

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 51/21, 51/44, 57/05, 67/08, 69/54	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/50219 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Oktober 1999 (07.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01995 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. März 1999 (24.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 14 387.7 31. März 1998 (31.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NESTLER, Gerhard [AT/DE]; Mundenheim Strasse 170, D-67061 Ludwigshafen (DE). SCHRÖDER, Jürgen [DE/DE]; Niedererdstrasse 20, D-67071 Ludwigshafen (DE). MACHHAMMER, Otto [AT/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, D-68163 Mannheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID AND ACRYLIC ACID ESTERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACRYLSÄURE UND ACRYLSÄUREESTERN (57) Abstract The invention relates to a method for producing acrylic acid or acrylic acid esters, comprising step A and optionally, steps B and C as follows: A. cooling a gaseous reaction mixture formed during the gas phase oxidation process for producing acrylic acid and containing acrylic acid using oligomeric acrylic acid or a mixture of acrylic acid and oligomeric acrylic acid to produce a gaseous mixture containing acrylic acid and a quench-bottom product containing oligomeric acrylic acid; B. separating the gaseous mixture containing acrylic acid to obtain a light-boiling fraction, a crude acrylic acid and a bottom product containing oligomeric acrylic acid; and C. esterifying the crude acrylic acid obtained in step B using one or more alkanols. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure bzw. Acrylsäureestern, das folgende Stufen A und gegebenenfalls B und C umfaßt: A: Abkühlen eines bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs, das Acrylsäure enthält, mittels oligomerer Acrylsäure oder eines Gemischs aus Acrylsäure und oligomerer Acrylsäure, wobei ein Acrylsäure enthaltendes, gasförmiges Gemisch und ein Quench-Sumpfprodukt, das oligomere Acrylsäure enthält, erhalten werden; B: Auftrennung des Acrylsäure enthaltenden, gasförmigen Gemischs, wobei eine Leichtsiederfraktion, eine Roh-Acrylsäure und ein Sumpfprodukt, das oligomere Acrylsäure enthält, erhalten wird; C: Veresterung der in Stufe B erhaltenen Roh-Acrylsäure mittels einem oder mehreren Alkanolen.		

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			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5 **Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und Acrylsäureestern**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, in dem ein bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure anfallendes gasförmiges Reaktionsgemisch, das Acrylsäure enthält, mittels oligomerer Acrylsäure oder einem Gemisch aus Acrylsäure und oligomerer Acrylsäure abgekühlt wird, und ein Acrylsäure enthaltendes gasförmiges Gemisch erhalten
15 wird. Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern. Darüber hinaus betrifft sie ganz allgemein die Verwendung von oligomerer Acrylsäure bzw. eines Gemischs aus Acrylsäure und oligomerer Acrylsäure zum Abkühlen eines bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs.

20 Acrylsäure bildet aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung sowie der Säurefunktion ein wertvolles Monomeres zur Herstellung von Polymerisaten, z.B. für als Klebstoffe geeignete wäßrige Polymerisatdispersionen.

25 Unter anderem ist Acrylsäure zugänglich durch Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart von Katalysatoren bei erhöhter Temperatur, infolge der hohen Reaktionswärme vorzugsweise unter Verdünnen der Reaktionspartner mit Inertgasen und/oder Wasserdampf.

30 Als Katalysatoren werden dabei in der Regel oxidische Mehrkomponentensysteme, z.B. auf Basis von Molybdän-, Chrom-, Vanadium- oder Telluroxiden, eingesetzt.

Bei diesem Verfahren wird jedoch nicht reine Acrylsäure, sondern ein Gasgemisch, das neben Acrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propylen, Wasserdampf, Kohlenoxide, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Formaldehyd, Benzaldehyd, Furfurale und Maleinsäureanhydrid enthält,
5 erhalten, von welchem die Acrylsäure anschließend abgetrennt werden muß.

Die Isolierung der Acrylsäure aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch erfolgt in der Regel durch Gegenstromabsorption z.B. mit einem hochsiedenden Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch und mehreren anschließenden destillativen
10 Aufarbeitungsschritten, wie dies z.B. in der DE-A 21 36 396 und der DE-A 43 08 087 beschrieben wird. Gemäß der EP-B 0 009 545, US 5 154 800, DE-A 34 29 391 sowie der DE-A 21 21 123 wird zunächst mit Wasser/wäßriger Acrylsäure im Gegenstrom absorbiert und anschließend extraktiv oder azeotrop destilliert.

15
Nachteilig bei diesen Verfahren ist es, daß sie in der Regel technisch und energetisch aufwendig sind und daß zur Absorption bzw. Extraktion ein zusätzliches organisches Lösungsmittel/Lösungsmittelgemisch notwendig ist, das in einem eigenen Destillationsschritt wieder abgetrennt und gegebenenfalls vor der Wiederverwendung
20 gereinigt werden muß.

Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die bei der Propylenoxidation neben Acrylsäure anfallende Essigsäure (Gehalt: 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Menge der Acrylsäure) in einer aufwendigen
25 Destillationsstufe abgetrennt werden muß. Aufgrund der geringen Siedepunktunterschiede und der hohen Polymerisationsneigung der Acrylsäure stellt dies eine schwierige Aufgabe dar, wie sich u.a. der US 3 844 903 entnehmen läßt.

Im Hinblick auf die bekannte Tatsache, daß Acrylverbindungen eine große Neigung
30 zur Polymerisation besitzen, sind ganz allgemein Verfahren mit mehrstufiger destillativer Aufarbeitung nachteilig, da sie die Polymerisationstendenz der

Acrylsäure noch verstärken.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nunmehr darin, ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, das zum einen
5 kein zusätzliches Lösungs-/Absorptions- bzw. Extraktionsmittel benötigt und das darüber hinaus energetisch günstig durchführbar ist.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, das folgende Stufe A umfaßt:

10

A: Abkühlen eines bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs, das Acrylsäure enthält, mittels oligomerer Acrylsäure oder eines Gemischs aus Acrylsäure und oligomerer Acrylsäure, wobei ein Acrylsäure enthaltendes, gasförmiges Gemisch und
15 ein Quench-Sumpfpfprodukt, das oligomere Acrylsäure enthält, erhalten werden.

Der Begriff "gasförmiges Reaktionsgemisch, das Acrylsäure enthält" umfaßt erfindungsgemäß alle Reaktionsgemische, die bei der Gasphasenoxidation zur
20 Herstellung von Acrylsäure anfallen.

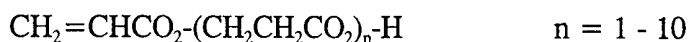
Geht man von Propylen/Acrolein als Edukte zur Herstellung von Acrylsäure aus, handelt es sich um ein gasförmiges Reaktionsgemisch, das mit einer Temperatur von ungefähr 200 bis 300°C aus der Gasphasenoxidation anfällt und ungefähr 1 bis
25 ungefähr 30 Gew.-% Acrylsäure enthält und als Nebenprodukte nicht umgesetztes Propylen (ungefähr 0,05 bis ungefähr 1 Gew.-%), Acrolein (ungefähr 0,001 bis ungefähr 2 Gew.-%), Propan (ungefähr 0,01 bis ungefähr 2 Gew.-%), Wasserdampf (ungefähr 1 bis ungefähr 30 Gew.-%), Kohlenoxide (ungefähr 0,05 bis ungefähr 15 Gew.-%), Stickstoff (0 bis ungefähr 90 Gew.-%), Sauerstoff
30 (ungefähr 0,05 bis ungefähr 10 Gew.-%), Essigsäure (ungefähr 0,05 bis ungefähr 2 Gew.-%), Propionsäure (ungefähr 0,01 bis ungefähr 2 Gew.-%), Aldehyde

(ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 Gew.-%) und Maleinsäureanhydrid (ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,5 Gew.-%) umfaßt.

5 Dieses gasförmige Reaktionsgemisch wird mittels oligomerer Acrylsäure oder einem Gemisch aus Acrylsäure und oligomerer Acrylsäure in der Regel auf eine Temperatur von ungefähr 100 bis ungefähr 190°C, vorzugsweise ungefähr 120 bis ungefähr 180°C und insbesondere ungefähr 130 bis ungefähr 160°C abgekühlt, wobei ein wiederum gasförmiges, Acrylsäure enthaltendes Gemisch erhalten wird.

10 Als Abkühlvorrichtung können alle aus dem Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Venturi-Wäscher oder Sprühkühler (Quench) und insbesondere Sprühkühler verwendet werden.

15 Der erfindungsgemäß verwendete Begriff "oligomere Acrylsäure" umfaßt hier das durch Addition der Carboxylgruppe an die olefinische Doppelbindung durch Michael-Addition entstehende Produkt der folgenden allgemeinen Formel I:



20 Die Bildung von oligomerer Acrylsäure tritt bei der Acrylsäureherstellung immer auf und wird von der Temperatur und der Verweildauer beeinflusst, läßt sich jedoch durch Inhibitoren nicht verhindern bzw. beeinflussen.

25 Das so erhaltene Acrylsäure enthaltende gasförmige Gemisch wird vorzugsweise in einer Stufe B aufgetrennt, wobei eine Roh-Acrylsäure, eine Leichtsiederfraktion und ein Sumpfprodukt, das oligomere Acrylsäure enthält, erhalten wird. Insbesondere wird die Auftrennung gemäß Stufe B in einer Destillationskolonne durchgeführt, und zwar weiter bevorzugt derart, daß die Acrylsäure über einen Seitenabzug einer Destillationskolonne erhalten wird.

30

Dabei wird im allgemeinen wie folgt vorgegangen:

Das Acrylsäure enthaltende gasförmige Gemisch aus Stufe A wird in den unteren Teil einer Destillationskolonne geleitet, in der die gasförmigen Bestandteile und die Leichtsieder, insbesondere Aldehyde, Essigsäure und Wasser, über den Kopf der Kolonne abgetrennt werden.

Die Acrylsäure wird als Roh-Acrylsäure im unteren Drittel der Destillationskolonne über einen Seitenabzug abgezogen.

Die Hochsieder, hauptsächlich oligomere Acrylsäure, fallen im Sumpf der Destillationskolonne an.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Kolonnen unterliegen keiner besonderen Beschränkung. Grundsätzlich eignen sich alle Kolonnen mit trennwirksamen Einbauten.

Als Kolonneneinbauten kommen alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt. Die Kolonne umfaßt wenigstens eine Kühlvorrichtung. Hierfür eignen sich alle Wärmeüberträger oder Wärmetauscher, bei denen die bei der Kondensation frei werdende Wärme indirekt (extern) abgeführt wird. Hierfür können alle gängigen Apparate eingesetzt werden, wobei Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler bevorzugt sind. Geeignete Kühlmedien sind bei einem Luftkühler entsprechend Luft und bei anderen Kühlvorrichtungen Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser. Ist nur eine Kühlvorrichtung vorgesehen, so wird diese am Kopf der Kolonne eingebaut, in dem die Leichtsiederfraktion auskondensiert wird.

Der Fachmann kann in Abhängigkeit von der gewünschten Reinheit der kondensierten Fraktionen und damit der Komponenten die Anzahl der erforderlichen Kühlvorrichtungen leicht bestimmen, wobei die Reinheit der kondensierten

Komponenten im wesentlichen durch die installierte Trennleistung der Kolonne, d.h. die Kolonnenhöhe, die Anzahl der Böden und die über das zu kondensierende gasförmige Gemisch aus Stufe A eingetragene Energie bestimmt wird. Zweckmäßigerweise werden bei Vorhandensein mehrerer Kühlvorrichtungen diese in verschiedenen Abschnitten der Kolonne eingebaut.

Z.B. können bei einem gasförmigen Gemisch aus Stufe A, das neben einem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten eine Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion enthält, eine Kühlvorrichtung im unteren Abschnitt der Kolonne zur Auskondensation der Schwersiederfraktion und eine Kühlvorrichtung am Kopf der Kolonne zur Auskondensation der Leichtsiederfraktion vorgesehen sein. Die kondensierten Fraktionen werden an den jeweiligen Abschnitten in der Kolonne über Seitenabzüge abgeführt. In Abhängigkeit von der Anzahl der Komponenten in der Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion können jeweils auch mehrere Seitenabzüge vorgesehen sein. Die über die Seitenabzüge abgezogenen Fraktionen können dann weiteren Reinigungsstufen unterzogen werden, z.B. destillativen oder extraktiven Trennverfahren oder einer Kristallisation, je nach gewünschter Reinheit der Komponenten.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind ein Schwersiederabzug, ein Leichtsiederabzug und 1 oder 2 Mittelsiederabzüge vorgesehen.

Der in der Kolonne vorliegende Druck hängt von der Menge an nicht kondensierbaren Komponenten ab und beträgt vorzugsweise 0,5 - 5 bar Absolutdruck, insbesondere 0,8 - 3 bar Absolutdruck.

Die Temperatur im Bereich der Auftrennvorrichtung, in dem die Leichtsieder, d.h. im wesentlichen typischerweise Aldehyde, Essigsäure und Wasser, abgetrennt werden, beträgt ungefähr 25 bis ungefähr 50°C, vorzugsweise ungefähr 30 bis ungefähr 40°C, die Temperatur im Bereich, in dem die Roh-Acrylsäure erhalten wird, beträgt ungefähr 70 bis 110°C, vorzugsweise ungefähr 80 bis ungefähr

100°C, und die Sumpftemperatur wird bei ungefähr 90 bis ungefähr 140, insbesondere bei ungefähr 115 bis 135°C gehalten wird.

Die genauen Betriebsbedingungen für die Kolonne, wie Temperatur- und
5 Druckführung, Schaltung und Anordnung der Kühlvorrichtung(en), Anordnung der
Seitenabzüge zum Abziehen der gewünschten Fraktionen, Wahl der Kolonnenhöhe
und des Kolonnendurchmessers, Anzahl und Abstand der trennwirksamen
Einbauten/Böden in der Kolonne sowie die Art der trennwirksamen
Kolonneneinbauten, können vom Fachmann im Rahmen fachüblicher Versuche in
10 Abhängigkeit von der Trennaufgabe ermittelt werden.

Vorteilhafterweise wird das Verfahren bei Vorhandensein einer Schwersieder-
fraktion, einer Mittelsiederfraktion, einer Leichtsiederfraktion und nicht
kondensierbarer Komponente(n) in dem Acrylsäure enthaltenden, gasförmigen
15 Gemisch (gasförmiges Gemisch) so durchgeführt, wie es in der Figur gezeigt ist und
wie es im folgenden beschrieben ist, wobei sich die Kolonne in verschiedene
Abschnitte untergliedern läßt, in denen unterschiedliche verfahrenstechnische
Aufgaben gelöst werden.

20 Die Bezugsziffern in der Figur bezeichnen hierbei die einzelnen Abschnitte in der
Kolonne (I.a bis I.f) bzw. separate Abschnitte/Apparate vor der Kolonne (E), Zu-
und Ableitungen (1 - 11) sowie die Kühlkreise II und III.

E. Quench:

Abkühlung des gasförmigen Gemischs

25

In der Einrichtung E wird das gasförmige Gemisch eingeleitet und abge-
kühlt. Dies kann z.B. über direkte Kühlung mit im nächsten Abschnitt der
Kolonne kondensierter Schwersiederfraktion, die oligomere Acrylsäure
enthält, als Kühlmedium erfolgen. Dabei wird das gasförmige Gemisch aus
30 Leitung 1 in einem Quench E abgekühlt und über Leitung 2 dem Sumpf-
bereich I.a der Kolonne zugeführt. Über Leitung 3 wird die kondensierte

Schwersiederfraktion zur Kühlung des gasförmigen Gemischs in den Quench zurückgeführt. Dabei kann die zur Kühlung zurückgeführte oligomere Acrylsäure (Schwersieder) in einer Kühlvorrichtung (K) abgekühlt, z.B. auf 80 bis 150°C abgekühlt werden. Ein Teil des Stromes, üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Acrylsäure, wird aus dem Prozeß ausgeschleust.

I.b Kühlkreis II:

Kondensation der Schwersiederfraktion

10

Im Kolonnenabschnitt I.b wird die Kondensationswärme extern über Kühlkreis II mittels eines Wärmetauschers mit z.B. Wasser als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Schwersiederfraktion über Leitung 4 aus der Kolonne abgeführt wird, gekühlt wird und ein Teil der gekühlten, kondensierten Schwersiederfraktion über Leitung 5 der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil entsprechend dem Stand im Quench standgeregelt über Leitung 3 in den Quench E zurückgeführt wird. Die rückgeführte, kondensierte Schwersiederfraktion wird im Gegenstrom zum aufsteigenden gasförmigen Gemisch geführt.

20

I.c Kühlkreis II → Seitenabzug:
Schwersiederanreicherung

Im Kolonnenabschnitt I.c zwischen Kolonnenabschnitt I.b (Kühlkreis II) und I.d (Seitenabzug) erfolgt zum Kühlkreis II hin eine destillative Anreicherung und Auskondensation der Schwersiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten gasförmigen Gemisch.

I.d Seitenabzug:

Abziehen der Mittelsiederfraktion

30

Über Seitenabzug 7 im Kolonnenabschnitt I.d. wird die gewünschte Zielkomponente Acrylsäure als Roh-Acrylsäure z.B. über einen Fangboden flüssig abgeführt und teilweise als Rücklauf (R), gegebenenfalls über einen Wärmetauscher unterhalb des Seitenabzugs 7 in die Kolonne zurückgeführt.

5

I.e Seitenabzug → Kühlkreis III:
Mittelsiederanreicherung

10

Im Kolonnenabschnitt I.e zwischen Kolonnenabschnitt I.d (Seitenabzug 7) und I.f (Kühlkreis III) erfolgt die destillative Anreicherung der Mittelsiederfraktion des gasförmigen Gemischs aus dem nach oben geführten gasförmigen Gemisch, wobei die Mittelsiederfraktion zum Seitenabzug (Bereich I.d) hin angereichert wird.

15

I.f Kühlkreis III:
Kondensation der Leichtsiederfraktion

20

Im Kolonnenabschnitt I.f des externen Kühlkreises III erfolgt die Kondensation der Leichtsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten gasförmigen Gemisch. Analog zu Kühlkreis II wird die Kondensationswärme extern über Kühlkreis III mittels eines Wärmetauschers mit z.B. Wasser als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Leichtsiederfraktion über Leitung 8 abgezogen wird, gekühlt wird und ein Teil der gekühlten, kondensierten Leichtsiederfraktion über Leitung 9 der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil über Leitung 10 ausgeschleust wird. Die nicht kondensierten Gase werden vom Kopf der Kolonne über Leitung 11 abgezogen, wobei gegebenenfalls der Gasstrom noch überhitzt werden kann, um eine weitere Kondensation im Brüdenrohr zu vermeiden.

25

30

Das Gas wird vorzugsweise als Kreisgas über Leitung 11 in die Acrylsäure-

Herstellung zurückgefahren.

Weitere Details bezüglich dieser Verfahrensweise sind der DE-A 197 40 253 zu entnehmen, deren Inhalt durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der
5 vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Während des Auftrennens wird zur Stabilisierung ein Polymerisationsinhibitor, wie z.B. Phenothiazin, eine phenolische Verbindung, eine N-O-Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, vorzugsweise Phenothiazin oder Hydrochinon,
10 ein Gemisch aus Phenothiazin und Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, p-Nitrosophenol, Nitrosodiethylanilin oder Tetramethylpiperidin-1-oxylen, wie sie in der DE-A-16 18 141 beschrieben sind, zugegeben.

Die nach der Auftrennung erhaltenen Leichtsieder werden nach dem Ausschleusen
15 aus der Auftrennvorrichtung ganz oder teilweise, gegebenenfalls unter Zugabe eines Polymerisationsinhibitors als Rücklauf wieder in den oberen Teil der Auftrennvorrichtung zurückgeführt, um dort die Kondensation der im Acrylsäure enthaltenen gasförmigen Gemisch enthaltenen Leichtsieder zu erleichtern.

20 Die als Mittelsieder vorzugsweise über einen Seitenabzug erhaltene Roh-Acrylsäure wird der Kristallisation bzw. Destillation nach einem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren unterworfen, wobei eine Rein-Acrylsäure erhalten wird. Dabei wird Mutterlauge aus der Kristallisation ganz oder teilweise und/oder ggf. ein Teil der Roh-Acrylsäure unterhalb des Seitenabzugs der Kolonne zugeführt.

25 Darüber hinaus kann die erfindungsgemäß erhaltene Roh-Acrylsäure auch der Veresterung nach einem Verfahren gemäß des Standes der Technik, wie dies beispielsweise in der DE-A-195 47 485 und dem dort zitierten Stand der Technik beschrieben ist, zugeführt werden.

30 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung

eines Acrylsäureesters oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon, das zusätzlich zu den oben definierten Stufen A und B eine weitere Stufe C umfaßt:

- 5 C: Veresterung der in Stufe B erhaltenen Roh-Acrylsäure mittels einem oder mehrerer Alkanole.

Für weitere Details bezüglich der Veresterung von Acrylsäure wird auf die oben erwähnte DE-A 195 47 485 und den darin zitierten Stand der Technik verwiesen, die vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme
10 einbezogen wird.

Der in Stufe A anfallende Quench-Sumpf besteht hauptsächlich, d.h. zu 60 bis 100 Gew.-%, aus oligomerer Acrylsäure. Diese oligomere Acrylsäure kann im Rahmen des vorliegenden Verfahrens wie folgt weiterverwendet werden:

15

1. Die in Stufe B anfallende Schwersiederfraktion wird teilweise - entsprechend dem Stand im Quench - diesem über eine Abkühlvorrichtung, vorzugsweise einen herkömmlichen Wärmeaustauscher, zugeführt, auf eine Temperatur im Bereich von im allgemeinen ungefähr 40 bis ungefähr 100°C, vorzugsweise
20 ungefähr 80 bis ungefähr 100°C abgekühlt und zum Abkühlen des bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs, das Acrylsäure enthält, in Stufe A zurückgeführt.
2. Die aus dem Quench ausgeschleuste oligomere Acrylsäure wird thermisch,
25 vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 7, S. 83 beschrieben sind, vorzugsweise eine Mineralsäure oder eine von Acrylsäure verschiedene organische Säure, wie z.B. Alkyl- oder Arylsulfonsäure, insbesondere Schwefel-, Phosphor-, Methansulfon- oder p-Toluolsulfon-
30 säure, wieder in Acrylsäure gespalten. Die dabei als Destillat anfallenden Spaltprodukte, also hauptsächlich Acrylsäure und Diacrylsäure, können dann

entweder mit der in Stufe B erhaltenen Roh-Acrylsäure vereinigt und weiter aufgearbeitet bzw. weiterverarbeitet werden oder in die Stufe A zum Abkühlen des bei der Gasphasenoxidation anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs zurückgeführt werden. Bei der Abkühlung des gasförmigen Reaktionsgemischs verdampft diese Acrylsäure und wird auf diese Weise wieder zurückgewonnen.

3. Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die anfallende oligomere Acrylsäure gemeinsam mit den bei der Acrylsäureesterherstellung üblicherweise anfallenden Oxyestern gespalten wird, wie dies in der DE-A 195 47 485 beschrieben wird. Demgemäß wird das bei der Veresterung anfallende Sumpfprodukt, das die Oxyester enthält, zunächst abgetrennt und anschließend

- diesem Sumpfprodukt unmittelbar oligomere Acrylsäure zugesetzt; die im Sumpfprodukt enthaltenen Oxyester werden dann in Anwesenheit von von oligomerer Acrylsäure verschiedenen Säurekatalysatoren durch Einwirkung erhöhter Temperatur gespalten,

oder

- die Oxyester zunächst aus dem Sumpfprodukt der Acrylsäureesterherstellung destillativ abgetrennt, das Destillat mit oligomerer Acrylsäure versetzt und in Anwesenheit von von oligomerer Acrylsäure verschiedenen Säurekatalysatoren durch Einwirkung erhöhter Temperatur gespalten werden.

Dabei beträgt der Anteil der oligomeren Acrylsäure am zu spaltenden Gemisch ungefähr 10 bis ungefähr 50 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 10 bis ungefähr 40 Gew.-%.

Vorzugsweise werden dem zu spaltenden Gemisch zusätzlich zu dem gegebenenfalls bereits enthaltenen, von oligomerer Acrylsäure verschiedenen, sauren Veresterungskatalysator weitere Säuren aus der Gruppe umfassend Mineralsäuren, wie z.B. Schwefel- oder Phosphorsäure, und von oligomerer Acrylsäure
5 verschiedenen organischen Säuren, wie z.B. Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, insbesondere Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zugesetzt. Die insgesamt enthaltene, von oligomerer Acrylsäure verschiedene Säuremenge kann dabei ungefähr 1 bis ungefähr 20 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des zu spaltenden Produkts, betragen. Die bei
10 dieser Spaltung erhaltene Mischung, die hauptsächlich den Acrylsäureester, Alkanol und Acrylsäure enthält, wird entweder der Veresterung oder der Aufarbeitung des Roh-Acrylsäureesters zugeführt.

Weitere Details bezüglich dieser Spaltung von oligomerer Acrylsäure und dem
15 Sumpfprodukt der Acrylsäureester-Herstellung lassen sich der oben erwähnten DE-A 195 47 485 entnehmen, die vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

Wie sich aus obigem ergibt, betrifft somit die vorliegende Erfindung auch ein
20 Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, bzw. eines Acrylsäureesters, wobei ein Teil des in Stufe A erhaltenen Quench-Sumpfprodukts oder des in Stufe B erhaltenen Sumpfprodukts oder ein Gemisch davon, die jeweils oligomere Acrylsäure enthalten, in Gegenwart eines Katalysators erwärmt werden, wobei eine Acrylsäure enthaltende Mischung erhalten wird und ein Verfahren zur Herstellung
25 von Acrylsäure, bzw. eines Acrylsäureesters, wobei ein Teil des in Stufe A erhaltenen Quench-Sumpfprodukts, das oligomere Acrylsäure enthält, und bei der Veresterung gemäß Stufe C anfallende hochsiedende Nebenprodukte ganz oder teilweise in Gegenwart eines Katalysators erwärmt werden, wobei eine Acrylsäure und Acrylsäureester enthaltende Mischung erhalten wird.

30

Die Acrylsäure enthaltende Mischung kann ganz oder teilweise zur Abkühlung

gemäß Stufe A verwendet werden. Ferner können die Acrylsäure enthaltende Mischung und die Acrylsäure und Acrylsäureester enthaltende Mischung ganz oder teilweise, einzeln oder vereinigt, in die Veresterung zurückgefahren werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder aber diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Durchführung bevorzugt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist die folgenden Vorteile auf:

- 10 1. Es wird kein fremdes Absorptions- oder Extraktionsmittel benötigt. Es werden die bei der Acrylsäureherstellung immer anfallenden oligomeren Acrylsäuren an sich zur Abkühlung des bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs, das Acrylsäure enthält, eingesetzt.

- 15 2. Das Verfahren ist technisch vergleichsweise einfach, da nur eine Auftrennvorrichtung benötigt wird. Bedingt durch die Tatsache, daß das bei der Gasphasenoxidation erhaltene Reaktionsgemisch lediglich abgekühlt und in ein weiteres gasförmiges Gemisch überführt wird, ist das Verfahren
20 darüber hinaus energetisch relativ günstig durchzuführen.

3. Die oligomere Acrylsäure kann wieder in Wertprodukt, d.h. Acrylsäure, überführt werden.

- 25 Die erfindungsgemäß gewonnene Roh-Acrylsäure kann durch Kristallisation oder Destillation direkt zu Rein-Acrylsäure verarbeitet oder mit Alkanolen verestert werden.

- 30 In ihrer allgemeinsten Form betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von oligomerer Acrylsäure oder eines Gemischs aus Acrylsäure und oligomerer Acrylsäure zum Abkühlen eines bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von

Acrylsäure anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs, das Acrylsäure enthält.

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr noch anhand eines Beispiels erläutert werden.

Beispiel

Durch zweistufige katalytische Oxidation von Propylen mit molekularem Sauerstoff wurde auf übliche Weise ein gasförmiges Reaktionsgemisch mit folgender
5 Zusammensetzung erhalten:

9,84 Gew.-% Acrylsäure,
0,4 Gew.-% Essigsäure,
4,42 Gew.-% Wasser,
10 0,11 Gew.-% Acrolein,
0,21 Gew.-% Formaldehyd,
0,07 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, sowie
Propionsäure, Furfural, Propan, Propen, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxide.

15 Dieses gasförmige Reaktionsgemisch wurde in einem Sprühkühler (Quench) durch Eindüsen von oligomerer Acrylsäure (800 l/h) auf 140°C abgekühlt. Die oligomere Acrylsäure wurde dabei über einen Wärmeaustauscher im Kreis gefahren und eine Temperatur von 95°C eingestellt.

20 Überflüssige oligomere Acrylsäure wurde in einer Menge von 3 g/h standgeregelt ausgeschleust.

Das abgekühlte, gasförmige Gemisch, das Acrylsäure enthielt, wurde über einen Tropfenabscheider (Zyklon) in den unteren Teil einer Destillationskolonne geleitet,
25 die mit 60 Dual-Flow-Böden, einem Seitenabzug zwischen dem 14. und 15. Boden und einem Sprühkondensator am Kopf der Kolonne ausgerüstet war. Die Temperatur am Kopf der Destillationskolonne betrug 34°C, die Sumpftemperatur der Destillationskolonne betrug 100°C.

30 Das im Sprühkondensator anfallende Destillat, das hauptsächlich aus Wasser und Essigsäure bestand, wurde nach Ausschleusung von 20 % desselben und Zugabe von

2.000 ppm Hydrochinon als Rücklauf wieder auf den obersten Kolonnenboden aufgebracht. Durch den Seitenabzug wurden 350 g/h Roh-Acrylsäure aus der Destillationskolonne flüssig entnommen. Diese Roh-Acrylsäure enthielt 97,3 Gew.-% Acrylsäure, 0,9 Gew.-% Essigsäure, 0,05 Gew.-% Propionsäure, 0,01 Gew.-% Acrolein, 0,03 Gew.-% Furfural und 1,5 Gew.-% Wasser.

Die im Sumpf der Destillationskolonne anfallende Schwersiederfraktion wurde teilweise - entsprechend dem Stand im Quench - diesem zugeführt. Der übrige Teil der Schwersiederfraktion wurde über einen Wärmeaustauscher geleitet und auf den fünften Kolonnenboden zugefahren, wobei eine Temperatur von 100°C eingestellt wurde.

Das aus dem Quench-Sumpf ausgeschleuste Sumpfprodukt mit einem Anteil an oligomerer Acrylsäure von ca. 80 Gew.-% wurde in einem beheizbaren 2 l-Rührreaktor in Gegenwart von 1 Gew.-% Schwefelsäure 3 Stunden lang auf 150°C erhitzt, wobei die entstehenden Spaltprodukte gasförmig über einen Spritzschutz kontinuierlich abgezogen und kondensiert wurden. Das Destillat (91 Gew.-% der Einsatzmenge) bestand hauptsächlich aus Acrylsäure und Diacrylsäure und wurde mit 500 ppm Phenothiazin stabilisiert und ebenfalls dem Kühlkreislauf zur Abkühlung des gasförmigen Reaktionsgemischs zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, das folgende Stufe A umfaßt:
5
A: Abkühlen eines bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs, das Acrylsäure enthält, mittels oligomerer Acrylsäure oder eines Gemischs aus Acrylsäure und oligomerer Acrylsäure, wobei ein Acrylsäure
10 enthaltendes, gasförmiges Gemisch und ein Quench-Sumpfpfprodukt, das oligomere Acrylsäure enthält, erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe A das gasförmige Reaktionsgemisch, das Acrylsäure enthält, auf eine Temperatur von
15 120 bis 180°C abgekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe A das gasförmige Reaktionsgemisch, das Acrylsäure enthält, in einem Sprühkühler abgekühlt wird.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das folgende weitere Stufe B umfaßt:
B: Auftrennung des Acrylsäure enthaltenden, gasförmigen Gemischs, wobei
25 eine Leichtsiederfraktion, eine Roh-Acrylsäure und ein Sumpfpfprodukt, das oligomere Acrylsäure enthält, erhalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Auftrennung gemäß Stufe B in einer Destillationskolonne durchgeführt wird und Acrylsäure
30 über einen Seitenabzug der Destillationskolonne erhalten wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere Acrylsäure vollständig oder teilweise in die Abkühlung gemäß Stufe A zurückgeführt wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe B erhaltene Roh-Acrylsäure, vorzugsweise durch Kristallisation, in Rein-Acrylsäure überführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Acrylsäureesters oder eines Gemischs aus zwei
10 oder mehr davon, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Stufe A, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert, eine Stufe B, wie in Anspruch 4 oder 5 definiert, sowie eine weitere Stufe C umfaßt:

C: Veresterung der in Stufe B erhaltenen Roh-Acrylsäure mittels einem oder
15 mehreren Alkanolen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des in Stufe A erhaltenen Quench-Sumpfprodukts oder des in Stufe B erhaltenen Sumpfprodukts oder ein Gemisch davon, die jeweils oligomere
20 Acrylsäure enthalten, in Gegenwart eines Katalysators erwärmt werden, wobei eine Acrylsäure enthaltende Mischung erhalten wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein
25 Teil des in Stufe A erhaltenen Quench-Sumpfprodukts, das oligomere Acrylsäure enthält, und bei der Veresterung gemäß Stufe C anfallende hochsiedende Nebenprodukte ganz oder teilweise in Gegenwart eines Katalysators erwärmt werden, wobei eine Acrylsäure und Acrylsäureester enthaltende Mischung erhalten wird.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylsäure

enthaltende Mischung zur Abkühlung gemäß Stufe A verwendet wird.

12. Verwendung von oligomerer Acrylsäure oder eines Gemischs aus Acrylsäure und oligomerer Acrylsäure zum Abkühlen eines bei der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure anfallenden gasförmigen Reaktionsgemischs, das Acrylsäure enthält.

10

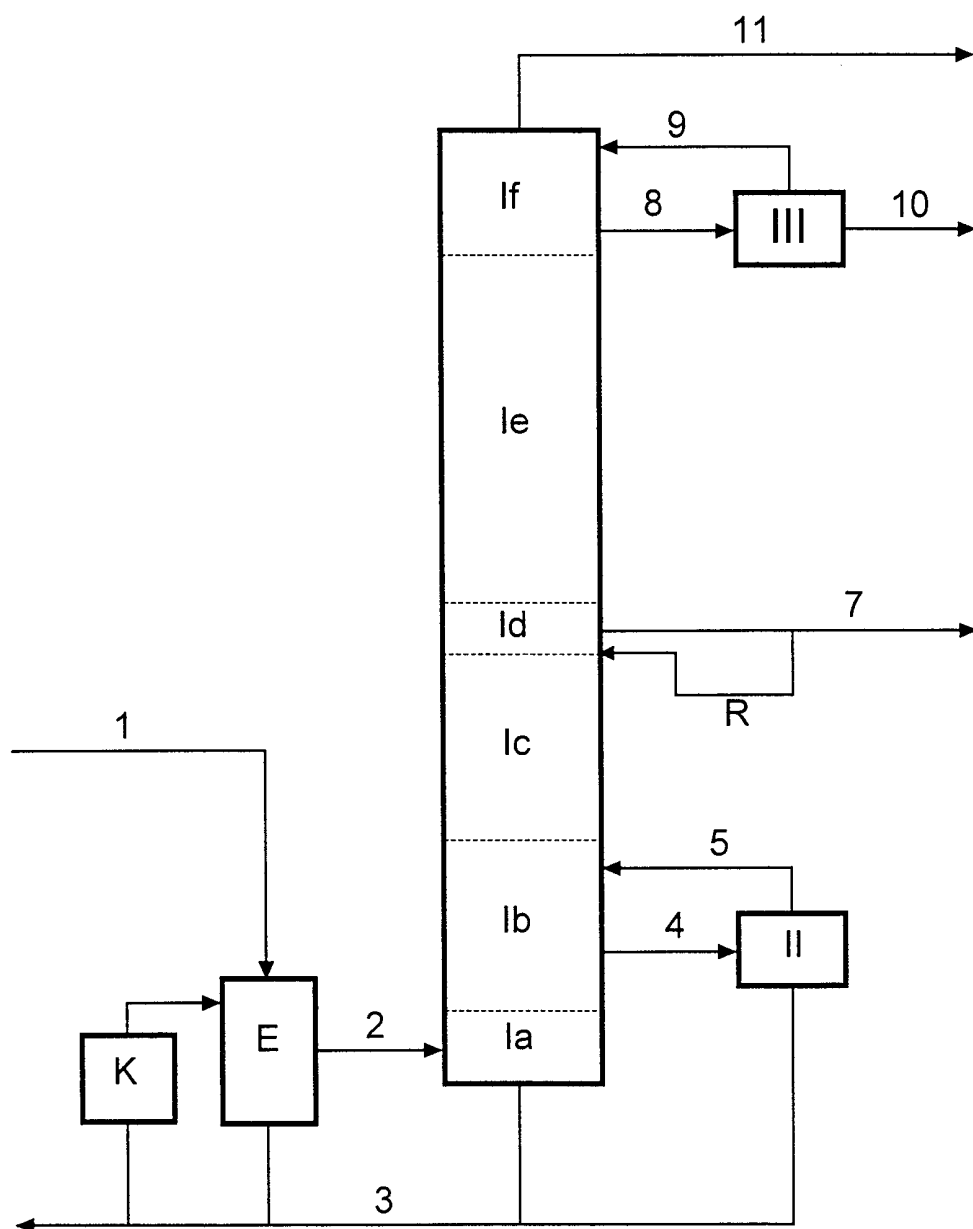
15

20

25

30

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C51/21 C07C51/44 C07C57/05 C07C67/08 C07C69/54

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	EP 0 009 545 A (THE STANDARD OIL COMPANY) 16 April 1980 (1980-04-16) cited in the application the whole document ----	1,11
A	DE 195 47 485 A (BASF AG) 9 May 1996 (1996-05-09) cited in the application the whole document ----	1,10
A	US 3 555 082 A (SENNEWALD K ET AL) 12 January 1971 (1971-01-12) the whole document ----- -/--	1,11

☒ 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

29 July 1999

Date of mailing of the international search report

26/08/1999

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

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01995

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 40 253 A (BASF AG) 18 March 1999 (1999-03-18) cited in the application see the whole document, in particular column 3, lines 50-65, and column 5, lines 21-39	1, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01995

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 9545 A	16-04-1980	AT 370719 B	25-04-1983
		AT 592779 A	15-09-1982
		BG 30470 A	15-06-1981
		BR 7903545 A	03-06-1980
		CA 1149414 A	05-07-1983
		CS 213394 B	09-04-1982
		DD 146588 A	18-02-1981
		EG 13923 A	31-12-1982
		IN 151108 A	19-02-1983
		JP 55040664 A	22-03-1980
		PT 69760 A	01-07-1979
		RO 79610 A	17-08-1982
		YU 221579 A	29-02-1984
DE 19547485 A	09-05-1996	CA 2193408 A	20-06-1997
		CN 1158841 A	10-09-1997
		CZ 9603690 A	16-07-1997
		EP 0780359 A	25-06-1997
		JP 9183752 A	15-07-1997
US 3555082 A	12-01-1971	BE 707929 A	13-06-1968
		DE 1568937 A	16-04-1970
		FR 1558432 A	28-02-1969
		GB 1159360 A	23-07-1969
		NL 6716963 A,B	17-06-1968
DE 19740253 A	18-03-1999	AU 9624998 A	05-04-1999
		WO 9914182 A	25-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C51/21 C07C51/44 C07C57/05 C07C67/08 C07C69/54

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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	EP 0 009 545 A (THE STANDARD OIL COMPANY) 16. April 1980 (1980-04-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1, 11
A	DE 195 47 485 A (BASF AG) 9. Mai 1996 (1996-05-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1, 10
A	US 3 555 082 A (SENNEWALD K ET AL) 12. Januar 1971 (1971-01-12) das ganze Dokument ---	1, 11
	--- -/--	

☒ 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

29. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/08/1999

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

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01995

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 197 40 253 A (BASF AG) 18. März 1999 (1999-03-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument, insbesondere Spalte 3, Zeilen 50-65, sowie Spalte 5, Zeilen 21-39 -----</p>	1,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01995

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 9545 A	16-04-1980	AT 370719 B	25-04-1983
		AT 592779 A	15-09-1982
		BG 30470 A	15-06-1981
		BR 7903545 A	03-06-1980
		CA 1149414 A	05-07-1983
		CS 213394 B	09-04-1982
		DD 146588 A	18-02-1981
		EG 13923 A	31-12-1982
		IN 151108 A	19-02-1983
		JP 55040664 A	22-03-1980
		PT 69760 A	01-07-1979
		RO 79610 A	17-08-1982
		YU 221579 A	29-02-1984

DE 19547485 A	09-05-1996	CA 2193408 A	20-06-1997
		CN 1158841 A	10-09-1997
		CZ 9603690 A	16-07-1997
		EP 0780359 A	25-06-1997
		JP 9183752 A	15-07-1997

US 3555082 A	12-01-1971	BE 707929 A	13-06-1968
		DE 1568937 A	16-04-1970
		FR 1558432 A	28-02-1969
		GB 1159360 A	23-07-1969
		NL 6716963 A,B	17-06-1968

DE 19740253 A	18-03-1999	AU 9624998 A	05-04-1999
		WO 9914182 A	25-03-1999
