

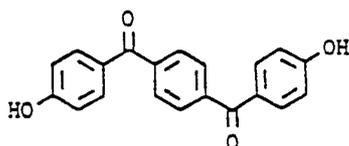


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

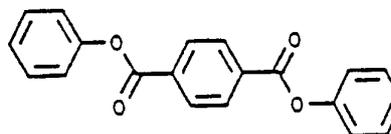
<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 49/83, 45/54</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/06524</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Mai 1991 (16.05.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01809</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Oktober 1990 (25.10.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 36 399.6 2. November 1989 (02.11.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HACKENBRUCH, Joachim [DE/DE]; Berliner Straße 20, D-6095 Ginsheim (DE). PAPENFUHS, Theodor [DE/DE]; Heinrich-Bleicher-Straße 40, D-6000 Frankfurt am Main (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Aternweg 41, D-6500 Mainz (DE).</p>		
<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>		

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 1,4-bis-(4-HYDROXYBENZOYL)BENZOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,4-BIS-(4-HYDROXYBENZOYL)-BENZOL



(I)



(II)

(57) Abstract

Process for producing 1,4-bis-(4-hydroxybenzoyl)benzol of formula (I), in which terephthalic acid diphenyl ester of formula (II) in approximately 3 to approximately 50 parts, referred to the terephthalic acid diphenyl ester, of an anhydrous organic solvent inert to the reactants is rearranged at temperature of approximately 10 to approximately 200 °C in the presence of approximately 30 to approximately 500 mol % of a halogenalkane sulphonate (catalyst) of general formula $Y(C_nX_{2n})SO_3H$ or $Y(C_nF_{2n})SO_3H$, where Y stands for a fluorine or hydrogen atom and X stands for a fluorine or chlorine atom, provided that at least one X stands for a fluorine atom and n is an integer between 1 and 10.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)-benzol der Formel (I), indem man Terephthalsäurediphenylester der Formel (II) in etwa 3 bis etwa 50 Teilen eines gegenüber den Reaktionspartnern inerten wasserfreien organischen Lösungsmittels, bezogen auf den Terephthalsäurediphenylester, in Gegenwart von etwa 30 bis etwa 500 Mol-% einer Halogenalkansulfonsäure (Katalysator) der allgemeinen Formel $Y(C_nX_{2n})SO_3H$ oder $Y(C_nF_{2n})SO_3H$, worin Y ein Fluor- oder Wasserstoffatom bedeutet, X für ein Fluor- und/oder Chloratom steht, mit der Maßgabe, daß mindestens ein X für ein Fluoratom steht, und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet, bei Temperaturen von etwa 10 bis etwa 200 °C umlagert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark				

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)-benzol

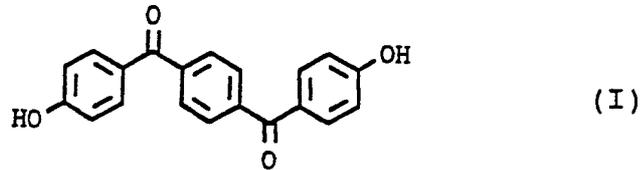
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzol durch Fries'sche Umlagerung von Terephthalsäurediphenylester in Gegenwart von Halogenalkansulfonsäure in Lösungsmitteln.

Blicke et al. beschreiben in J.A.C.S. 1938, S. 2283 die Umlagerung von Terephthalsäurediphenylester in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (CS_2). Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird das Reaktionsgemisch auf 185-190°C erhitzt. Nach anschließender Zerstörung des Aluminiumkomplexes mit verdünnter Salzsäure wird das erhaltene Produkt mit verdünnter wäßriger Natronlauge extrahiert. Abschließendes Ansäuern ergibt dann das 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzol, das nach Umkristallisation aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 297-299°C zeigt. Dieser Syntheseweg ist aber für eine technische Herstellung wegen damit verbundener Nachteile, wie aluminiumhaltiges Abwasser und eine Vielzahl von Nebenreaktionen durch die beträchtlich hohe Temperatur, nicht geeignet.

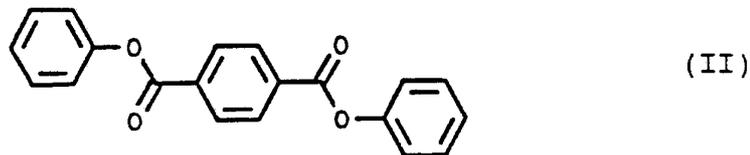
Aus der EP 0075390 ist ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzol bekannt, wobei, ausgehend von Phenol und Terephthalsäure in Fluoralkansulfonsäure als Lösungsmittel, die Zielverbindung hergestellt wird.

Es bestand daher ein Bedürfnis nach einem Verfahren, bei welchem das Katalysatorsystem in unterstöchiometrischen Mengen verwendet, leicht aufgearbeitet und zurückgewonnen werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß man 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)-benzol der Formel I



vorteilhaft herstellen kann, indem man Terephthalsäure-diphenylester der Formel II



in etwa 3 bis etwa 50 Teilen, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 20 Teilen, eines gegenüber den Reaktionspartnern inerten wasserfreien organischen Lösungsmittels, bezogen auf den Terephthalsäurediphenylester, in Gegenwart von Halogenalkansulfonsäuren (Katalysatoren) der allgemeinen Formel III



vorzugsweise der allgemeinen Formel (IV)



worin Y ein Fluor- oder Wasserstoffatom darstellt, X ein Fluor- und/oder Chloratom bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens ein X für ein Fluoratom steht, und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet, bei Temperaturen von etwa 10°C bis etwa 200°C, vorzugsweise von etwa 80°C bis etwa 130°C, umlagert.

Es ist beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft, unter sauerstofffreien Bedingungen zu arbeiten. Was die Druckverhältnisse anbelangt, so kann man bei

Atmosphärendruck oder auch bei leichtem Überdruck, insbesondere beim Eigendruck des Systems, arbeiten, der insbesondere durch die angewandte Temperatur, aber auch durch andere Faktoren, wie das Ausmaß der Füllung des Reaktionsgefäßes bestimmt wird. Beispielsweise kann der Überdruck im Bereich bis zu 10 oder 15 bar liegen. Wenn man bei erhöhtem Druck arbeitet, kann man das Verfahren beispielsweise in einem Autoklav aus Edelstahl, der gegebenenfalls mit einem resistenten Material, wie beispielsweise Polytetrafluorethylen, ausgekleidet ist, durchführen. Durch die Anwendung von Überdruck kann die Reaktion beschleunigt werden, jedoch kann damit auch eine erhöhte Bildung von Nebenprodukten verbunden sein.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die nach der Abtrennung des ausgefallenen 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzols erhaltene Mutterlauge wieder mit Terephthalsäurediphenylester oder Phenol/Terephthalsäuredichlorid versetzt wird und so das Reaktionsmedium vielfach, z.B. bis zu sechsmal wiederverwendet werden kann, ohne daß merkliche Ausbeuteverluste eintreten. Bei zu häufiger Rückführung wird eine Anreicherung von Nebenprodukten beobachtet, so daß es sich als günstig erweist, ca. 20 Gew.-% auszuschleusen und mit frischem Katalysator aufzustärken. Die ausgeschleuste Mutterlauge kann nach bekannten Verfahren extern aufgearbeitet werden, um den Katalysator zurückzugewinnen. Eine zweite Möglichkeit der Aufarbeitung ist die Aufkonzentrierung des Reaktionsgemisches durch Abdestillieren des Lösungsmittel-/Katalysatorgemisches, das ebenso in die nächste Umsetzung zurückgeführt werden kann. Welche der beiden Methoden sich am günstigsten erweist, hängt vom angewandten Lösungsmittel und der eingesetzten Halogenalkansulfonsäure ab. Das abgetrennte rohe 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzol kann durch Behandlung mit Alkalihydroxiden und nachfolgende pH-gesteuerte Ansäuerung aufgereinigt und vom mitgebildeten Halbester abgetrennt werden, welcher in die nächste Umsetzung zurückzuführen ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren der genannten Formel (III) enthalten vorzugsweise nicht mehr als 3 Chloratome, insbesondere höchstens ein Chloratom. Die Gruppe C_nX_{2n} bzw. C_nF_{2n} kann geradkettig oder verzweigt sein, wobei Verbindungen, in welcher Y ein Wasserstoffatom ist, dieses vielfach in β -Stellung enthalten.

Die erfindungsgemäß verwendeten perfluorierten Katalysatoren sind bekannt (vgl. DE-OS 21 39 994), ebenso die β -H-Perfluoralkansulfonsäuren (J. Am. Chem. Soc. 75, 44595-44596, 1953). Soweit sie noch nicht bekannt sind, können sie nach den üblichen Verfahren erhalten werden. Geeignete Verbindungen der genannten allgemeinen Formel (III) sind beispielsweise Perfluor-n-octansulfonsäure, Perfluorhexansulfonsäure, Perfluorbutansulfonsäure, Pentafluorethansulfonsäure, β -H-Perfluorheptansulfonsäure und β -H-Perfluorpentansulfonsäure. Es können auch Mischungen verschiedener Katalysatoren verwendet werden. Bevorzugt sind Trifluormethansulfonsäure, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethansulfonsäure und 2-Hydroperfluorpropan-sulfonsäure.

Im allgemeinen setzt man den Katalysator im ersten Ansatz in Mengen von etwa 30 bis etwa 500 Mol-%, bezogen auf den Terephthalsäurediphenylester, zu. Verwendet man die Mutterlauge nach Abtrennung des erwünschten Reaktionsproduktes oder das abdestillierte Lösungsmittel-/Katalysatorgemisch wieder, indem man sie zurückführt, wird als Ergebnis in der Regel eine unterstöchiometrische Menge an Katalysator verwendet.

Als inerte organische Lösungsmittel können beispielsweise Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol, o-Chlortoluol, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon oder Sulfolan eingesetzt werden.

Man kann die Umlagerung auch in einem Eintopfverfahren, ausgehend von Phenol und Terephthalsäuredichlorid, ohne

Zwischenisolierung des Terephthalsäurediphenylesters, vornehmen, wobei die vorausgehene Veresterung bei Temperaturen von etwa 10 bis etwa 200°C vorgenommen wird. Auch bei dieser Verfahrensweise kann man das nach beendeter Umlagerung angefallene Reaktionsgemisch nach Abtrennung des ausgefallenen 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzols mit Phenol/Terephthalsäuredichlorid versetzen und wiederverwenden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzol der genannten Formel (I) ist ein wichtiges Monomer für chemikalienbeständige Kunststoffe, die auch bei hohen Temperaturen noch beständig sind. Die Verbindung der Formel (I) kann, sofern erforderlich, aus Lösungsmitteln, wie beispielsweise Ethanol, umkristallisiert werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert, ohne darauf beschränkt zu werden. In diesen Beispielen bedeuten h Stunde und BHB 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzol.

Beispiele

1.) 0,25 Mol Terephthalsäurediphenylester und 0,25 Mol Hexafluorpropansulfonsäure werden in 300 ml Chlorbenzol für 10 h auf 100-110°C erhitzt. Nach dem Kaltrühren wird das ausgefallene BHB abfiltriert, mit 50 ml Chlorbenzol nachgewaschen und das Rohprodukt getrocknet. Die Mutterlauge kann in die nächste Umsetzung zurückgeführt werden.

Ausbeute: 85 % d.Th.
Reinheit (HPLC): 92 %
Fp.: 312 - 315°C.

Verwendet man anstelle der 300 ml Chlorbenzol die gleiche Menge o-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol oder o-Chlortoluol und arbeitet im übrigen wie in diesem Beispiel angegeben, so gelangt man praktisch zum gleichen Ergebnis.

Verwendet man anstelle von 0,25 Mol Hexafluorpropansulfonsäure die gleiche Molmenge Trifluormethansulfonsäure, Perfluorbutansulfonsäure oder 2-Chlor-1,1,2-trifluorethansulfonsäure und arbeitet im übrigen wie in diesem Beispiel angegeben, so erreicht man praktisch das gleiche Resultat.

2.) 0,5 Mol Phenol, 0,25 Mol Terephthalsäuredichlorid und 0,50 Mol Hexafluorpropansulfonsäure werden in 500 ml Nitrobenzol bei Raumtemperatur vorgelegt und für 3 h unter Salzsäureentwicklung bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach beendeter Gasentwicklung wird auf 80°C erhitzt und innerhalb von 2 h auf 100°C hochgeheizt und 8 h lang gerührt. Nach dem Kaltrühren wird vom ausgefallenen BHB abfiltriert, mit 50 ml Nitrobenzol nachgewaschen und das Rohprodukt getrocknet. Die Mutterlauge kann in die nächste Umsetzung zurückgeführt werden.

Ausbeute: 80 - 85 % d.Th.
Reinheit (HPLC): 90 - 92 %
Ep.: 312 - 314°C.

3.) 0,5 Mol Phenol, 0,25 Mol Terephthalsäuredichlorid und 0,5 Mol Trifluormethansulfonsäure werden in 500 ml Nitrobenzol bei Raumtemperatur vorgelegt und 3 h lang unter Salzsäureentwicklung bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach beendeter Gasentwicklung wird auf 80°C erhitzt und weitere 10 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Feinvakuum (0,1 mbar) bei 100°C auf ein Fünftel des Volumens aufkonzentriert. Das anfallende Destillat kann für die nächste Umsetzung wiederverwendet werden. Den Rückstand verdünnt man mit 200 ml Aceton, rührt ihn in 1 l Wasser ein und filtriert das dabei ausfallende Rohprodukt ab.

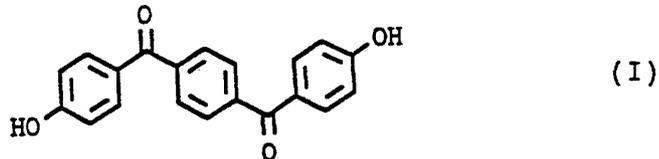
Die Aufreinigung wird folgendermaßen vorgenommen:

Der Feststoff wird mit 200 ml Natriumhydrogencarbonat (10 %ig) gewaschen und in 2,5 l einer 0,2 n K_2CO_3 -Lösung gelöst. Durch langsames Ansäuern der Lösung mit Salzsäure auf pH 8,5 wird der als Nebenprodukt entstandene Halbester ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. Durch weiteres Ansäuern auf pH 6 wird das Produkt ausgefällt.

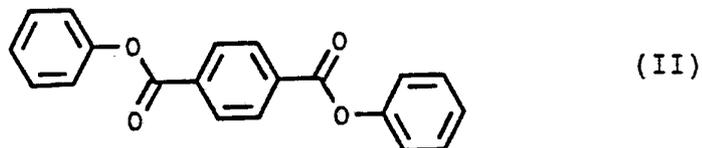
Ausbeute: 75 % d.Th.
Reinheit (HPLC): 96 %
Fp.: 317 - 318°C.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)-benzol der Formel (I)



dadurch gekennzeichnet, daß man Terephthalsäurediphenylester der Formel (II)



in etwa 3 bis etwa 50 Teilen eines gegenüber den Reaktionspartnern inerten wasserfreien organischen Lösungsmittels, bezogen auf den Terephthalsäurediphenylester, in Gegenwart von etwa 30 bis etwa 500 Mol-% einer Halogenalkansulfonsäure (Katalysator) der allgemeinen Formel (III) oder (IV)



worin Y ein Fluor- oder Wasserstoffatom bedeutet, X für ein Fluor- und/oder Chloratom steht, mit der Maßgabe, daß mindestens ein X für ein Fluoratom steht, und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet, bei Temperaturen von etwa 10 bis etwa 200°C umlagert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von etwa 50°C bis etwa 160°C umlagert.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von etwa 80°C bis etwa 130°C umlagert.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Y in den allgemeinen Formeln (III) oder (IV) ein Wasserstoffatom bedeutet und dieses in β -Stellung zur $-SO_3H$ -Gruppe steht.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Hexafluorpropansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure umlagert.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon oder Sulfolan als inertem organischem Lösungsmittel umlagert.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in etwa 5 bis etwa 20 Teilen des inertem organischen Lösungsmittels, bezogen auf den Terephthalsäurediphenylester, umlagert.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umlagerung des Terephthalsäurediphenylesters im Druckbereich Atmosphärendruck bis zum Eigendruck des Reaktionsgemisches unter den angewandten Reaktionsbedingungen durchführt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man im Druckbereich Atmosphärendruck bis etwa 15 bar umlagert.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in Abwesenheit von Sauerstoff umlagert.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die angefallene Mutterlauge nach Abtrennung des 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzols wiederverwendet.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach beendeter Umlagerung angefallene Reaktionsgemisch nach Abtrennung des 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzols mit Terephthalsäurediphenylester versetzt und wiederverwendet.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umlagerung in einem Eintopfverfahren, ausgehend von Phenol und Terephthalsäuredichlorid, ohne Zwischenisolierung des Terephthalsäurediphenylesters, vornimmt, wobei die vorausgehende Veresterung bei Temperaturen von etwa 10 bis etwa 200°C durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach beendeter Umlagerung angefallene Reaktionsgemisch nach Abtrennung des 1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzols mit Phenol/Terephthalsäuredichlorid versetzt und wiederverwendet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP90/01809

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl ⁵ : C07C 49/83, C07C 45/54				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl ⁵ :	C07C 45/00, C07C 49/00			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
Y	Journal of the American Chemical Society, volume 60, No. 10, 8 October 1938, F.F. Blicke et al.: "The action of aluminum chloride on the diphenyl ester of isophthalic, terephthalic and naphthalic acids", pages 2283-2285, see pages 2283-2285 (cited in the application)	1-6		
Y	EP, A, 0232992 (ICI PLC) 19 August 1987 see column 1, lines 44-59; column 2, lines 28-45	1-6		
A	EP, A, 0057503 (ICI PLC) 11 August 1982 see pages 7-9; claims	1		
A	Chemical Abstracts, volume 109, No. 11, September 1988, (Columbus, Ohio, US), see page 658, abstract 92486h, & JP, A, 6323831 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY Co., LTD) 1 February 1988	1,5		

<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document 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> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <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</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>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document 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</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>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document 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</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>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
31 January 1991 (31.01.91)	28 February 1991 (28.02.91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
European Patent Office				

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9001809
SA 41867

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 25/02/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0232992	19-08-87	JP-A- 62228038	06-10-87
		US-A- 4777300	11-10-88
EP-A- 0057503	11-08-82	JP-A- 57154140	22-09-82
		US-A- 4453010	05-06-84

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01809

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 07 C 49/83, C 07 C 45/54		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 07 C 45/00, C 07 C 49/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	Journal of the American Chemical Society, Band 60, Nr. 10, 8. Oktober 1938, F.F. Blicke et al.: "The action of aluminum chloride on the diphenyl ester of isophthalic, terephthalic and naphthalic acids", Seiten 2283-2285, siehe Seiten 2283-2285 (in der Anmeldung erwähnt)	1-6
--	--	
Y	EP, A, 0232992 (ICI PLC) 19. August 1987 siehe Spalte 1, Zeilen 44-59; Spalte 2, Zeilen 28-45	1-6
--	--	
./.		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
31. Januar 1991		
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 28 FEB 1991 MISS T. TAZELAAR

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A, 0057503 (ICI PLC) 11. August 1982 siehe Seiten 7-9; Patentansprüche --	1
A	Chemical Abstracts, Band 109, Nr. 11, September 1988, (Columbus, Ohio, US), siehe Seite 658, Zusammenfassung 92486h, & JP, A, 6323831 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY Co., LTD) 1. Februar 1988 -----	1,5

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9001809
 SA 41867

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 25/02/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0232992	19-08-87	JP-A- 62228038	06-10-87
		US-A- 4777300	11-10-88
EP-A- 0057503	11-08-82	JP-A- 57154140	22-09-82
		US-A- 4453010	05-06-84

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82