


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 37/74, 37/14, 37/52, 39/17	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/01413 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Januar 1999 (14.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03802 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juni 1998 (22.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 28 378.0 3. Juli 1997 (03.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WESTERNACHER, Stefan [DE/US]; 4102 Sand Dollar Court, Seabrook, TX 77586 (US). LAUKÖTTER, Claudia [DE/DE]; Im Langenfeld 39, D-47877 Willich (DE). STEBANI, Jürgen [DE/DE]; Dörperhofstrasse 39, D-47800 Krefeld (DE). FENNHOFF, Gerhard [DE/DE]; Am Schronhof 9a, D-47877 Willich (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AND PURIFYING 3-(4-HYDROXYPHENYL)-1,1,3-TRIMETHYLINDAN-5-OL (54) Bezeichnung: HERSTELLUNG UND REINIGUNG VON 3-(4-HYDROXYPHENYL)-1,1,3-TRIMETHYLINDAN-5-OL (57) Abstract The invention relates to a method for producing and purifying 3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol by isomerization of isopropenylphenol, the dimers, oligomers or mixtures thereof, separation of 3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol and subsequent distillation of the crude product. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Reinigung von 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol durch Isomerisierung von Isopropenylphenol, dessen Dimeren oder Oligomeren oder deren Mischungen, Abtrennung von 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol und anschließende Destillation des Rohprodukts.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Herstellung und Reinigung von 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Reinigung von 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol durch Isomerisierung von Isopropenylphenol, dessen Dimeren oder Oligomeren, Abtrennung von 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol und anschließende Destillation des Rohprodukts.

Für die Herstellung von 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol, im folgenden Bisphenol-Indan genannt, sind bereits verschiedene Verfahren bekannt geworden.

10

So offenbaren US-A 2 754 285 und US-A 2 819 249 einen Herstellungsweg über die säurekatalysierte Dimerisierung von α -Methylstyrol zu Indanen, welche anschliessend sulfoniert und dann mit Kaliumhydroxid verseift werden.

15

US-A 2 979 534 lehrt, daß die durch Spaltung von Bisphenolen erhaltenen monomeren Isopropenylphenole in Gegenwart aromatischer Sulfonsäuren oder Mineralsäuren bei Temperaturen von 110 bis 160°C zu Bisphenol-Indan dimerisiert werden können. Bisphenolspaltung und Indanbildung können auch in einem Schritt durchgeführt werden. Nach diesem Verfahren wurde ein Produkt geringer Reinheit erhalten, das auch nach Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan nur einen Schmelzpunkt von 165-166°C aufwies.

20

US-A 3 264 357 offenbart die Herstellung von Bisphenolen durch Reaktion einer Mischung der beiden isomeren Formen des dimeren Isopropenylphenols mit Phenolen in Gegenwart starker Säuren. Es wird berichtet, daß in Abwesenheit reaktiver Phenole bei einer Reaktionstemperatur von 90°C Bisphenol-Indan gebildet wird. Nach US-A 3 264 358 kann Bisphenol-Indan durch Umsetzung einer Mischung der beiden isomeren Formen des dimeren Isopropenylphenols mit stark sauren Katalysatoren erhalten werden, beispielsweise durch zweistündiges Tempern in konzentrierter Salzsäure bei Siedehitze.

30

US-A 3 288 864 offenbart die Herstellung von Bisphenol-Indan durch Selbstkondensation von monomerem Isopropenylphenol in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 150°C, JP-A 60/35150 lehrt die Isomerisierung von Isopropenylphenol oder dessen Oligomeren in Gegenwart fester Katalysatoren wie Aluminiumoxid oder Terra alba.

Nach US-A 4 334 106 kann Bisphenol-Indan durch Umsetzung von Isopropenylphenol oder dessen Oligomeren in Halogencarbonsäuren oder Ameisensäure bei Temperaturen von 0 bis 90°C hergestellt werden.

Gemäß JP-A 5/294879 kann Bisphenol-Indan durch thermische Zersetzung von Bisphenol-A in Gegenwart von aktiviertem Ton erhalten werden, US-A 3 271 463 offenbart die Bildung von Bisphenol-Indan als Nebenprodukt bei der Behandlung von Bisphenol A mit wäßriger Schwefelsäure bei 90-150°C. Bei beiden Verfahren werden größere Mengen an Spirobisindan-Bisphenol gebildet, welches durch Umkristallisation aus aromatischen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden muß.

Die beschriebenen Verfahren sind für eine industrielle Produktion von Bisphenol-Indan zur Verwendung als Ausgangsstoff für die Kunststoffherstellung vielfach noch unbefriedigend. Um Bisphenol-Indan in der hierfür notwendigen Reinheit zu erhalten, ist eine aufwendige Reinigung durch Umkristallisation erforderlich. Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das ohne Umkristallisationsschritt auskommt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung und Reinigung von Bisphenol-Indan, bei dem man Isopropenylphenol, dessen Dimere oder Oligomere oder deren Gemische in Gegenwart eines sauren Katalysators isomerisiert, aus der Reaktionsmischung rohes Bisphenol-Indan isoliert und dieses Rohprodukt durch Destillation unter vermindertem Druck reinigt.

Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren werden Isopropenylphenol oder dessen Dimere oder Oligomere eingesetzt. Diese sind leicht zugänglich und können beispielsweise nach den in US-A 3 288 864 oder US-A 4 201 877 beschriebenen Methoden hergestellt werden.

Die Isomerisierung wird bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Als Lösungsmittel ist eine Vielzahl unterschiedlicher Lösungsmittel geeignet. Beispiele sind Kohlenwasserstoffe wie Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol, Alkohole wie Methanol, n-Propanol oder n-Butanol, Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure, Propionsäure, Halogencarbonsäuren wie Trichloressigsäure oder Trifluoressigsäure, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Trichlorethylen oder Tetrachlorkohlenstoff, substituierte Aromaten wie Chlorbenzol oder Nitrobenzol; ebenfalls geeignet sind Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon. Bevorzugt wird Chlorbenzol verwendet. Die Menge an Lösungsmittel beträgt bevorzugt das zwei- bis dreifache der eingesetzten Menge an Isopropenylphenol.

Die Isomerisierungsreaktion wird in Gegenwart eines sauren Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren können Brönstedt- oder Lewis-Säuren verwendet werden. Beispiele sind Mineralsäuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure, organische Säuren wie Sulfonsäuren oder Halogencarbonsäuren, Bortrifluorid und Metallhalogenide wie AlCl_3 , FeCl_3 oder ZnCl_2 . Daneben können auch heterogene Katalysatorsysteme eingesetzt werden, z.B. in Form eines Festbetts. Beispiele sind saure Ionentauscherharze, Zeolithe, Oxide oder Hydroxide oder Mischoxide von Übergangsmetallen oder seltenen Erden, Heteropolysäuren, Al_2O_3 , SiO_2 und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Katalysatoren Lewis-Säuren eingesetzt, besonders bevorzugt Bortrifluorid. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird der Katalysator der Reaktionsmischung nach Erwärmen auf eine Temperatur im Bereich von 60 bis 110°C, bevorzugt 70 bis 90°C, in einer Menge von 0,002 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Isopropenylphenol, gegebenenfalls portionsweise zugesetzt

Die Isomerisierung wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 160°C durchgeführt, besonders bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 150°C, ganz besonders bevorzugt bei 130 bis 140°C. Man läßt bevorzugt für 1 bis 600 Minuten, besonders bevorzugt für 2 bis 60 Minuten reagieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktionsmischung im Anschluß an die Isomerisierungsreaktion durch Zusatz einer Base neutralisiert. Die Neutralisation erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100°C, besonders bevorzugt 70 bis 90°C. Zur Neutralisation ist eine Vielzahl verschiedener Basen oder deren Mischungen geeignet. Beispiele sind Metallhydroxide wie NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Alkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumphenolat, Kaliummethanolat, Kaliumethanolat, Kaliumphenolat, Magnesiummethanolat, Magnesiumethanolat, Magnesiumphenolat, Calciummethanolat, Calciumethanolat, Calciumphenolat, Aluminiumisopropylat, Carboxylate wie Natriumformiat, Natriumacetat, Natriumbenzoat, Calciumformiat, Calciumacetat, Carbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, (NH₄)₂CO₃, Hydrogencarbonate wie NaHCO₃, KHCO₃ oder NH₄HCO₃, Mischungen aus NH₄HCO₃ und Ammoniumcarbamat, Ammoniak, Amine wie Triethylamin, Diethylamin, Ethylamin, Trimethylamin, Dimethylamin, Methylamin und deren Lösungen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, die nicht mit dem Reaktionsmedium mischbar sind. Bevorzugt wird als Base wäßrige Natronlauge verwendet. Wird eine Base verwendet, die mit dem Reaktionsgemisch ein Zweiphasensystem bildet, so wird nach der Neutralisation die das Bisphenol-Indan enthaltende organische Phase abgetrennt.

Aus der Reaktionsmischung wird nach Isomerisierung und gegebenenfalls Neutralisation rohes Bisphenol-Indan isoliert. Vorzugsweise geschieht dies, indem man die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und abkühlt und den sich bildenden Niederschlag von rohem Bisphenol-Indan abtrennt. Die zugesetzte Wassermenge beträgt bevorzugt ein Viertel bis ein Drittel der Menge an Reaktionsmischung. Man kühlt bevorzugt auf eine Temperatur im Bereich von 0 bis 30°C, besonders bevorzugt 0 bis 10°C, ab. Bevorzugt wird die Reaktionsmischung für 1 bis 200 Minuten, besonders bevorzugt 40 bis 80 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, bevor man den gebildeten Niederschlag abtrennt. Dies kann durch die dem Fachmann bekannten Methoden geschehen, z.B. durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren. Vorzugsweise wird der Niederschlag anschließend mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Chlorbenzol, gewaschen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird der Niederschlag nach der Abtrennung aus der Reaktionsmischung für 5 bis 100 Minuten bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 50°C, bevorzugt 20 bis 30°C, in Wasser suspendiert. Die verwendete Wassermenge beträgt dabei bevorzugt das ein- bis zehnfache der Menge an Niederschlag. Anschließend wird der Niederschlag erneut abgetrennt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird er dann nochmals bei 10 bis 50°C mit der ein- bis zehnfachen Menge an Wasser gespült. Der erhaltene Feststoff wird getrocknet, bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders bevorzugt bei 70 bis 90°C. Die Trocknung erfolgt bevorzugt unter vermindertem Druck.

10

Das Rohprodukt wird anschließend durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Obwohl US-A 4 366 328 lehrt, daß sich Bisphenol-Indane schon bei Temperaturen ab 150°C unter Bildung der korrespondierenden Indene zersetzen, wobei die Zersetzungsreaktion unter vermindertem Druck beschleunigt abläuft, gelingt es, aus dem Rohprodukt durch Vakuumdestillation Bisphenol-Indan hoher Reinheit in guter Ausbeute zu erhalten. Bevorzugt wird bei Drücken im Bereich von 10^{-3} bis 10^1 mbar und Temperaturen von 160 bis 230°C destilliert, besonders bevorzugt bei 10^{-2} bis 10^0 mbar und 175 bis 205°C.

20

Aufgrund seiner hohen Reinheit ist das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Bisphenol-Indan in hervorragender Weise geeignet als Ausgangsstoff für die Herstellung von hochwertigen Kunststoffen, z.B. Polycarbonaten.

Beispiel

800 g dimeres Isopropenylphenol wurden in 2000 ml Chlorbenzol gelöst. Nach
Erwärmen der Reaktionsmischung auf 80°C wurden 2,8 ml BF₃ als Etherat zuge-
5 gegeben. Die Reaktionslösung wurde zum Sieden erhitzt und dann für 40 Minuten bei
132°C unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde der Katalysator in der Reak-
tionslösung durch Zugabe von Natronlauge (1.164 g NaOH auf 300 ml Wasser) bei
80°C neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, die organische Phase auf 0
bis 10°C abgekühlt und mit 600 ml Wasser versetzt. Nach 60 Minuten wurde der
10 Niederschlag abgetrennt und mit 1000 ml Chlorbenzol portionsweise gewaschen. Es
wurden 480 g Produkt (entsprechend 60 % der Einwaage an Isopropenylphenol) mit
einem Bisphenol-Indan-Gehalt von 89 % erhalten.

Der Rückstand wurde in 2000 ml Wasser suspendiert, nach 15 Minuten wieder isoliert
15 und nochmals portionsweise mit 2000 ml Wasser versetzt. Das Produkt wurde abge-
trennt, am Wasserstrahlvakuum bei 80°C getrocknet und anschließend bei einem
Druck von 1 mbar destilliert. Bei einer Kopftemperatur von 195 bis 198°C wurden
253 g (entsprechend 53 % der Einwaage an Rohprodukt) Produkt mit einem
Bisphenol-Indan-Gehalt von 95 % isoliert.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung und Reinigung von 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol, bei dem man
- 5
- a) Isopropenylphenol, dessen Dimere oder Oligomere oder deren Gemische in Gegenwart eines sauren Katalysators isomerisiert,
- b) aus der Reaktionsmischung rohes 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol isoliert,
- 10 c) das Rohprodukt durch Destillation unter vermindertem Druck reinigt.
- 2) Verfahren zur Reinigung von 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol durch Destillation unter vermindertem Druck.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .ional Application No

PCT/EP 98/03802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C37/74 C07C37/14 C07C37/52 C07C39/17				
According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US 4 334 106 A (DAI SHENGHONG A) 8 June 1982 cited in the application see column 4, line 18 - line 24 see examples 1-5 ---	1		
A	US 3 288 864 A (FARNHAM A. G. ET AL.) 29 November 1966 cited in the application see column 3, line 62 - line 63 see column 6; example 1 ---	1		
A	US 4 366 328 A (NUMATA SATOSHI ET AL) 28 December 1982 cited in the application see column 3, line 5 - line 23 see column 6; example 1 ---	2		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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	Date of mailing of the international search report			
19 October 1998	28/10/1998			
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 Held, P			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03802

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 75-53040W XP002081238 & JP 50 035150 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 3 April 1975 cited in the application see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7930 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 79-55597B XP002081239 & JP 54 076564 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 19 June 1979 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7830 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 78-54215A XP002081240 & JP 53 068762 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 19 June 1978 see abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03802

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4334106 A	08-06-1982	NONE	
US 3288864 A	29-11-1966	NONE	
US 4366328 A	28-12-1982	US 4418220 A	29-11-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03802

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07C37/74 C07C37/14 C07C37/52 C07C39/17		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 334 106 A (DAI SHENGHONG A) 8. Juni 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 24 siehe Beispiele 1-5 ---	1
A	US 3 288 864 A (FARNHAM A. G. ET AL.) 29. November 1966 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 62 - Zeile 63 siehe Spalte 6; Beispiel 1 ---	1
A	US 4 366 328 A (NUMATA SATOSHI ET AL) 28. Dezember 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 23 siehe Spalte 6; Beispiel 1 ---	2
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. Oktober 1998		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 28/10/1998
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 Held, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03802

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 75-53040W XP002081238 & JP 50 035150 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 3. April 1975 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ----</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7930 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 79-55597B XP002081239 & JP 54 076564 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 19. Juni 1979 siehe Zusammenfassung ----</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7830 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 78-54215A XP002081240 & JP 53 068762 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 19. Juni 1978 siehe Zusammenfassung -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03802

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4334106 A	08-06-1982	KEINE	
US 3288864 A	29-11-1966	KEINE	
US 4366328 A	28-12-1982	US 4418220 A	29-11-1983