraktogramm wurden für das Produkt dieselben charakteristischen Signale wie in Beispiel 1 angegeben beobachtet.

Beispiel 3 (Verfahrensvariante b):

- In einem Mehrhalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, N<sub>2</sub>-Einlass und
- 20 Innenthermometer löst man bei einer Temperatur von 30 °C 1 mol Isophthalsäuredimethylester in 8,6 mol 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 50 °C erhitzt und 23,76 g Natriummethanolat, gelöst in Methanol (25 gew.-%ig), hinzugegeben. Nach der Zugabe des Katalysators wird das Reaktionsgemisch für 4 Stunden auf
- 25 eine Temperatur von 90°C erhitzt. Das Polymeradditiv der Formel (I) fällt während dieser Zeit aus dem Reaktionsgemisch aus und wird nach Ablauf von 4 Stunden

bei Raumtemperatur abgesaugt. Nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz konnten 415 g eines weißen Feststoffs (94 % Ausbeute) isoliert werden.

Eine HPLC-Analyse des weißen Feststoffes ergab folgende Zusammensetzung:

5

Stoff	mol-%
Produkt	>99,7
Monoamid	<0,1
4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin	<0,1
Dimethylisophthalat	<0,1

Im Röntgendiffraktogramm wurden für das Produkt dieselben charakteristischen Signale wie in Beispiel 1 angegeben beobachtet. Die Schüttdichte des Produkts betrug 0,54g/cm<sup>3</sup>.

10

Beispiel 4 (Verfahrensvariante c):

In einem 4l Mehrhalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, N<sub>2</sub>-Einlass und Innenthermometer löst man bei einer Temperatur von 40 °C 1 mol

Isophthalsäuredimethylester und 2 mol 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in

15 1700 g n-Heptan. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 50 °C erhitzt und 23,76 g Natriummethanolat, gelöst in Methanol

(25 gew.-%ig) hinzugegeben. Nach der Zugabe des Katalysators wird das

Reaktionsgemisch für 6 Stunden auf eine Temperatur von 90 °C erhitzt. Das

Polymeradditiv der Formel (I) fällt während dieser Zeit aus dem Reaktionsgemisch

20 aus und wird nach Ablauf von 6 Stunden bei Raumtemperatur abgesaugt. Nach

Trocknung bis zur Gewichtskonstanz konnten 424 g eines weißen Feststoffs (96 % Ausbeute) isoliert werden.

25

Eine HPLC-Analyse des weißen Feststoffes ergab folgende Zusammensetzung:

Stoff	mol-%
Produkt	>99,5
Monoamid	0,2
4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin	0,2
Dimethylisophthalat	<0,1

5 Im Röntgendiffraktogramm wurden für das Produkt dieselben charakteristischen Signale wie in Beispiel 1 angegeben beobachtet. Die Schüttdichte des Produkts betrug 0,57 g/cm<sup>3</sup>.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

10 Herstellung von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-isophthalamid in der  $\alpha$ -Phase gemäß DE 60315329 T2 (Smp.: 272 °C):

In einen Reaktionskolben werden 0,95 mol (150,5 g) 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 1,07 mol (85,2 g) 50 gew.-%ige wässrige NaOH-Lösung zu 470 g Isopropanol und 260 g entmineralisiertem Wasser gegeben. Unter  
15 Rühren werden 0,5 mol (102,1 g) Isophthalsäuredichlorid zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt, wobei der Feststoff vollständig in Lösung geht. Es bilden sich 2 flüssige Phasen, von denen die organische Phase abgetrennt, mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert wird. Nach Abkühlung wird das Produkt abfiltriert, mit Wasser  
20 gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute des Reaktionsproduktes beträgt 200,0 g (95 % des theoretischen Werts)

Die Schüttdichte des Produkts beträgt ca. 0,20 g/cm<sup>3</sup>.

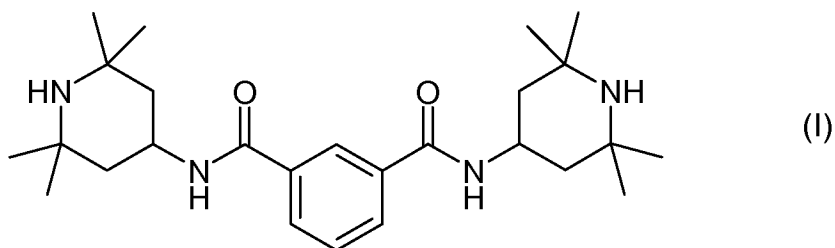
Im Röntgendiffraktogramm wurden folgende Signale identifiziert:

2 theta	d/Angström	Absolut Intensität	Relative Intensität/%
5,66	15,62	31473,00	100,00
9,33	9,48	7325,00	23,27
10,54	8,40	3475,00	11,04
11,28	7,84	7997,00	25,41
12,87	6,88	5399,00	17,15
14,14	6,26	5640,00	17,92
14,89	5,95	25649,00	81,50
15,16	5,84	28327,00	90,00
16,50	5,37	7164,00	22,76
16,91	5,24	13596,00	43,20
17,78	4,99	16524,00	52,50
19,67	4,51	10433,00	33,15
20,19	4,40	12160,00	38,64
21,79	4,08	11911,00	37,85
22,66	3,92	21629,00	68,72
23,68	3,76	17097,00	54,32
24,87	3,58	7694,00	24,45
26,77	3,33	10583,00	33,63
28,45	3,14	6061,00	19,26
30,72	2,91	6330,00	20,11
31,45	2,84	4019,00	12,77

32,02	2,79	3494,00	11,10
32,98	2,72	6001,00	19,07
34,03	2,63	5111,00	16,24
35,90	2,50	4840,00	15,38
37,62	2,39	4396,00	13,97
39,48	2,28	6330,00	20,11
40,61	2,22	6176,00	19,62
41,05	2,20	6250,00	19,86
43,13	2,10	9371,00	29,77
45,28	2,00	5454,00	17,33
47,17	1,93	5973,00	18,98
48,14	1,89	5824,00	18,50
58,99	1,57	4621,00	14,68

## Patentansprüche

## 1. Verbindung der Formel (I)

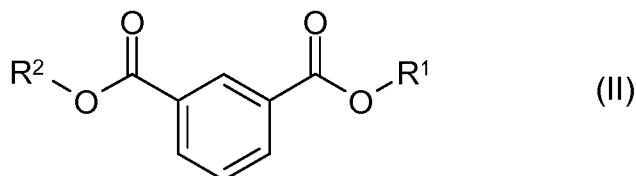


5

gekennzeichnet durch die charakteristischen Signale im Röntgenpulverdiagramm, gemessen mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung bei einem 2-Theta-Winkel von 15.0 und 22.7, die eine starke Intensität haben, und von 5.0, 11.3, 18.9, 20.8, 21.6 und 23.6, die eine mittlere Intensität haben.

10

## 2. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, durch Umsetzung mindestens eines Isophthalsäurediesters der Formel (II)



15

worin  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und für einen aliphatischen Rest stehen,

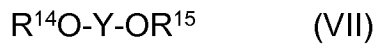
mit 2 Äquivalenten 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in Gegenwart mindestens eines Katalysators aus der Gruppe der Metallalkoholate und bei einer Reaktionstemperatur zwischen 50 und 150 °C.

20

## 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallalkoholat eine Verbindung der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) ist

25





wobei

- 5 R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> jeweils gleich oder verschieden sind und  
R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> für aliphatische Reste mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen stehen,  
X für ein Alkalimetall, und  
Y für ein Erdalkalimetall stehen.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallalkoholat Na-methanolat, K-methanolat, Li-methanolat, Na-ethanolat, K-ethanolat, Li-ethanolat, Na-n-propanolat, K-n-propanolat, Na-isopropanolat, K-isopropanolat, Na-butylat, K-butylat, Na-isobutylat, K-isobutylat, Na-sec.-butylat, K-sec.-butylat, Na-tert.-amylat, Na-amylat, K-amylat und/oder K-tert.-butylat ist.
- 15 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallalkoholat in Mengen von 1 bis 20 mol-%, bezogen auf Isophthalsäurediester, dem Reaktionsgemisch hinzugefügt wird.
- 20 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung lösungsmittelfrei und in einer Reaktionsapparatur aus der Gruppe der Mischer, Knetter und Extruder durchgeführt wird.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach der Zugabe des Katalysators für einen Zeitraum von 10 bis 400 Minuten bei der Reaktionstemperatur durch den Knetter, Mischer oder Extruder durchmischt wird.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Knetter oder Mischer mit Sigmaschaufeln, Mastikatorschaufeln, Pflugscharen, Beckerschaufeln und/oder Wurfpaddeln ausgerüstet ist.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Isophthalsäurediester in einem Überschuss an 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin gelöst wird.
- 5 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Isophthalsäurediester mit etwa zwei Äquivalenten 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und einem lipophilen flüssigen Kohlenwasserstoff oder einer Mischung solcher Kohlenwasserstoffe gelöst wird.
- 10 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Reaktion entstehende Alkohol aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 11, dadurch  
15 gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt der Formel (I) aus dem Reaktionsgemisch als Feststoff ausfällt.
13. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 als  
20 Polymeradditiv.
14. Verwendung nach Anspruch 13 zur Stabilisierung von Polymeren gegen Licht und Wärme und zur Verbesserung der Sauerstoff-Barriereigenschaften von Polymeren.
- 25 15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere Polyamide, Polyester oder EVOH sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/062301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07D211/58 C08K5/00 C08K5/3435  
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)  
C07D C08K

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.
X	CN 104 557 676 A (SHANXI CHEMICAL RES INST CO LTD) 29 April 2015 (2015-04-29) examples claims -----	1,13-15
X	CN 103 554 009 A (SHANXI CHEMICAL RES INST CO LTD) 5 February 2014 (2014-02-05) examples 1-5 claims -----	1,13-15
X	CN 103 508 938 A (YANTAI RUILONG CHEMICAL TECHNOLOGY CO LTD) 15 January 2014 (2014-01-15) examples 1-7 claims -----	1,13-15
	-/--	

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>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search  7 July 2016	Date of mailing of the international search report  18/07/2016
------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

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  Stix-Malaun, Elke
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/062301

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103 030 588 A (NANTONG CITY ZHENXING FINE CHEMICAL CO LTD) 10 April 2013 (2013-04-10) claims examples	1,13-15
X	----- WO 2004/016591 A1 (CLARIANT GMBH [DE]; MEHRER MATHIAS [DE]) 26 February 2004 (2004-02-26) claims examples 1-3	1-15
A	----- US 5 241 067 A (MYERS TERRY N [US]) 31 August 1993 (1993-08-31) Preparation methods; column 16 example 9b claims	1-15
A	----- CAIRA M R: "CRYSTALLINE POLYMORPHISM OF ORGANIC COMPOUNDS", TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 198, 1 January 1998 (1998-01-01), pages 163-208, XP001156954, ISSN: 0340-1022, DOI: 10.1007/3-540-69178-2_5 Chapter 3.1; page 165, last paragraph - page 166, paragraph 1 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/062301
---------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 104557676	A	29-04-2015	NONE
-----			
CN 103554009	A	05-02-2014	NONE
-----			
CN 103508938	A	15-01-2014	NONE
-----			
CN 103030588	A	10-04-2013	NONE
-----			
WO 2004016591	A1	26-02-2004	AT 368648 T 15-08-2007
		AU 2003255962 A1	03-03-2004
		CN 1671664 A	21-09-2005
		DE 60315329 T2	22-11-2007
		EP 1556350 A1	27-07-2005
		ES 2288224 T3	01-01-2008
		HK 1080838 A1	26-01-2007
		JP 4455331 B2	21-04-2010
		JP 2006505524 A	16-02-2006
		KR 20050050084 A	27-05-2005
		TW I318973 B	01-01-2010
		US 2006199963 A1	07-09-2006
		WO 2004016591 A1	26-02-2004
-----			
US 5241067	A	31-08-1993	US 5241067 A 31-08-1993
			US 5408008 A 18-04-1995
			US 5473001 A 05-12-1995
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C07D211/58 C08K5/00 C08K5/3435  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C07D C08K

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.
X	CN 104 557 676 A (SHANXI CHEMICAL RES INST CO LTD) 29. April 2015 (2015-04-29) Beispiele Ansprüche -----	1,13-15
X	CN 103 554 009 A (SHANXI CHEMICAL RES INST CO LTD) 5. Februar 2014 (2014-02-05) Beispiele 1-5 Ansprüche -----	1,13-15
X	CN 103 508 938 A (YANTAI RUILONG CHEMICAL TECHNOLOGY CO LTD) 15. Januar 2014 (2014-01-15) Beispiele 1-7 Ansprüche -----	1,13-15
	-/-	



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" 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

7. Juli 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/07/2016

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

Stix-Malaun, Elke

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 103 030 588 A (NANTONG CITY ZHENXING FINE CHEMICAL CO LTD) 10. April 2013 (2013-04-10) Ansprüche Beispiele	1,13-15
X	----- WO 2004/016591 A1 (CLARIANT GMBH [DE]; MEHRER MATHIAS [DE]) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Ansprüche Beispiele 1-3	1-15
A	----- US 5 241 067 A (MYERS TERRY N [US]) 31. August 1993 (1993-08-31) Preparation methods; Spalte 16 Beispiel 9b Ansprüche	1-15
A	----- CAIRA M R: "CRYSTALLINE POLYMORPHISM OF ORGANIC COMPOUNDS", TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY, SPRINGER, BERLIN, DE, Bd. 198, 1. Januar 1998 (1998-01-01), Seiten 163-208, XP001156954, ISSN: 0340-1022, DOI: 10.1007/3-540-69178-2_5 Chapter 3.1; Seite 165, letzter Absatz - Seite 166, Absatz 1 -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/062301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 104557676	A	29-04-2015	KEINE
CN 103554009	A	05-02-2014	KEINE
CN 103508938	A	15-01-2014	KEINE
CN 103030588	A	10-04-2013	KEINE
WO 2004016591	A1	26-02-2004	AT 368648 T 15-08-2007 AU 2003255962 A1 03-03-2004 CN 1671664 A 21-09-2005 DE 60315329 T2 22-11-2007 EP 1556350 A1 27-07-2005 ES 2288224 T3 01-01-2008 HK 1080838 A1 26-01-2007 JP 4455331 B2 21-04-2010 JP 2006505524 A 16-02-2006 KR 20050050084 A 27-05-2005 TW I318973 B 01-01-2010 US 2006199963 A1 07-09-2006 WO 2004016591 A1 26-02-2004
US 5241067	A	31-08-1993	US 5241067 A 31-08-1993 US 5408008 A 18-04-1995 US 5473001 A 05-12-1995