

(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
17. März 2005 (17.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/023905 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 85/00**,
79/04, 63/78, 69/28, B01J 19/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005653

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Mai 2004 (26.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 36 164.2 7. August 2003 (07.08.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAEMPF, Rudolf**
[DE/DE]; Pfarrgasse 22, 63584 Haingründau (DE).

(74) Anwalt: **MEYER-DULHEUER, Karl-Hermann**; Met-
zlerstr. 27, 60594 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYMERS BY MELT CONDENSATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYMEREN
DURCH SCHMELZKONDENSATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of polymers by melt condensation of a monomer respectively on its own or with at least one other monomer. Said method consists in esterifying or transesterifying the melted monomers in the presence of a catalyst, subsequently the esterified/transesterified product is placed in an annular disk reactor for precondensation, then the precondensation product is placed in an LVS annular disk reactor for polycondensation and, subsequently, the polycondensation product is placed in an HVS annular disk reactor in order to terminate polycondensation.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren durch Schmelzkondensation eines Monomeren jeweils mit sich selbst oder mit mindestens einem anderen Monomeren werden die aufgeschmolzenen Monomeren in Gegenwart eines Katalysators ver- bzw. umgeestert; anschliessend wird das Ver- /Umesterungsprodukt zur Vorkondensation einem Ringscheibenreaktor, danach das Vorkondensationsprodukt einem LVS-Ringscheibenreaktor zur Polykondensation und abschlies- send das Polykondensationsprodukt einem HVS-Ringscheibenreaktor zur End-Polykondensation aufgegeben.



WO 2005/023905 A1

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren durch Schmelzkondensation

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern und Polyetherketonen durch Schmelzkondensation eines Hydroxycarbonyl-, Dicarbonsäure-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Carboxyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- und Amino-Gruppen tragenden Monomers jeweils mit sich selbst oder mit mindestens einem der Monomere Diphenol, Dialkohol, Diamin und Carbonat.

Aus der DE-A-10059616 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten durch Umsetzen einer monomeren Carbonatkomponente mit mindestens einem Diphenol oder Dialkohol in Gegenwart eines Umesterungskatalysators bekannt, wobei die geschmolzenen Komponenten mit dem Umesterungskatalysator verrührt und ein Umesterungsprodukt erzeugt wird, das polykondensiert wird. Die erzeugten Polycarbonate sollen eine möglichst enge Molekulargewichtsverteilung und geringe Seitenkettenverzweigungen aufweisen, möglichst frei von schwarzen Partikeln sein, eine verschwindend geringe Gelbfärbung und nur einen geringen Gelgehalt besitzen. Das wird dadurch erreicht, dass das Umesterungsprodukt zur Polykondensation durch einen Vorreaktor, mindestens einen Zwischenreaktor und einen Endreaktor geleitet wird. Die in Serie geschalteten Reaktoren besitzen eine im wesentlichen horizontal angetriebene Welle mit daran befestigten Rührerelementen. Die Temperaturen im Vorreaktor liegen in einem Bereich von 220 bis 300 °C und im

Endreaktor in einem Bereich von 240 bis 350 °C, wobei der Druck im Vorreaktor 100 bis 800 mbar und im Endreaktor 0.1 bis 50 mbar beträgt. Die Anzahl der in Serie geschalteten Zwischenreaktoren liegt üblicherweise bei 1 bis 3. Aus jedem Reaktor werden die gebildeten Brüden abgesaugt. Die Verweilzeit der Schmelze im Vorreaktor und im Endreaktor beträgt jeweils 5 bis 120 min.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese technische Lehre auch zur kontinuierlichen Herstellung von Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern und Polyetherketonen durch Schmelzkondensation von Hydroxycarbonyl-, Dicarbonsäure-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphinat-, Carbonyl-, Carboxyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- und Amino-Gruppen tragenden Monomeren jeweils mit sich selbst oder mit mindestens einem der Monomere Diphenol, Dialkohol, Diamin und Carbonat einzusetzen; haben nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt.

Damit die vorstehend angeführten Polymere einen b-Index (Gelb-Blau-Stichigkeit) von < 10 , einen L-Index (Lichtdurchlässigkeit) > 80 und eine Polydispersität zwischen 2 und 5 aufweisen sowie der Gehalt an Gelen höchstens 1000 mg/1000 kg beträgt und nur wenige schwarze Partikel vorhanden sind, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass die aufgeschmolzenen Monomere einem Rührreaktor zugeführt und in diesem bei einer Temperatur von 150 bis 300 °C, einem Druck von $|500|$ bis $|5000|$ mbar und einer Verweilzeit von 10 bis 240 min in Gegenwart eines zugesetzten Katalysators ver- bzw. umgeestert werden, das erzeugte eine Viskosität von 0.1 bis 100 Pa·s aufweisende Ver- bzw. Umesterungsprodukt zur Vorkondensation in einem Ringscheibenreaktor bei einem Druck von 5 bis 95 % des in dem Rührreaktor herrschenden Drucks, einer Verweilzeit von 10 bis 90 min kontinuierlich auf eine gegenüber der Eintrittstemperatur um 30 bis 120 °C höhere Temperatur erhitzt und vorkondensiert wird, das eine Viskosität von 10 bis 1000 Pa·s aufweisende Vorkondensationsprodukt zur Polykondensation in wenigstens einem LVS-Ringscheibenreaktor bei einem Druck von 5 bis 95 % gegenüber dem in der Vorkondensationsstufe herrschenden Drucks verringerten Druck, bei einer Verweilzeit von 10 bis 90 min und einer Schergeschwindigkeit von mindestens 0.05/s kontinuierlich auf eine gegenüber der Eintrittstemperatur um 30 bis 70 °C höhere Temperatur erhitzt wird und das eine Viskosität von 100 bis 10000 Pa·s aufweisende

Polykondensationsprodukt zur End-Polykondensation in einem HVS-Ringscheibenreaktor bei einem Druck von 5 bis 95 % gegenüber dem in dem vorhergehenden LVS-Ringscheibenreaktor herrschenden Drucks verringerten Druck, einer Verweilzeit von 10 bis 90 min und einer Schergeschwindigkeit von mindestens 0.05/s kontinuierlich auf eine gegenüber der Eintrittstemperatur um 5 bis 70 °C höhere Temperatur erhitzt und anschließend ausgeleitet wird.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 8 angegeben.

Zweckmäßigerweise werden aus den bei der Ver-/Umesterung, der Vorkondensation, der Polykondensation und der End-Polykondensation anfallenden Spaltprodukte enthaltenden Brüden die Monomeren durch fraktionierende Kondensation oder durch Destillation gewonnen und in den Prozess zurückgeführt, wobei das Molverhältnis von frischem und zurückgeführtem Monomeren in dem Rührreaktor abhängig vom Dampfdruck der Monomeren zueinander und von den Reaktionsbedingungen 1 : 1.0001 bis 1 : 3.5, vorzugsweise 1 : 1.1 bis 1 : 2.5 beträgt. Die Brüden werden mit nur geringem Unterdruck abgesaugt, wobei sich Dampf- und Flüssigkeitsstrahlpumpen als besonders betriebssicher erwiesen haben.

Im Hinblick auf gute Farbwerte, geringe thermische Belastung und bei Polymeren mit strukturviskosem Verhalten ist es von Vorteil, die Temperatur des Vorkondensationsprodukts vor dem Eintritt in die Polykondensation und/oder des Polykondensationsprodukts vor dem Eintritt in die End-Polykondensation, beispielsweise durch Rohrbegleitheizung oder einen Wärmetauscher, um 2 bis 50 °C zu erhöhen.

Nach einem weiteren Erfindungsmerkmal kann es im Falle eines Polymerabbaus bei zu großer thermischer Belastung durch scherende Beanspruchung durch Reaktorelemente angebracht sein, die Temperatur des Vorkondensationsprodukts vor dem Eintritt in die Polykondensation und/oder des Polykondensationsprodukts vor dem Eintritt in die End-Polykondensation, beispielsweise durch Rohrbegleitkühlung oder einen Wärmetauscher, um 2 bis 30 °C zu erniedrigen.

Die kontinuierliche Herstellung von Polymeren durch Vorkondensation, anschließende Polykondensation und End-Polykondensation mittels drei in Reihe hintereinander angeordneten Ringscheibenreaktoren, die eine Pfropfenströmung mit nahezu gleicher örtlicher Verweildauer der Monomeren und eine breite Verweildauer gestatten, ist es möglich, die Temperatur in den Ringscheibenreaktoren stufenweise anzuheben und den zur Ausdampfung der Spaltprodukte notwendigen Unterdruck stufenweise anzupassen. Diese Anpassung hat den Vorteil, dass bei der Vorkondensation bei relativ niedriger Viskosität und gegenüber der Endpolykondensation relativ niedrigem Schmelzpunkt des Polymers niedrigere Temperaturen eingestellt werden können.

Um eine optimale Pfropfenströmung in den Ringscheibenreaktoren zu erreichen, beträgt das Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Innenraums 0.5 :1 bis 10 :1, vorzugsweise 2 :1 bis 5 :1.

Zur Anpassung an die mit sinkendem Druck ansteigende Menge an Spaltprodukten können zur Vermeidung hoher Strömungsgeschwindigkeiten und dem dadurch verursachten Mitreißen von kleinen Flüssigkeitspartikeln können einer oder mehrere der Ringscheibenreaktoren konisch gestaltet sein, wobei das Verhältnis von Länge zu Durchmesser $< 1.1 :1$, vorzugsweise 0.5 :1 bis 1 :1 an der engsten Stelle betragen kann.

Der zur Durchführung der Vorkondensation eingesetzte Ringscheibenreaktor besteht aus einem liegenden zylindrischen Behälter mit doppeltem Außenmantel für die Beheizung und das Einstellen der notwendigen Temperatur im Reaktionsraum, in dessen unteren Abschnitt von der Vorderseite her das Ver-/Umesterungsprodukt horizontal eintritt. Der Austrag des Vorkondensationsprodukts erfolgt an der Rückseite radial nach unten und dem Austrag gegenüberliegend der Brüdenabzug radial nach oben oder axial nach hinten oder unten. Im Reaktionsraum sind an einer durchgehenden Welle an Speichen befestigte Ringscheiben je nach zu verarbeitender Schmelzeviskosität einzeln oder im Verbund angeordnet. Die Ringscheiben rotieren in im unteren Abschnitt des Behälters befindliche durch Blechwände abgetrennten Kammern, die verhindern, dass das in den Reaktionsraum eintretende Ver-/Umesterungsprodukt diesen unvermischt bis zum

Austrag durchströmt. Die Blechwände sind mit besonders gestalteten Öffnungen versehen, die einen gezielten Produktaustausch von Kammer zu Kammer gewährleisten. Die Ringscheiben nehmen aus den bis zu etwa 75 % gefüllten Kammern das Ver-/Umesterungsprodukt auf und ziehen dieses auf der Ringscheibe mit. Nach Überschreiten der Horizontalen tritt die Wirkung der Schwerkraft immer stärker in Erscheinung und ermöglicht der haftenden Schicht auf zwei Wegen in die Kammern zurückzugelangen und dort wieder untergemischt zu werden. Der Weg entlang der Ringscheibe führt zu einem Stau, da das herablaufende gegen das hochgezogene Produkt anlaufen muss. Durch diese Behinderung wird ein senkrechtes Abfließen und Abtropfen von der Innenkante der Ringscheiben stark gefördert, und es entstehen über die gesamte freie Scheibenfläche dünne Schleier und Filme mit großer Oberfläche, die in den Sumpf zurückfließen und dort wieder untergemischt werden.

Die gegenüber dem Ver-/Umesterungsprodukt höheren Schmelzviskositäten des Vorkondensationsprodukts erfordern eine intensive Durchmischung, um Abbauerscheinungen bei der Polykondensation zu verhindern. Deshalb müssen Scherelemente in den Behälter eingebaut werden, um die Reaktorwände und die Rührscheiben abzureinigen und das Produkt neu zu verteilen bzw. unterzumischen. Das geschieht in dem sog. LVS-Ringscheibenreaktor (L=Low, V= viscosity, S=selfcleaning), der aus einem liegenden zylindrischen Behälter mit beheizbarem Doppelmantel und flacher Vorder- und Rückseite besteht. Das Vorkondensationsprodukt wird von der Vorderseite her horizontal in den unteren Abschnitt des Reaktors und/oder die Wellenlagerung im Deckel zugeführt. Der Brüdenabzug befindet sich am Ende des Reaktionsraums am Reaktorumfang oder in der Rückseite. Im vorderen Abschnitt, vorzugsweise im vorderen Drittel des Reaktors ist ein Wellenstummel mit mehreren über Speichen daran befestigten Ringscheiben und am Ende ein kurzer Wellenstummel mit einer daran befestigten Ringscheibe ... angeordnet. Diese Ringscheiben sind durch sich über die Länge des Reaktorgefäßes erstreckende Querelemente verbunden, an denen im Abschnitt zwischen den beiden Wellenstummeln weitere Ringscheiben befestigt sind, so dass das Rührwerk eine Art selbsttragenden Käfig darstellt. Die Querelemente haben eine schräge Anstellung und erfüllen Schöpffunktionen. Wahlweise kann der Austrag des Polymerprodukts mit einem speziellen Stator oder einem wandnahen Schaber ausgestattet werden.

Schaber und Ringscheiben streichen so dicht wie möglich an der Behälterwand entlang.

Zur Erzeugung des End-Polykondensationsprodukts wird das gegenüber dem Vorkondensationsprodukt eine vergleichsweise höhere Schmelzviskosität besitzende Polykondensationsprodukt einem sog. HVS-Ringscheibenreaktor (H=high, V=viscosity, S=selfcleaning) zugeführt, der aus einem zylindrischen Behälter mit beheizbarem Doppelmantel und mit flachen Deckeln auf der Vorder- und Rückseite besteht. Der Abzug für die Brüden liegt je nach Erfordernissen am Behälterumfang oder in der produktaustrittsseitigen Rückseite des Behälters. Der HVS-Ringscheibenreaktor weist im Reaktionsraum eine beheizbare Hohlwelle auf, die die rotierbaren Ringscheiben (Rührelemente) trägt. Zwischen den Ringscheiben sind eng daran anliegende Abstreifer so angeordnet, dass sowohl die Welle als auch die Ringscheiben in geringem Abstand randgänglich vorbeiführen, wobei ein Teil der Abstreifer durch eine entsprechende gestaltete Profilierung gleichzeitig als Stauelemente dienen. Das End-Polykondensationsprodukt wird durch einen radial angeordneten Auslaufstutzen ausgetragen.

Solche Ringscheibenreaktoren sind in der Z.: Kunststoffe 82 (1992) 1, S.17 bis 20 beschrieben.

Die Erfindung wird durch das in der Zeichnung vereinfacht dargestellte Verfahrensfließbild näher und beispielhaft erläutert.

Eine pulverförmige monomere Phosphatkomponente wird über Leitung 1 dem Vorlagebehälter 2 und pulverförmiges Diphenol über Leitung 3 dem Vorlagebehälter 4 zugeführt, aus diesen über Leitungen 5 bzw. 6 Dosierschnecken 7 bzw. 8 aufgegeben. Die Austräge der Dosierschnecken 7,8 werden über Leitungen 9,10 kontinuierlich in die mit Wärmetauschern 11,12 und Rührwerken 13,14 versehenen Aufschmelzer 15 bzw.16 eingetragen. Aus den beiden begleitbeheizten Schmelzeumpumpleitungen 17,18 werden die durch die Stöchiometrie der Ver-/Umesterungsreaktion festgelegten aliquoten Massenströme der aufgeschmolzenen Monomeren über die Leitungen 19,20 in den mit einer Kammer 21 und einem Rührwerk 22 ausgestatteten beheizbaren Kesselreaktor 23 gefördert, dem über

Leitung 24 aus dem Vorlagebehälter 25 ein Mischkatalysator zugeführt wird. Das durch die Reaktion der beiden Monomeren erzeugte Ver-/Umesterungsprodukt wird über Leitung 26 in den beheizbaren Ringscheibenreaktors 27 zum Zwecke der Vorkondensation eingespeist. Die bei der Ver-/Umesterung gebildeten Brüden strömen über Leitung 28 zur Destillationskolonne 29, in der die mitgeführten Spaltprodukte über Kopf durch Leitung 30 abgeführt werden. Über Leitung 31 werden die Brüden mittels eines nicht näher beschriebenen Dampf- oder Flüssigkeitsstrahler-Systems aus dem Ringscheibenreaktor 27 abgesaugt, in dem Behälter 32 kondensiert, über Leitung 33 dem Sammelbehälter 34 aufgegeben und über Leitung 35 der Destillationskolonne 29 zugeleitet. Das den Ringscheibenreaktor 27 verlassende Vorkondensationsprodukt strömt über Leitung 36 über die Lagerung der Rührwelle in den LVS-Ringscheibenreaktor 37, aus dem die Brüden mittels eines nicht näher beschriebenen Dampf- oder Flüssigkeitsstrahler-Systems über Leitung 38 abgesaugt, in dem Behälter 39 kondensiert, über Leitung 40 dem Sammelbehälter 34 zugeführt und von dort über Leitung 35 der Destillationskolonne 29 aufgegeben werden. Das über Leitung 41 aus dem LVS-Ringscheibenreaktor 37 austretende Polykondensationsprodukt wird mittels mindestens einer Zahnradpumpe 42 dem HVS-Ringscheibenreaktor 43 zugeführt. Mittels eines nicht weiter erläuterten Dampf- oder Flüssigkeitsstrahler-Systems werden die Brüden über Leitung 44 abgesaugt, in dem Behälter 45 kondensiert, über Leitung 46 dem Sammelbehälter 47 und aus diesem über Leitung 48 der Destillationskolonne 29 zugeführt. Das End-Polykondensationsprodukt wird über Leitung 49 unter Verwendung einer Zahnradpumpe 50 ausgeleitet und der Weiterverarbeitung zugeführt.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren durch mehrere Ausführungsbeispiele erläutert. Die Vorkondensation wird in einem Ringscheibenreaktor mit einem Reaktionsraumvolumen von 50 l und einem Verhältnis von Länge : Durchmesser von 6 durchgeführt. Die Polykondensation erfolgt in einem LVS-Ringscheibenreaktor mit einem Reaktionsraumvolumen von 48 l und einem Verhältnis von Länge : Durchmesser von 4. Für die End-Polykondensation wird ein HVS-Ringscheibenreaktor mit einem Reaktionsraumvolumen von 45 l und einem Verhältnis von Länge : Durchmesser von 2.5 eingesetzt. Der Durchsatz beträgt bezogen auf die Menge an End Polykondensationsprodukt 50 kg/h. Die

mittlere Verweilzeit der Produkte in den einzelnen Ringscheibenreaktoren wird mittels Tracermarkierung bestimmt.

1. Ausführungsbeispiel

Pulverförmiges Bisphenol A wird aus dem Vorlagebehälter 2 und pulverförmiges Diphenylmethylphosphat aus dem Vorlagebehälter 4 kontinuierlich in die Aufschmelzer 15 bzw. 16 eingebracht und die durch die Stöchiometrie der Reaktion festgelegten aliquoten Massenströme aufgeschmolzener Monomeren in den Rührkesselreaktor 23 gefördert. Aus der Vorlage 25 erfolgt die Zugabe eines Mischkatalysators, bestehend aus einem Alkalisalz des Bisphenols und Zinkacetat, in den Rührkesselreaktor 23. Die Reaktion der beiden Monomeren erfolgt bei einer Temperatur von 240 °C und einem Druck von 800 mbar. Die dabei frei werdenden Phenole werden zur Bestimmung des Reaktionsfortschritts aufgefangen und gewogen. Das aus dem Rührkesselreaktor 23 austretende Umesterungsprodukt besitzt noch eine niedrige Schmelzviskosität und enthält noch geringe Mengen an unreaktierten Monomeren. Die Molekulargewichtsverteilung, der Restgehalt an Monomeren und das mittlere Molekulargewicht werden mittels Chromatographie überwacht. Das Umesterungsprodukt wird in den mit einem Druck von 200 mbar betriebenen Ringscheibenreaktor 27 eingetragen, in dem über die Länge des Reaktionsraums eine kontinuierliche Aufheizung von 240 °C auf 280 °C erfolgt. Dabei wird das Umesterungsprodukt durch die mit Lochungen versehenen rotierenden Ringscheiben in dünnen Filmen großer Oberfläche bei einer Verweilzeit von 30 min zu Kettenlängen von 10 Wiederholungseinheiten kondensiert. Die gebildeten Spaltprodukte werden abgesaugt, kondensiert und der Destillation 29 zur Wiederverarbeitung zugeführt. Aus dem Ringscheibenreaktor 27 strömt das Vorkondensationsprodukt in den mit einem Druck von 15 mbar betriebenen LVS-Ringscheibenreaktor 37, über dessen Reaktionsraumlänge das Vorkondensationsprodukt innerhalb von 20 min auf eine Temperatur von 305 °C aufgeheizt wird. Durch das auf eine Kettenlänge von 20 bis 55 Wiederholungseinheiten kondensierbare Polykondensationsprodukt ist es erforderlich, das Vorkondensationsprodukt einer Scherverformung durch entsprechend angebrachte Scherelemente zu unterwerfen und dadurch eine intensive Vermischung zu erhalten. Aus dem LVS-Ringscheibenreaktor 37

gelangt das Polykondensationsprodukt in den HVS-Ringscheibenreaktor 43, in dem dieses bei einem Druck von 1.5 mbar und einer Verweilzeit von 20 min kontinuierlich über der Länge des Reaktorraums auf eine Temperatur von 330 °C erhitzt und dabei die Polykondensation zu Ende geführt wird. Da die Schmelzviskosität des Polykondensationsprodukts über die Länge des Reaktionsraums kontinuierlich zunimmt, unterliegt das Polymerisationsprodukt einer erhöhten Scherverformung. Das aus dem HVS-Ringscheibenreaktor 43 austretende End-Polykondensationsprodukt weist nur eine geringe Gelbverfärbung durch Abbauprodukte, äußerst geringe Anteile an Gelen und schwarzen Partikeln sowie eine enge Molekulargewichtsverteilung auf.

2. Ausführungsbeispiel

Der Rührkesselreaktor 23 wird mit Therephthalsäure, Isophthalsäure und Bisphenol A im molaren Verhältnis von 1 : 0.75 : 1.75 beaufschlagt. Die Reaktion der Monomeren wird bei einer Temperatur von 280 °C und einem Druck von 800 mbar eingeleitet. Das dabei frei werdende Wasser wird zur Bestimmung des Reaktionsfortschritts gesammelt und gewogen. Das aus dem Kesselreaktor 23 austretende Veresterungsprodukt wird dem Ringscheibenreaktor 27 zugeführt und in diesem bei einem Druck von 250 mbar und einer Verweilzeit von 45 min über die Länge des Reaktorraums kontinuierlich von einer Temperatur von 280 °C auf eine Temperatur von 300 °C aufgeheizt und vorkondensiert. Die gebildeten Spaltprodukte werden abgesaugt und in die Destillationskolonne 29 geleitet. Das Vorkondensationsprodukt strömt in den LVS-Ringscheibenreaktor 37 und wird in diesem bei einem Druck von 25 mbar und einer Verweilzeit von 20 min über die Länge des Reaktionsraums kontinuierlich auf eine Temperatur von 320 °C aufgeheizt. Das den LVS-Ringscheibenreaktor 37 verlassende Polykondensationsprodukt gelangt dann in den HVS-Ringscheibenreaktor 43, in dem dieses bei einem Druck von 0.5 mbar und einer Verweilzeit von 25 min über die Länge des Reaktionsraums kontinuierlich auf eine Temperatur von 330 °C aufgeheizt und die Polykondensation zu Ende geführt wird. Das aus dem HVS-Ringscheibenreaktor 43 ausgetragene End-Polykondensationsprodukt zeigt nur eine geringe Gelbfärbung durch Abbauprodukte, äußerst geringe Anteile an Gelen und schwarzen Partikeln sowie eine enge Molekulargewichtsverteilung.

Das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn dem Gemisch aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und Bisphenol A als Katalysator noch ein Alkalisalz des Bisphenols zugesetzt wird.

3. Ausführungsbeispiel

Aus vier Vorlagen wird der Rührkesselreaktor 23 mit Terephthalsäure, Isophthalsäure, p-Phenylendiamin und o-Phenylendiamin im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 1.03 : 1 gespeist. Aus einer weiteren Vorlage erfolgt die Zugabe eines Katalysators in Form einer titanorganischen Verbindung. Die Reaktion der Monomeren erfolgt bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 1000 mbar. Das dabei frei werdende Wasser wird zur Bestimmung des Reaktionsfortschritts aufgefangen und gewogen. Aus dem Rührkesselreaktor 23 gelangt das Veresterungsprodukt in den Ringscheibenreaktor 27, in dem die Vorkondensation bei einem Druck von 500 mbar, einer Verweilzeit von 25 min und einer kontinuierlichen Aufheizung von einer Temperatur von 180 °C auf eine Temperatur von 250 °C über die Länge des Reaktionsraums durchgeführt wird. Die dabei entstehenden Spaltprodukte werden abgesaugt und der Destillationskolonne 29 zugeführt. Das Vorkondensationsprodukt fließt aus dem Ringscheibenreaktor 27 in den LVS-Ringscheibenreaktor 37, in dem ein Druck von 25 mbar herrscht. Bei einer Verweilzeit von 20 min wird das Vorkondensationsprodukt über die Länge des Reaktorraums kontinuierlich auf eine Temperatur von 270 °C aufgeheizt und dabei polykondensiert. Aus dem LVS-Ringscheibenreaktor 37 wird das Polykondensationsprodukt in den HVS-Ringscheibenreaktor 43 gefördert, in dem bei einem Druck von 0.5 mbar und einer Verweilzeit von 15 min die Polykondensation bei einer kontinuierlichen Aufheizung über die Länge des Reaktionsraums auf eine Temperatur von 300 °C die Polykondensation zu Ende geführt wird. Das End-Polykondensationsprodukt besitzt die gleichen vorteilhaften Eigenschaften, die auch die End-Polykondensationsprodukte der vorhergehenden Ausführungsbeispiele aufweisen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern und Polyetherketonen durch Schmelzkondensation eines Hydroxycarbonyl-, Dicarbonsäure-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosfono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Carboxyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- und Amino-Gruppen tragenden Monomers jeweils mit sich selbst oder mit mindestens einem der Monomere Diphenol, Dialkohol, Diamin und Carbonat, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgeschmolzenen Monomere einem Rührreaktor (23) zugeführt und in diesem bei Temperaturen von 150 bis 300 °C, einem Druck von | 500 | bis | 5000 | mbar und einer Verweilzeit von 10 bis 240 min in Gegenwart eines zugesetzten Katalysators ver- bzw. umgeestert werden, das erzeugte eine Viskosität von 0.1 bis 100 Pa·s aufweisende Ver- bzw. Umesterungsprodukt zur Vorkondensation in einem Ringscheibenreaktor (27) bei einem Druck von 5 bis 95 % des in dem Rührreaktor herrschenden Drucks, bei einer Verweilzeit von 10 bis 90 min kontinuierlich auf eine gegenüber der Eintrittstemperatur um 30 bis 120 °C höhere Temperatur erhitzt wird, das eine Viskosität von 10 bis 1000 Pa·s aufweisende Vorkondensationsprodukt zur Polykondensation in wenigstens einem LVS-Ringscheibenreaktor (37) bei einem um 5 bis 95 % gegenüber dem in der Vorkondensationsstufe herrschenden Drucks verminderten Druck, bei einer Verweilzeit von 10 bis 90 min und bei einer Schergeschwindigkeit von mindestens 0.05/s kontinuierlich auf eine gegenüber der Eintrittstemperatur um 30 bis 70 °C höhere Temperatur erhitzt wird und das eine Viskosität von 100 bis 10000 Pa·s aufweisende Polykondensationsprodukt zur End-Polykondensation in einem HVS-Ringscheibenreaktor (43) bei einem Druck um 5 bis 95% gegenüber dem in dem vorhergehenden LVS-Ringscheibenreaktor herrschenden Drucks verminderten Druck, einer Verweilzeit von 10 bis 90 min und einer Schergeschwindigkeit von mindestens 0.05/s kontinuierlich auf eine gegenüber der Eintrittstemperatur um 5 bis 70 °C höhere Temperatur erhitzt und anschließend ausgeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus den bei der Ver- bzw. Umesterung, der Vorkondensation, der Polykondensation und der End-Polykondensation anfallenden Spaltprodukte enthaltenden Brüden die Monomere

durch fraktionierende Kondensation oder durch Destillation (29) zurückgewonnen und in den Prozess zurückgeführt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von frischem und zurückgeführtem Monomeren in dem Rührreaktor (23) abhängig vom Dampfdruck der Monomeren zueinander und von den Reaktionsbedingungen 1 : 1.0001 bis 1 : 3.5, vorzugsweise 1 : 1.1 bis 1 : 2.5 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Vorkondensationsprodukts vor dem Eintritt in die Polykondensationsstufe (37) und/oder das Polykondensationsprodukt vor dem Eintritt in die End-Polykondensationsstufe (43) um 2 bis 50 °C erhöht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Vorkondensationsprodukts vor dem Eintritt in die Polykondensationsstufe (37) und/oder das Polykondensationsprodukt vor dem Eintritt in die End-Polykondensationsstufe (43) um 2 bis 30 °C erniedrigt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein festes Monomer mit mindestens einem geschmolzenen oder flüssigen Monomer zu einer Paste oder einer Suspension vermischt und das Gemisch dem Rührreaktor zugeführt wird.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Vorkondensationsstufe (27) und Polykondensationsstufe (37) und/oder zwischen der Polykondensationsstufe und End-Polykondensationsstufe (43) ein Wärmetauscher angeordnet ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen dem Rührreaktor (23) und der Vorpolykondensationsstufe (27) sowie die zwischen der Vorkondensationsstufe und/oder der Polykondensationsstufe (37) und/oder End-Polykondensationsstufe (43) verlaufenden Rohrleitungen (26,36,41) mit einem Heizmantel ausgestattet sind.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die den Ringscheibenreaktoren (27,37,43) zugeführten Produkte jeweils über die Lagerung der Welle einspeisbar sind.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in zwischen den Ringscheibenreaktoren (27,37,43) angebrachten Produktleitungen (36,41) jeweils wenigstens eine Zahnradpumpe (42) mit in festem Abstand gekoppelten Zahnrädern eingebaut ist.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 22. November 2004 (22.11.04) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-10 durch neue Ansprüche 1-9 ersetzt (3 Seiten)]

5 Neue Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polysulfonen, Polyaryla-
ten, Polyamiden, Polyarylenethern, Polyphosphonaten, und Polyetherketonen
durch Schmelzkondensation eines Hydroxycarbonyl-, Dicarbonsäure-, An-
hydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-,
15 Carbonyl-, Carboxyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- und Amino-Gruppen tragen-
den Monomers jeweils mit sich selbst oder mit mindestens einem der Monome-
re Diphenol, Dialkohol, Diamin und Carbonat, wobei die aufgeschmolzenen
Monomere einem Rührreaktor (23) zugeführt und in diesem bei Temperaturen
von 150 bis 300°C, einem Druck von 500 bis 5000 mbar und einer Verweilzeit
20 von 10 bis 240 min in Gegenwart eines zugesetzten Katalysators umgesetzt
werden, das erzeugte, eine Viskosität von 0.1 bis 100 Pa·s aufweisende Um-
setzungsprodukt zur Vorkondensation in einem Ringscheibenreaktor (27) bei
einem Druck von 5 bis 95% des in dem Rührreaktor (23) herrschenden Drucks,
bei einer Verweilzeit von 10 bis 90 min kontinuierlich auf eine gegenüber der
25 Eintrittstemperatur um 30 bis 120°C höhere Temperatur erhitzt wird, das eine
Viskosität von 10 bis 1000 Pa·s aufweisende Vorkondensationsprodukt zur Po-
lykondensation in wenigstens einem LVS-Ringscheibenreaktor (37) bei einem
um 5 bis 95% gegenüber dem in der Vorkondensationsstufe herrschenden
Druck verminderten Druck, bei einer Verweilzeit von 10 bis 90 min und bei einer
30 Schergeschwindigkeit von mindestens 0.05/s kontinuierlich auf eine gegenüber
der Eintrittstemperatur um 30 bis 70°C höhere Temperatur erhitzt wird und das
eine Viskosität von 100 bis 10000 Pa·s aufweisende Polykondensationsprodukt
zur End-Polykondensation in einem HVS-Ringscheibenreaktor (43) bei einem
um 5 bis 95% gegenüber dem in dem vorhergehenden LVS-
Ringscheibenreaktor (37) herrschenden Druck verminderten Druck, einer Ver-
35 weilzeit von 10 bis 90 min und einer Schergeschwindigkeit von mindestens
0.05/s kontinuierlich auf eine gegenüber der Eintrittstemperatur um 5 bis 70°C
höhere Temperatur erhitzt und anschließend ausgeleitet wird, dadurch ge-

28. Oktober 2004

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

- 5 **kennzeichnet**, dass aus den bei der Umsetzung der anfallenden Spaltprodukte enthaltenden Brüden die Monomere durch fraktionierende Kondensation oder Destillation (29) zurück gewonnen und in den Prozess zurückgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mol-
10 verhältnis von frischem und zurückgeführtem Monomeren in dem Rührreaktor (23) abhängig vom Dampfdruck der Monomeren zueinander und von den Reaktionsbedingungen 1:1.0001 bis 1:3.5, vorzugsweise 1:1.1 bis 1:2.5, beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Temperatur des Vorkondensationsprodukts vor dem Eintritt in die Polykondensationsstufe (37) und/oder das Polykondensationsprodukt vor dem Eintritt in die End-Polykondensationsstufe (43) um 2 bis 50°C erhöht wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Temperatur des Vorkondensationsprodukts vor dem Eintritt in die Polykondensationsstufe (37) und/oder das Polykondensationsprodukt vor dem Eintritt in die End-Polykondensationsstufe (43) um 2 bis 30°C erniedrigt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
25 dass mindestens ein festes Monomer mit mindestens einem geschmolzenen oder flüssigen Monomer zu einer Paste oder einer Suspension vermischt und das Gemisch dem Rührreaktor (23) zugeführt wird.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche
30 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Vorkondensationsstufe (27) und Polykondensationsstufe (37) und/oder zwischen der Polykondensationsstufe (37) und End-Polykondensationsstufe (43) ein Wärmetauscher angeordnet ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zwi-
35 schen dem Rührreaktor (23) und der Vorkondensationsstufe (27) sowie die zwischen der Vorkondensationsstufe (27) und/oder der Polykondensationsstufe

- 5 (37) und/oder End-Polykondensationsstufe (43) verlaufenden Rohrleitungen
(26, 36, 41) mit einem Heizmantel ausgestattet sind.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet,
net, dass die den Ringscheibenreaktoren (27, 37, 43) zugeführten Produkte
10 jeweils über die Lagerung der Welle einspeisbar sind.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
dass in zwischen den Ringscheibenreaktoren (27, 37, 43) angebrachten Pro-
duktleitungen (36, 41) jeweils wenigstens eine Zahnrادpumpe (42) mit in fes-
15 tem Abstand gekoppelten Zahnrädern eingebaut ist.

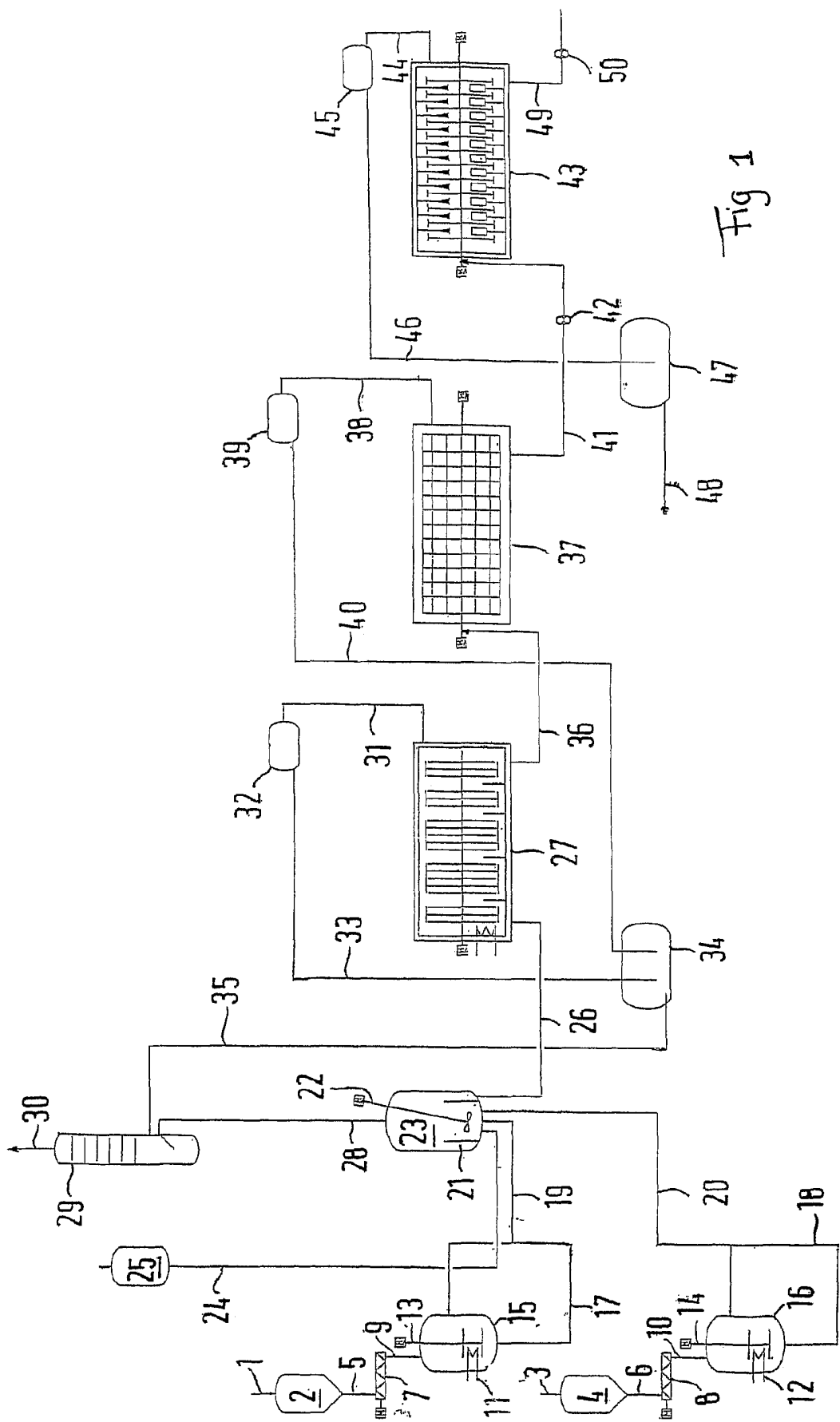


Fig 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/005653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G85/00 C08G79/04 C08G63/78 C08G69/28 B01J19/18

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 7 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/44244 A (KAEMPF RUDOLF ; WILHELM FRITZ (DE); ZIMMER AG (DE)) 6 June 2002 (2002-06-06) page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 2 - page 5, paragraph 2; claims; figures; examples -----	1-10
A	KAEMPF R: "POLYMERISIEREN IM RINGSCHLEIBENREAKTOR" KUNSTSTOFFE, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 82, no. 1, 1992, pages 17-20, XP001074296 ISSN: 0023-5563 cited in the application abstract page 17, left-hand column, paragraph 1 - page 20, right-hand column, paragraph 2 ----- -/--	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

2 September 2004

Date of mailing of the international search report

14/09/2004

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

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005653

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 03/093345 A (WILHELM FRITZ ; ZIMMER AG (DE); REISEN MICHAEL (DE)) 13 November 2003 (2003-11-13) page 1, paragraph 1 page 3, paragraph 1 - page 3, last paragraph page 5, last paragraph - page 7, paragraph 2; claims; figures; examples -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005653

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0244244	A	06-06-2002	DE 10059616 A1	06-06-2002
			AU 1828902 A	11-06-2002
			CN 1478117 T	25-02-2004
			WO 0244244 A1	06-06-2002
			EP 1341837 A1	10-09-2003
			JP 2004514772 T	20-05-2004
			US 2004106765 A1	03-06-2004
WO 03093345	A	13-11-2003	DE 10219671 A1	20-11-2003
			CN 1454913 A	12-11-2003
			WO 03093345 A1	13-11-2003
			EP 1444286 A1	11-08-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005653

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G85/00 C08G79/04 C08G63/78 C08G69/28 B01J19/18

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/44244 A (KAEMPF RUDOLF ; WILHELM FRITZ (DE); ZIMMER AG (DE)) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Seite 1, Absatz 1 Seite 2, Absatz 2 - Seite 5, Absatz 2; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele	1-10
A	KAEMPF R: "POLYMERISIEREN IM RINGSCHLEIBENREAKTOR" KUNSTSTOFFE, CARL HANSER VERLAG. MÜNCHEN, DE, Bd. 82, Nr. 1, 1992, Seiten 17-20, XP001074296 ISSN: 0023-5563 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 17, linke Spalte, Absatz 1 - Seite 20, rechte Spalte, Absatz 2	1-10
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2004

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

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005653

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 03/093345 A (WILHELM FRITZ ; ZIMMER AG (DE); REISEN MICHAEL (DE)) 13. November 2003 (2003-11-13) Seite 1, Absatz 1 Seite 3, Absatz 1 - Seite 3, letzter Absatz Seite 5, letzter Absatz - Seite 7, Absatz 2; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005653

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0244244	A	06-06-2002	DE	10059616 A1	06-06-2002
			AU	1828902 A	11-06-2002
			CN	1478117 T	25-02-2004
			WO	0244244 A1	06-06-2002
			EP	1341837 A1	10-09-2003
			JP	2004514772 T	20-05-2004
			US	2004106765 A1	03-06-2004
WO 03093345	A	13-11-2003	DE	10219671 A1	20-11-2003
			CN	1454913 A	12-11-2003
			WO	03093345 A1	13-11-2003
			EP	1444286 A1	11-08-2004