

(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
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/011941 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 63/82**,
63/78

LUINSTRA, Gerrit [NL/DE]; Burgstrasse 6, 68165
Mannheim (DE). **SAVA, Xavier** [FR/DE]; N3, 3, 68161
Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07936

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juli 2002 (17.07.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 046.6 31. Juli 2001 (31.07.2001) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

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

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 17. Juli 2003

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SLANY, Michael**
[DE/DE]; Römerstrasse 12, 67281 Kirchheim (DE).

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

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF THERMOPLASTIC POLY(3-HYDROXYALKANOATES)

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THERMOPLASTISCHEN POLY(3-HYDROXYALKANOAT-
TEN)

(57) Abstract: A method for the production of thermoplastic poly(3-hydroxyalkanoates) having a molecular weight of more than 6.000 g/mol and a melting point of 70 -170°C by reacting an oxirane compound with carbon monoxide in the presence of a transition metal catalyst chelated with neutral Lewis bases with rhodium (0), nickel(0), iron (0), cobalt (0) or palladium (0) as a central metal and in the presence of diisocyanates, orthoesters, acetalene, anhydrides, P₂O₅, MgO, MgCl₂, MgSO₄, zeolites or mixtures thereof at a pressure of 1 - 250 bars and at a temperature ranging from room temperature to 150°C.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Poly(3-hydroxyal- kanoaten) mit einem Molekularge-
wicht grösser 6.000 g/mol und einem Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 170 °C durch Umsetzung einer Oxiranverbindung mit
Kohlenmonoxid in Gegenwart eines mit neutralen Lewis-Basen chelatisierten Übergangsmetallkatalysators mit Rhodium(0), Ni-
ckel(0), Eisen(0), Cobalt (0) oder Palladium (0) als Zentralmetall sowie in Gegenwart von Diisocyanaten, Orthoestern, Acetalen,
Anhydriden, P₂O₅, MgO, MgCl₂, MgSO₄, Zeolithen oder deren Mischungen bei einem Druck im Bereich von 1 bis 250 bar und einer
Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 150 °C.



WO 03/011941 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/82 C08G63/78

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

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, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 08 627 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 12 September 1996 (1996-09-12) claim 1 example 1	1-10
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 169753 A (TOKUYAMA CORP), 30 June 1997 (1997-06-30) abstract	1-10
A	--- GB 1 020 575 A (ICI LTD) 23 February 1966 (1966-02-23) page 1, column 2, line 49 - line 73 claim 4 --- -/--	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

30 January 2003

Date of mailing of the international search report

02 03 03

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

Lauteschlaeger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07936

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 577 206 A (SHELL INT RESEARCH) 5 January 1994 (1994-01-05) claim 7 example 7 page 3, line 10 - line 12 ---	1-10
A	US 5 281 691 A (HUBBS JOHN C ET AL) 25 January 1994 (1994-01-25) claim 1 column 7, paragraph 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP02/07936

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

On the basis of the prior review under PCT Rule 40.2(e), all additional fees are to be refunded.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely:

1. Claims: 1-10 (in part)

Claims 1-10 relate to a method for the production of thermoplastic PHAs by means of the carbonylation of epoxides under specific reaction conditions in the presence of a catalyst (A) and a compound (B). By the use of the compounds (B), thermoplastic (higher-molecular-weight) PHAs are obtained.

I. Some of the compounds (B) are organic multifunctional compounds (type (B)I) which are reactive with the free groups of the intermediately-formed PHAs and under the conditions as per the application certainly lead to chain lengthening; they are clearly inserted into the PHA. The application contains no general definition as to the amounts that should be used.

As per the prior art (DE-A-195 08 627), PHAs linked to diisocyanate groups and having thermoplastic properties (and which are therefore certainly higher-molecular-weight) were obtained. Diisocyanates are likewise indicated as compounds (B)I in the application. In both cases, therefore, PHAs linked to multifunctional organic elements (e.g. diisocyanate) are obtained.

In contrast to the above-mentioned DE-document, the application treats of a one-pot method, whereas in the DE-document, a PHA is initially synthesised (by the carbonylation of epoxides in the presence of a catalyst) and the diisocyanate is then added.

2. Claims: 1-10 (in part)

II. The remaining compounds (B) (type (B)II) are purely inorganic compounds which clearly are not integrated into the polymer and thus increase the molecular weight of the polymer by means of a completely different active mechanism, clearly making use of what are known as "promoters".

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP02/07936

For these compounds (B), a completely different prior art is relevant. Promoters are normally added to the epoxide/CO reaction system in a one-pot reaction. The difference with respect to the closest prior art and the problem that is solved as a result are therefore completely different than for the compounds of the type (B)I.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07936

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19508627	A	12-09-1996	DE 19508627 A1	12-09-1996
			WO 9628488 A1	19-09-1996

JP 09169753	A	30-06-1997	NONE	

GB 1020575	A	23-02-1966	NONE	

EP 0577206	A	05-01-1994	EP 0577206 A2	05-01-1994
			CA 2099200 A1	30-12-1993
			CN 1082540 A ,B	23-02-1994
			DE 69320556 D1	01-10-1998
			DE 69320556 T2	11-02-1999
			ES 2119856 T3	16-10-1998
			JP 3281125 B2	13-05-2002
			JP 6065223 A	08-03-1994
			SG 49666 A1	15-06-1998
			US 5310948 A	10-05-1994
			US 5359081 A	25-10-1994

US 5281691	A	25-01-1994	AT 184294 T	15-09-1999
			CA 2138034 A1	06-01-1994
			DE 69326341 D1	14-10-1999
			DE 69326341 T2	03-02-2000
			DK 648238 T3	20-12-1999
			EP 0648238 A1	19-04-1995
			EP 0909789 A2	21-04-1999
			ES 2135482 T3	01-11-1999
			GR 3031600 T3	31-01-2000
			JP 8500131 T	09-01-1996
			MX 9303692 A1	31-01-1994
			WO 9400506 A1	06-01-1994
			US 5391708 A	21-02-1995
			US 5552515 A	03-09-1996
			US 5625029 A	29-04-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07936

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
PK 7 C08G63/82 C08G63/78

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

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

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

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 08 627 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 12. September 1996 (1996-09-12) Anspruch 1 Beispiel 1	1-10
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 169753 A (TOKUYAMA CORP), 30. Juni 1997 (1997-06-30) Zusammenfassung	1-10
A	--- GB 1 020 575 A (ICI LTD) 23. Februar 1966 (1966-02-23) Seite 1, Spalte 2, Zeile 49 - Zeile 73 Anspruch 4 --- -/-	1-10

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

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

Lauteschlaeger, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 577 206 A (SHELL INT RESEARCH) 5. Januar 1994 (1994-01-05) Anspruch 7 Beispiel 7 Seite 3, Zeile 10 - Zeile 12 ---	1-10
A	US 5 281 691 A (HUBBS JOHN C ET AL) 25. Januar 1994 (1994-01-25) Anspruch 1 Spalte 7, Absatz 1 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/07936

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

Aufgrund des Ergebnisses der vorläufigen Überprüfung
gemäß Regel 40.2(e) PCT sind alle zusätzlichen Gebühren zu erstatten.

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-10: Teilweise

Ansprüche 1-10 beziehen sich auf ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen PHA's mittels Carbonylierung von Epoxiden unter bestimmten Reaktionsbedingungen in Gegenwart eines Katalysators (A) und einer Verbindung (B). Durch Einsatz der Verbindungen (B) werden thermoplastische (höhermolekulare) PHA's erhalten.

I. Einen Teil der Verbindungen (B) stellen organische multifunktionelle Verbindungen dar (Typ (B)I), die mit den freien Gruppen des intermediär gebildeten PHA's reaktiv sind und unter den anmeldungsgemäßen Bedingungen sicherlich zu einer Kettenverlängerung führen; sie werden offensichtlich in das PHA eingebaut. In der Anmeldung findet sich keine allgemeine Definition in welcher Menge sie einzusetzen sind.

Gemäß dem Stand der Technik (DE 195 08 627) wurden mit Diisocyanatgruppen verknüpfte PHA's mit thermoplastischen Eigenschaften (die daher sicherlich höhermolekular sind) erhalten. Diisocyanate werden anmeldungsgemäß ebenfalls als Verbindungen (B)I genannt. In beiden Fällen werden daher mit multifunktionellen organischen Bausteinen (z.B. Diisocyanat) verknüpfte PHA's erhalten.

Im Unterschied zu der o.g. DE handelt es sich anmeldungsgemäß um ein Eintopfverfahren während gemäß der DE zuerst ein PHA (durch Carbonylierung von Epoxiden in Gegenwart eines Katalysators) synthetisiert und anschließend das Diisocyanat zugegeben wird.

2. Ansprüche: 1-10: Teilweise

II. Die restlichen Verbindungen (B)(Typ(B)II) stellen rein anorganische Verbindungen dar, die offensichtlich nicht in das Polymer eingebaut werden und so nach einem völlig anderen Wirkmechanismus das Molekulargewicht des Polymers erhöhen; es handelt sich offensichtlich um sogenannte "Promotoren".

Für diese Verbindungen (B) ist ein völlig anderer Stand der Technik relevant. Promotoren werden gewöhnlich in einer Eintopfreaktion dem Epoxid/CO Reaktionssystem zugegeben. Der Unterschied zum nächstliegenden Stand der Technik und die daraus resultierende gelöste Aufgabe sind daher völlig anders als für Verbindungen des Typs (B)I.

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07936

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19508627 A	12-09-1996	DE 19508627 A1	12-09-1996
		WO 9628488 A1	19-09-1996
JP 09169753 A	30-06-1997	KEINE	
GB 1020575 A	23-02-1966	KEINE	
EP 0577206 A	05-01-1994	EP 0577206 A2	05-01-1994
		CA 2099200 A1	30-12-1993
		CN 1082540 A ,B	23-02-1994
		DE 69320556 D1	01-10-1998
		DE 69320556 T2	11-02-1999
		ES 2119856 T3	16-10-1998
		JP 3281125 B2	13-05-2002
		JP 6065223 A	08-03-1994
		SG 49666 A1	15-06-1998
		US 5310948 A	10-05-1994
		US 5359081 A	25-10-1994
US 5281691 A	25-01-1994	AT 184294 T	15-09-1999
		CA 2138034 A1	06-01-1994
		DE 69326341 D1	14-10-1999
		DE 69326341 T2	03-02-2000
		DK 648238 T3	20-12-1999
		EP 0648238 A1	19-04-1995
		EP 0909789 A2	21-04-1999
		ES 2135482 T3	01-11-1999
		GR 3031600 T3	31-01-2000
		JP 8500131 T	09-01-1996
		MX 9303692 A1	31-01-1994
		WO 9400506 A1	06-01-1994
		US 5391708 A	21-02-1995
		US 5552515 A	03-09-1996
		US 5625029 A	29-04-1997