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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. März 2006 (23.03.2006)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/029821 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 51/43 (2006.01) *C07C 57/05* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009835

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2005 (13.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 044 638.5
13. September 2004 (13.09.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **STOCKHAUSEN GMBH** [DE/DE]; Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **NORDHOFF, Stefan** [DE/DE]; Beisinger Weg 93, 45657 Recklinghausen (DE).

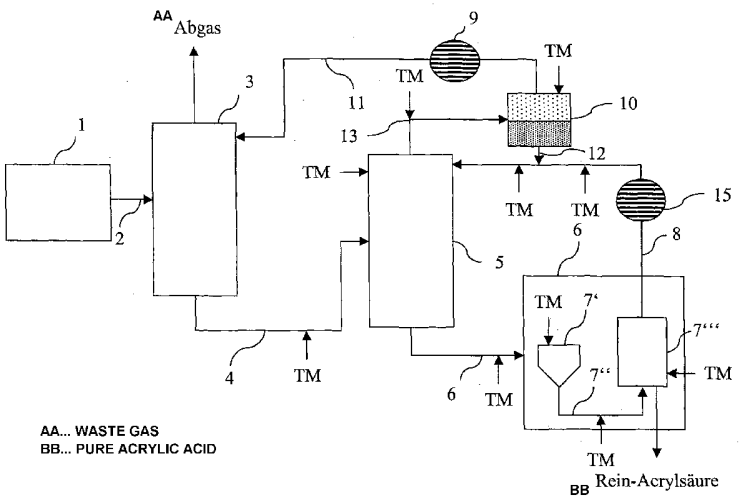
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **RATHKE, Thomas** [DE/US]; 127 Morningside Drive, Mandeville, LA 70448 (US). **BALDUF, Torsten** [DE/US]; 818 Island Meadow Ct., Houston, TX 77062-2133 (US). **KOBUS, Axel** [DE/DE]; Gräfin-Imma-Strasse 119, 44797 Bochum (DE). **THONG YU-CHIANG, Dennis** [MY/DE]; J.-Brahms-Strasse 63, 45772 Marl (DE). **LEISTNER, Jörg** [DE/DE]; Keilhausstrasse 27, 44225 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: **HAKVOORT, Ansgar**; KAHLHÖFER NEUMANN HERZOG FIESSER, Karlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PURIFICATION OF A DISTILLED BOTTOM PRODUCT CONTAINING (METH)ACRYLIC ACID BY MEANS OF A CRYSTALLIZATION PROCESS

(54) **Bezeichnung:** AUFREINIGUNG EINES (METH)ACRYLSÄURE ENHALTENEN DESTILLATIONSSUMPFPRODUKTS DURCH KRISTALLISATION



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing (meth)acrylic acid, in which: a) a (meth)acrylic acid-containing product gas obtained by gas phase oxidation is contacted with an aqueous phase in a quenching unit (3) so as to obtain an aqueous quenched phase, b) the quenched phase is distilled in a distillation unit (5) so as to obtain a bottom product and a top product, c) at least the bottom product is crystallized in a crystallization unit so as to obtain pure (meth)acrylic acid, an organic separating agent being added downstream of the quenching unit (3) and preferably no later than in the crystallization unit. The invention also relates to a device for producing (meth)acrylic acid, a method for producing a polymer from a (meth)acrylic acid obtained according to the inventive method, a device for producing said polymer, a polymer obtained according to said method, and the use of the (meth)acrylic acid or the polymer in chemical products such as fibers or molded members.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, wobei: a) in einer Quencheinheit (3) ein aus einer Gasphasenoxidation erhaltenes (Meth)Acrylsäure beinhaltendes Produktgas mit einer wässrigen Phase unter Erhalt

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/029821 A1

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

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

einer wässrigen Quenchphase in Kontakt gebracht wird, b) die Quenchphase in einer Destillationseinheit (5) einer Destillation unter Erhalt eines Sumpfprodukts und eines Kopfprodukts unterzogen wird, c) mindestens das Sumpfprodukt in einer Kristallisationseinheit einer Kristallisation unter Erhalt von Rein(Meth)Acrylsäure unterzogen wird, wobei nach der Quencheinheit (3) und vorzugsweise spätestens in der Kristallisationseinheit ein organisches Trennmittel zugesetzt wird. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers aus einer nach dem vorstehenden Verfahren erhältlichen (Meth)Acrylsäure, eine Vorrichtung zur Herstellung dieses Polymers, ein durch dieses Verfahren erhältliches Polymer sowie die Verwendung der (Meth)Acrylsäure oder des Polymers in chemischen Produkten wie Fasern oder Formkörpern.

Aufreinigung eines (Meth)Acrylsäure enthaltenen Destillationssumpfprodukts durch Kristallisation

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)acrylsäure, ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers aus einer nach dem vorstehenden Verfahren erhältlichen (Meth)Acrylsäure, eine Vorrichtung zur Herstellung dieses Polymers, ein durch dieses Verfahren erhältliches Polymer sowie die Verwendung der (Meth)Acrylsäure oder des Polymers in chemischen Produkten wie Fasern oder Formkörpern.

Unter (Meth)Acrylsäure wird vorliegend sowohl Methacrylsäure als auch Acrylsäure verstanden, wobei Acrylsäure bevorzugt ist.

(Meth)Acrylsäure und insbesondere Acrylsäure ist ein heutzutage in vielen Polymeren verwendetes Monomer. Insbesondere findet Acrylsäure Verwendung bei der Herstellung von Polymeren, die zur Wasseraufbereitung, beispielsweise als Flockungsmittel, eingesetzt werden oder die als superabsorbierende Polymere in Hygieneartikel, insbesondere Windeln, eingearbeitet werden. Sowohl in der Anwendung im Bereich der Wasseraufbereitung als auch in dem Bereich der Hygieneartikel werden an die dort eingesetzten Polymere sehr hohe Anforderungen bezüglich ihrer Reinheit gestellt. Dieses ist insbesondere bei Hygieneartikeln der Fall, die meist als Babywindeln eingesetzt werden und worin das Polymer direkt oder mittelbar über eine Flüssigkeit mit der Haut des Säuglings oder Kleinkinds in Kontakt kommt. Diese Haut ist gegenüber Verunreinigungen, insbesondere wenn diese reizend oder gar toxisch sind, sehr sensibel.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Es ist ferner allgemein bekannt, dass Acrylsäure und auch Methacrylsäure durch heterogene katalysierte Gasphasenoxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff an im allgemeinen sich festen Aggregatzustand befindenden Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C hergestellt werden kann. In diesem Zusammenhang wird auf DE OS 19 62 431, DE OS 29 43 707 und auf DE 108 38 845 A1 verwiesen.

Zudem ist aus WO 03/051809 A1 bekannt, ein aus der Gasphasenoxidation von Propylen erhaltenes (Meth)Acrylsäure beinhaltendes Produktgas mit einer wässrigen Phase und Erhalt einer wässrigen Quenchphase in Kontakt zu bringen. In einer derartigen Quenchphase ist die (Meth)Acrylsäure noch von diversen anderen als Verunreinigungen geltenden Reaktionsprodukten und darüber hinaus von Wasser als Absorptionsmittel begleitet. Diese Tatsache macht es in der Regel notwendig, die vorstehend erhaltene Quenchphase mindestens einem weiteren Reinigungsprozess zuzuführen. Oftmals handelt es sich bei diesem Reinigungsprozess um eine Destillation. Hierbei kann jede dem Fachmann geläufige und als geeignet erscheinende Destillationsmethode Anwendung finden. Jedoch gelingt es in der Regel über die Destillation nicht, die in der Quenchphase enthaltende (Meth)Acrylsäure so effizient aufzureinigen, dass ausschließlich eine (Meth)Acrylsäure und andererseits Verunreinigungen bzw. Wasser anfällt. Vielmehr kommt es neben der gewünschten Aufreinigung dazu, dass in dem Sumpfbereich einer zur destillativen Aufarbeitung der Quenchphase eingesetzten Kolonne (Meth)Acrylsäure in nennenswerter Menge verbleibt. Es würde jedoch dem Gebot der Wirtschaftlichkeit und des Umweltschutzes widersprechen, diese Sumpfprodukte ohne weitere Aufreinigung zu verwerfen.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Ansätze zur Reinigung von (Meth)Acrylsäure bekannt. So offenbart beispielsweise DE 198 38 845 A1 ein Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure, die aus einem Gemisch mit Lö-

sungsmitteln direkt auskristallisiert werden kann, wobei die Kristalle beispielsweise als Kristallsuspension vorliegen können. Diese Schrift offenbart somit die Aufreinigung von verunreinigter Acrylsäure, die vergleichsweise wenig Wasser beinhaltet oder gar wasserfrei ist.

Die japanische Patentschrift JP 32417/1970 offenbart ein Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure , wobei ein durch Gasphasenoxidation erhaltenes Produktgas zunächst in einer Quencheinheit mit einem Absorptionsmittel wie Wasser absorbiert wird, die Quenchphase einer Extraktionskolonne zugeführt wird, in der eine wasserbeinhaltende Extraktionsphase erzeugt wird, die einer Destillationseinheit zum Entfernen des Wassers zugeführt wird, wobei das Sumpfprodukt dieser Destillationskolonne einer Kristallisation unterzogen wird. Dieses Verfahren ist insofern nachteilig, als zwischen der Absorption in der Quenchphase und der Destillation zum Entwässern noch ein weiterer Extraktionsschritt zwischengeschaltet ist.

Zudem offenbart EP 1 116 709 A1 ein Verfahren zur Aufreinigung von Rohacrylsäure, die durch Destillation einer aus einer Quencheinheit stammenden Quenchphase gewonnen wird, wobei diese Rohacrylsäure im wesentlichen keines der Lösungsmittel des Sumpfproduktes der Kolonne beinhaltet und somit im wesentlichen kein Wasser aufweist. Der Nachteil des in dieser Druckschrift beschriebenen Verfahrens liegt unter anderem darin, dass dieses Verfahren mit sehr hoher Trennschärfe durchgeführt wird, so dass kaum Trennmittel im Sumpfprodukt verbleibt. Dieses führt wegen der erhöhten Temperaturbelastung unter anderem zu einer verstärkten Bildung von Polymerisat in der Kolonne.

Im allgemeinen liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, sich aus dem Stand der Technik ergebende Nachteile zu überwinden.

Insbesondere liegt eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, ein Verfahren zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure zu Verfügung zu stellen, das sowohl umweltfreundlich als auch wirtschaftlich betrieben werden kann.

Ferner besteht eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, ein Verfahren zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, in der die als empfindliches Monomer bekannte (Meth)Acrylsäure möglichst schonend aufgereinigt werden kann.

Außerdem liegt eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure sowie zu deren Aufreinigung zur Verfügung zu stellen, das mit möglichst wenig Schritten durchgeführt werden kann.

Die vorstehend beschriebenen Aufgaben werden durch den Gegenstand des Hauptanspruchs und der weiteren Kategorie bildenden Nebenansprüche gelöst, wobei die Unteransprüche bevorzugte Ausführungen dieser erfindungsgemäßen Lösungen darstellen.

So betrifft die Erfindung ein vorzugsweise kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, wobei

a) in einer Quencheinheit ein aus einer Gasphasenoxidation erhaltenes (Meth)Acrylsäure beinhaltendes Produktgas mit einer wässrigen Phase unter Erhalt einer wässrigen Quenchphase in Kontakt gebracht wird,

b) die Quenchphase in einer Destillationseinheit einer Destillation unter Erhalt eines Sumpfprodukts und eines Kopfprodukts unterzogen wird,

c) mindestens das Sumpfprodukt in einer Kristallisationseinheit unter Erhalt von Rein-(Meth)Acrylsäure unterzogen wird,

wobei nach der Quencheinheit und vorzugsweise spätestens in der Kristallisationseinheit ein organisches Trennmittel zugesetzt wird.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die Quenchphase als Quenchphasenkomponente

Q1 im Bereich von 45 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 55 bis 65 Gew.-% (Meth)Acrylsäure,

Q2 mindestens 14, 9 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 19 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-% Wasser, sowie

Q3 mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 5 Gew.-% eine von Q1 und Q2 verschiedene Verunreinigung beinhaltet, wobei jede Mengenangabe jeweils auf das Gesamtgewicht der Quenchphase bezogen ist,

und wobei die Summe der Gew.-%-Angaben der Quenchphasenkomponenten Q1 bis Q3 100 ergibt.

Die Quenchphase kann im Verfahrensschritt (b) grundsätzlich jeder dem Fachmann zur Reinigung der Quenchphase geeignet bekannten Destillationsvorrichtung zugeführt werden. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Destillationskolonnen, die sich zur Azeotropdestillation eignen, bevorzugt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um

- Bodenkolonnen, vorzugsweise beinhaltend Dampfumlenkhauben wie etwa Glockenböden, Tunnelböden, „ripple tray"-Böden oder S-Böden, wobei die Böden einfache Dampfdurchtrittsöffnungen (Siebböden oder Gitterböden im Falle des Fehlens einer Dampfumlenkung oder Jet-Böden, Streckmetallböden oder Zentrifugalböden bei Vorliegen einer Dampfablenkung), flexible Durchtrittsöffnungen (Ventilböden mit Teller-, Balst- oder Hebelventilen) oder kaskadenförmige Dampfdurchtrittsöffnungen aufweisen können;

- Füllkörperkolonnen beinhaltend Schüttfüllkörper wie hohlzylindrische Füllkörper wie etwa RASCHIG-Ringe mit und ohne Einbauten (Super-Ringe), INTOS-Ringe, PALL-Ringe, Maschendrahtringe, Streckmetallringe, Wendelringe, WILSON-Spiralringe oder PRYM-Ringe, spulenförmige Füllkörper wie etwa Haltmeier-Rollen, sattelförmige Füllkörper wie etwa BERL-Sättel, INTALOX-Sättel oder Maschendrahtsättel, kreuzförmige Füllkörper wie etwa Zwillingskörper, Propellerkörper oder Sternkörper, kastenförmige Füllkörper wie etwa HELI-PAK-Körper, OCTA-PAK-Körper sowie kugelförmige Füllkörper wie etwa ENVI-PAC-Körper, oder Füllkörperkolonnen beinhaltend Einsatz-Füllkörper (Packungskolonnen) wie Drahtgeflechteinsätze (STEDMAN-KÖRPER, SPRAY-PAL-Körper) oder Drahtwendeleinsätze, Glaseinsätze wie etwa Borosilikatglaseinsätze (Durapack), Blechpaketeinsätze wie etwa Rieselblecheinsätze (Rieselblechkolonnen), Streckmetalleinsätze

(PANA-PAK, PERFORM-GRID) sowie Vertikalrohreinsätze wie etwa Rohrbündeleinsätze (KUHN-Kolonnen),

- Rotationskolonnen, beispielsweise Rotationskolonnen nach E. KIRSCHBAUM, sowie

- Horizontalkolonnen.

Im Verfahrensschritt (b) wird nach der Destillation der Quenchphase ein Sumpfprodukt erhalten, wobei es erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Sumpfprodukt einphasig ist. Unter einphasig wird erfindungsgemäß verstanden, dass eine Probe mindestens eine Stunde bei 20°C nicht der Phasentrennung in zwei oder mehrere Phasen unterliegt. Ein einphasiges Sumpfprodukt lässt sich zum einen wesentlich leichter pumpen und darüber hinaus bilden sich in den Leitungen, in denen das Sumpfprodukt geführt wird, weniger leicht Ablagerungen.

Es ist ferner erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Sumpfprodukt als Sumpfproduktkomponenten

S1 mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 89,99 bis 95 Gew.-% (Meth)Acrylsäure,

S2 höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-% Wasser,

S3 mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 7,5

Gew.-% und am meisten bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% Trennmittel sowie

S4 mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% von S1 bis S3 verschiedene Verunreinigungen beinhaltet, wobei jede Mengenangabe jeweils auf das Gesamtgewicht des Sumpfproduktes bezogen ist,

und wobei die Summe der Gew.-% -Angaben der Sumpfkomponenten S1 bis S4 100 ergibt. Die Aufreinigung derartiger Sumpfprodukte ist besonders bevorzugt, da auf diese Art und Weise eine deutliche Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure erreicht werden kann.

Das im Verfahrensschritt (b) erhaltene Sumpfprodukt wird anschließend dem Verfahrenschritt (c) unterworfen, bei dem mittels einer Kristallisation, vorzugsweise einer Suspensionskristallisation oder einer Schichtkristallisation, Rein-(Meth)Acrylsäure erhalten wird.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass diese Rein-(Meth)Acrylsäure mindestens 97,5, vorzugsweise mindestens 98,0, besonders bevorzugt mindestens 99,0 und darüber hinaus bevorzugt 99,5 Gew.-% (Meth)Acrylsäure aufweist. Derartige Einheiten von (Meth)Acrylsäure sind insbesondere dann bevorzugt, wenn aus der (Meth)Acrylsäure ein Polymer hergestellt wird, das im Hygienebereich, im Bereich der Wundauflagen und Verbandsmittel oder in anderen medizinischen Bereichen wie der Arzneimittelzubereitung oder der Medizintechnik Anwendung findet.

Als nach der Quencheinheit und vorzugsweise spätestens in der Kristallisationseinheit eingesetztes organisches Trennmittel kommen erfindungsgemäß grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten Substanzen in Betracht, wobei bevorzugt ist, dass die Trennmittel bei 20°C als Flüssigkeit vorliegen. Weiterhin haben sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere organische Trennmittel bewährt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Kohlenwasserstoffe, halogenierten Kohlenwasserstoffe, Carbonylverbindungen, Alkohole, Carbonsäuren, Carbonsäureester, Ether, Polyether sowie eine organischen Schwefel- oder Phosphorverbindung.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Trennmittel sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend

- einen Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise n-Hexan, n-Heptan, Dimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Aromaten mit einer Alkylgruppe wie beispielsweise Toluol, Xylol oder Ethylbenzol, halogenierte Kohlenwasserstoffen, insbesondere halogenierte Aromaten wie beispielsweise Chlorbenzol, oder Mischungen der vorstehend genannten Kohlenwasserstoffe,

- eine Carbonylverbindung, wie beispielsweise Aceton, Acetaldehyd, Diethylketon, Diisopropylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon, Methyl-t.-butylketon, n-Nonanon, oder Mischungen dieser Carbonylverbindungen,

- einen Alkohol oder ein Polyol, wie beispielsweise Methanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, 1-Decanol, Glycerin, oder Mischungen dieser Alkohole

- eine Carbonsäure oder einen Carbonsäureester, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, n-Propylacetat, n-Butylacetat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Vinylacrylat, n-Propylacrylat, Allylacetat, Isopropenylacetat, Vinylpropionat, Propylpropionat, Methylcrotonat, Methylvalerat, Ethylbutyrat, oder Mischungen dieser Carbonsäuren oder Carbonsäureester,

- einen Ether oder einen Polyether, wie beispielsweise Dimethylether, Dietheylether, Ethylmethylether, Dipropylether, Methylpropylether, Ethylpropylether, Methylpropylether, Ethylmethylether, Dibutylether; Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, Triethylenglykoldimethylether, sowie Mischungen dieser Ether oder Polyether,

- eine organischen Schwefel- oder Phosphorverbindung, wie beispielsweise Methansulfonsäure, Dioktylmonohexaphosphin (erhältlich unter dem Handelsnamen Cyanex 923 der Firma Cytec), Trioctylphosphonoxid, oder Mischungen dieser Verbindungen,

- eine Lösungsmittelmischung beinhaltend ein Lösungsmittel A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Heptan, Dimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Toluol, Benzol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Xylol oder einer Mischung dieser Lösungsmittel und ein Lösungsmittel B ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diethylketon, Diisopropylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Vinylac-

rylat, n-Propylacrylat, Allylacetat, Isopropenylacetat, Vinylpropionat, Propylpropionat, Methylcrotonat, Methylvalerat, Ethylbutyrat, Dibutylether und Mischungen dieser Lösungsmittel.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Trennmittel sind Aromaten, wobei es sich vorzugsweise um einen mindestens eine Alkylgruppe beinhaltenden Aromaten handelt. Unter diesen Verbindungen ganz besonders bevorzugt sind Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, 1,4-Trimethylbenzol, Ethylbenzol oder p-Cumol oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen, wobei Toluol als Trennmittel am meisten bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieses Verfahren kontinuierlich durchgeführt. Dieses bedeutet, dass kontinuierlich die im Verfahrensschritt (a) erhaltene Quenchphase der Destillationsvorrichtung zugeführt und kontinuierlich das in der Destillationseinheit erhaltene Sumpfprodukt entnommen und der Kristallisationseinheit zugeführt wird. Die Zugabe des Trennmittels erfolgt dabei nach der Quencheinheit und spätestens in der Kristallisationseinheit.

Gemäß einer bevorzugten Ausführung des kontinuierlichen erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass das Trennmittel bei der Reinigung der (Meth)Acrylsäure mittels Kristallisation, vorzugsweise mittels Suspensionskristallisation oder mittels Schichtkristallisation, zurückbehaltene Trennmittel mindestens teilweise nach der Quencheinheit und spätestens der Kristallisation wieder zugesetzt. Durch diese Verfahrensweise wird eine sehr effiziente Verwendung des Trennmittels sichergestellt. Die Rückführung des bei der Kristallisation zurückbehaltenen Trennmittels erfolgt dabei vorzugsweise dadurch, dass die nach Abtrennung der (Meth)Acrylsäurekristalle in der Kristallisationseinheit zurückbehaltende, trennmittelreiche Mutterlauge in die Destillationseinheit zurückgeführt

wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Rückführung der trennmittelreichen Mutterlauge vorzugsweise dadurch, dass diese zunächst durch eine Trenneinheit (Abscheider), bei der es sich beispielsweise um eine Kristallisationseinheit, besonders bevorzugt um einen Schichtkristaller oder eine Suspensionskristallisationseinheit umfassend einen Kristallsuspensionserzeuger sowie eine Abtrennvorrichtung, besonders bevorzugt eine Waschkolonne, oder aber um eine Zentrifuge, einen Filter oder eine andere, zur Abtrennung von Verunreinigungen geeignete Abtrennvorrichtung handelt, geführt wird, um zunächst noch vorhandene Verunreinigungen, insbesondere Schwersieder oder aber Leichtsieder wie etwa Essigsäure abzutrennen. Die auf diese Weise aufgereinigte, trennmittelreiche Mutterlauge wird dann in der vorstehend beschriebenen Art und Weise in das Verfahren zurückgeführt. In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden aus der Mutterlauge mittels einer Trenneinheit Schwersieder abgetrennt, in einer anderen Ausgestaltung erfolgt eine Abtrennung von Leichtsiedern wie etwa Essigsäure. Denkbar ist auch der Einsatz von mindestens zwei hintereinander angeordneten Trenneinheiten, so dass zunächst Schwersieder und anschließend Leichtsieder (oder umgekehrt) abgetrennt werden können.

Insbesondere im Zusammenhang mit der Rückgewinnung des Trennmittels hat es sich weiterhin bewährt, dass gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das Kopfprodukt mindestens teilweise in eine trennmittelreiche Phase und eine trennmittelarme, vorzugsweise wässrige Phase aufgetrennt wird, wobei diese Auftrennung vorzugsweise in einer Trennvorrichtung erfolgt. Auch diese Maßnahme trägt zur Steigerung der Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens bei. In diesem Zusammenhang ist es bevorzugt, dass das aus der Destillation stammende Kopfprodukt beim Verlassen der Destillationseinheit eine höhere Temperatur aufweist als bei seiner weiteren Behandlung in der Trennvorrichtung. Vorzugsweise wird die in der Trennvorrichtung erhaltene, trennmittelreiche Phase der

Destillationseinheit und die trennmittelarme, vorzugsweise wässrige Phase zumindest teilweise der Quencheinheit zugeführt. Durch diese Maßnahme ist es zum einen bevorzugt, dass das Trennmittel mindestens teilweise nach der Quencheinheit und spätestens in der Kristallisationseinheit zugesetzt wird.

Die Menge des in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Trennmittels, relativ zur Menge der Quenchphase, hängt davon ab, in welchem Ausmaß bereits mit der Quenchphase in Kontakt gebrachtes Trennmittel über die Rückführung der in der Kristallisationseinheit zurückbehaltenen Mutterlauge bzw. über die Rückführung der in der Trennvorrichtung erhaltenen, trennmittelreichen Phase gemäß den vorstehenden Ausführungen wieder in das Verfahren zurückgeführt wird. So kann ein Trennmittelverlust beispielsweise durch die Abtrennung von Nebenkomponenten bedingt sein. Der Fachmann wird dabei die für eine zufriedenstellende Aufreinigung der in der Quenchphase enthaltenen (Meth)Acrylsäure benötigte Trennmittelmenge in Abhängigkeit der gegebenen Verfahrensparameter (Umfang der Trennmittel-Rückführung, Zusammensetzung der Quenchphase, Art der verwendeten Destillations- und Kristallisationsverfahren, Reaktionstemperatur, Reaktionsdruck und dergleichen) durch einfache Routineversuche ermitteln können.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Trennmittel in einer Menge in einem Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 30 bis 80 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Trennmittel und eingesetzter Quenchphase, eingesetzt. Dabei liegt das Gewichtsverhältnis von frisch eingesetztem (das heißt mit noch nicht mit der Quenchphase oder Komponenten der Quenchphase in Kontakt gebrachtem) Trennmittel zu zurückgeführtem Trennmittel (über die in der Kristallisationseinheit erhaltenen Mutterlauge sowie über die in der Trennvorrichtung erhaltene, trennmittelreiche Phase) vorzugsweise in einem Bereich von 1 :

2.000 bis 1 : 10 , besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 1.000 bis 1 : 20 und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1 : 200 bis 1 : 100.

Wie bereits eingangs beschrieben, erfolgt der Einsatz des organischen Trennmittels nach der Quencheinheit und vorzugsweise spätestens in der Kristallisationseinheit. Dabei kann das organische Trennmittel vorzugsweise

- in die Zuleitung, mit der die Quenchphase in die Destillationseinheit geführt wird,
- in die Destillationseinheit, vorzugsweise in den oberen Bereich der Destillationseinheit,
- in die Zuleitung, mit der das Sumpfprodukt in die Kristallisationseinheit geführt wird,
- in den Kristallisator der Kristallisationseinheit,
- in die Zuleitung, mit der im Falle einer Suspensionskristallisationseinheit die Kristallsuspension in die Abtrennvorrichtung, vorzugsweise die Waschkolonne geführt wird,
- in die Abtrennvorrichtung, vorzugsweise die Waschkolonne,
- in die Zuleitung, mit der die in der Kristallisationseinheit zurückbehaltene Mutterlauge mindestens teilweise in die Destillationseinheit zurückgeführt wird,
- im Falle des Einsatzes einer Trennvorrichtung in die Zuleitung, mit der die trennmittelreiche Phase in die Destillationseinheit zurückgeführt wird, in die Zuleitung, mit der das Kopfprodukt der Destillationseinheit in die Trennvorrichtung geleitet wird oder in die Trennvorrichtung selbst,

zugesetzt werden.

In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Verfahrensschritt c) das Sumpfprodukt, welches im Verfahrensschritt b) erhalten wurde, einer Suspensionskristallisationseinheit umfassend einen Kristallisator sowie eine Abtrennvorrichtung, vorzugsweise eine Waschkolonne, zugeführt, wobei die in der Suspensionskristallisationseinheit erhaltene Mutterlauge wieder in die Destillationseinheit zurückgeführt wird. In einer anderen besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Verfahrensschritt c) das Sumpfprodukt, welches im Verfahrensschritt b) erhalten wurde, einem Schichtkristaller zugeführt, wobei die im Schichtkristaller erhaltene Mutterlauge wieder in die Destillationseinheit zurückgeführt wird.

Zudem betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, fluidleitend miteinander verbunden aufeinanderfolgend aufweisend

- eine Reaktoreinheit
- eine Quencheinheit,
- eine Destillationseinheit, sowie
- eine Kristallisationseinheit umfassend einen Kristallisator, vorzugsweise einen Schichtkristaller oder eine Suspensionskristallisationseinheit, wobei im Falle einer Suspensionskristallisationseinheit diese neben dem Kristallisator noch eine Abtrennvorrichtung, vorzugsweise eine Waschkolonne, umfasst. Bei der Schichtkristallisation ist eine derartige Abtrennvorrichtung in der Regel nicht notwendig.

Unter fluidleitend wird erfindungsgemäß verstanden, dass die Leitungen, vorzugsweise Rohrleitungen, so ausgebildet und ausgestaltet sind, dass diese Gase oder Flüssigkeiten oder überkritische Fluide oder in Flüssigkeiten aufgeschlemmte Feststoffe oder mindestens zwei davon führen können.

Weiterhin ist es bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung bevorzugt, dass der Kristallisator mit einem Bereich der unteren Hälfte, vorzugsweise mit einem Bereich der unteren Hälfte, besonders bevorzugt mit einem Bereich des unteren Drittels und darüber hinaus bevorzugt mit einem Bereich des unteren Viertels der Destillationseinheit verbunden ist. Durch diese Maßnahme wird eine möglichst problemlose Ableitung des Sumpfprodukts ermöglicht. Zudem ist es bei der erfindungemäßen Vorrichtung bevorzugt, dass aus dem Schichtkristaller oder der Suspensionskristallisationseinheit, vorzugsweise aus der Waschkolonne der Suspensionskristallisationseinheit, eine Trennmittelführung in einen Bereich der oberen Hälfte, vorzugsweise in einen Bereich der oberen Hälfte, besonders bevorzugt in einen Bereich des oberen Drittels und darüber hinaus bevorzugt in einen Bereich des oberen Viertels der Destillationseinheit einmündet. Über diese Leitung kann die in der Kristallisationseinheit zurückbehaltene, trennmittelreiche Mutterlauge in das Verfahren zurückgeführt werden.

Als Schichtkristaller können diejenigen dynamische oder statischen Schichtkristallisatoren eingesetzt werden, die in der EP 0 616 998 A1 als statische oder dynamische Schichtkristallisatoren genannt werden.

Als Kristallisator in der Suspensionskristallisationseinheit kann jede dem Fachmann geeignete Vorrichtung eingesetzt werden, mit der Kristallsuspensionen erzeugt werden können. Besonders bevorzugt sind Kristallisatoren, die es gestatten, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich zu gestalten. Als Kristallisator kann vorteilhafterweise ein Rührkesselkristallisator, ein Kratzkristallisator, ein Kühlscheibenkristallisator, eine Kristallisierschnecke, ein Trommelkristallisator oder dergleichen in der erfindungsgemäßen Vorrichtung angeordnet sein. Vorzugsweise sind dies die Kühlscheibenkristallisatoren oder der Kratzkühler (siehe die Dissertation von Poschmann zur Suspensionskristallisation organischer

Schmelzen und Nachbehandlung der Kristalle durch Schwitzen oder Waschen, Diss. Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen 1996). Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung als Kristallisator einen Kratzkühler.

Des weiteren weist die Suspensionskristallisationseinheit eine Abtrennvorrichtung zur Abtrennung der (Meth)Acrylsäurekristalle auf, wobei es sich bei dieser Abtrennvorrichtung vorzugsweise um eine Waschkolonne handelt. In diesem Zusammenhang ist es besonders bevorzugt, dass eine hydraulische Waschkolonne eingesetzt wird, wobei die Suspension vorzugsweise im oberen Teil der Kolonne aufgegeben wird. Die Mutterlauge wird über einen Filter aus der Kolonne abgezogen, wodurch sich ein dichtgepacktes Kristallbett bildet. Das Kristallbett und die Mutterlauge strömen dabei in Richtung des Bodens der Waschkolonne. Am Boden der Kolonne befindet sich eine bewegte, vorzugsweise rotierende Kratzvorrichtung oder Kratzer, die aus dem dichtgepackten Kristallbett und der am unteren Teil der Waschkolonne eingebrachten Waschschmelze wieder eine Suspension erzeugt. Diese Suspension wird vorzugsweise durch einen Aufschmelzer, vorzugsweise einen Wärmetauscher, gepumpt und aufgeschmolzen. Ein Teil der Schmelze kann z. B. als Waschschmelze dienen; diese wird dann in die Kolonne zurückgepumpt und wäscht vorzugsweise das in entgegengesetzter Richtung wandernde Kristallbett aus, d. h. die kristallisierte (Meth)Acrylsäure wird im Gegenstrom von der zurückgeführten (Meth)Acrylsäure gewaschen. Die Waschschmelze bewirkt einerseits ein Waschen der Kristalle, andererseits kristallisiert die Schmelze auf den Kristallen zumindest teilweise aus. Die freiwerdende Kristallisationsenthalphie erwärmt das Kristallbett im Waschbereich der Kolonne. Dadurch wird ein dem Schwitzen der Kristalle analoger Reinigungseffekt erzielt. Damit wird eine Aufreinigung zum einen durch das Waschen der Oberfläche der (Meth)Acrylsäurekristalle mit aufgeschmolzener - und damit bereits gereinigter - (Meth)Acrylsäure bewirkt, zum anderen wird durch die Kristallisation der aufgeschmolzenen, gereinigten (Meth)Acrylsäure auf den bereits vorhandenen

(Meth)Acrylsäurekristallen ein Ausheilen bzw. Ausschwitzen von Verunreinigungen erreicht. Dieses erlaubt die hochreine Herstellung der (Meth)Acrylsäure. Die Waschkolonne dient somit zur Fest-Flüssig-Abtrennung sowie zur Durchführung einer Verdrängungswäsche, wobei die Verdrängungswäsche ohne Verlust an Waschflüssigkeit durchgeführt wird.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Abtrennung der (Meth)Acrylsäure durch Kristallisation der (Meth)Acrylsäure im Schichtkristaller oder der Suspensionskristallisationseinheit einstufig oder mehrstufig, vorzugsweise ein- oder zweistufig erfolgt. Im Falle einer zweistufigen Kristallisation wird die nach Abtrennung der (Meth)Acrylsäure-Kristalle in der Waschkolonne bzw. Im Schichtkristaller zurückbehaltene Mutterlauge einer zweiten Kristallisationseinheit zugeführt. Bei der zweiten Kristallisationseinheit handelt es sich ebenfalls vorzugsweise um einen Schichtkristaller oder eine Suspensionskristallisationseinheit. In der zweiten Kristallisationseinheit erfolgt ebenfalls Abtrennung von (Meth)Acrylsäure-Kristallen unter Erhalt einer weiteren Mutterlauge.

Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäß bevorzugten Ausgestaltung der Reaktions-, Destillations- und der Quencheinheit wird auf die DE 198 38 845 A1 und die WO 03/051809 A1 verwiesen, in der WO 03/051809 A1 insbesondere auf die Seite 10, Zeile 24ff betreffend die in der Reaktionseinheit vorzugsweise enthaltenen Katalysatoren und auf die Seite 12, Zeile 19ff betreffend die Quencheinheit, wobei auf die beiden vorstehend genannten Druckschriften als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

Ferner ist es in der erfindungemäßen Vorrichtung zudem bevorzugt, dass an einen Bereich der oberen Hälfte, vorzugsweise an einen Bereich des oberen Drittels, besonders bevorzugt an einen Bereich des oberen Viertels der Destillationseinheit eine Trennvorrichtung angeschlossen ist. Hierbei ist es besonders bevorzugt, dass

von der Trennvorrichtung eine Trennmittelleitung in den oberen Bereich der Destillationseinheit führt. Zudem hat es sich in diesem Zusammenhang ebenfalls bewährt, dass von der Trennvorrichtung eine Quenchmittelleitung in einen oberen Bereich, vorzugsweise in einen Bereich der oberen Hälfte, besonders bevorzugt in einen Bereich des oberen Drittels und darüber hinaus bevorzugt in einen Bereich des oberen Viertels der Quencheinheit führt. Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Quenchmittelleitung von mindestens einer Aufreinigungsvorrichtung, vorzugsweise einer Kristallisationseinrichtung, besonders bevorzugt einer Suspensionskristallisationsvorrichtung umfassend einen Kristallsuspensionserzeuger sowie eine Waschkolonne oder einem Schichtkristaller, unterbrochen ist. Diese Aufreinigungsvorrichtung dient dazu, die noch in der Quenchphase verbliebene (Meth)Acrylsäure abzutrennen und auf diese Art und Weise das erfindungsgemäße Verfahren wirtschaftlicher zu gestalten.

Weiterhin ist es in der erfindungemäßen Vorrichtung bevorzugt, dass die Trennvorrichtung ein Absetzbehälter ist. Folglich ist die Trennvorrichtung vorzugsweise so ausgestaltet und eingerichtet, dass das aus der Destillationseinheit stammende Kopfprodukt in der Trennvorrichtung weniger Bewegungen ausgesetzt ist als in der Destillationseinheit, in der im Vergleich zu der Trennvorrichtung ein Mischvorgang zu beobachten ist. Durch das Verweilen in der Trennvorrichtung wird vorzugsweise eine Phasenseparation beobachtet, wobei mindestens eine trennmittelreiche und mindestens eine trennmittelarme, vorzugsweise wässrige Phase entsteht.

Weiterhin entspricht es einer möglichen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung, dass auf die Trennvorrichtung eine Aufreinigungsvorrichtung folgt. Diese dient jeweils zur Aufreinigung der Trennmittel-reicheren Phase.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, bei dem die vorstehend beschriebene Vorrichtung eingesetzt wird.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers, wobei eine (Meth)Acrylsäure, erhältlich nach dem vorstehend beschrieben Verfahren, eingesetzt wird. Dabei wird die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche (Meth)Acrylsäure, vorzugsweise die Acrylsäure, in Gegenwart von radikalischen Initiatoren und gegebenenfalls Vernetzern vorzugsweise in einem Verfahren der Lösungspolymerisation, der Suspensionspolymerisation oder der Emulsionspolymerisation, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer, mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen (Meth)Acrylsäure copolymerisierbaren Monomeren sowie in Gegenwart von Vernetzern, polymerisiert. Die (Meth)Acrylsäure kann dabei vor, während oder nach der Polymerisation zumindest teilweise neutralisiert werden. Im Zusammenhang mit den bei der Polymerisation der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen (Meth)Acrylsäure eingesetzten weiteren Monomere und Vernetzer wird auf die DE 101 61 495 A1, und dort insbesondere auf die Monomere und Vernetzer, die in dieser Druckschrift als Monomere (α2) bzw. als Vernetzer (α3) genannt werden, wobei auf diese Druckschrift als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

Im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Polymers betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung zur Herstellung eines solchen Polymers, welche eine Vorrichtung, wie vorstehend beschrieben, umfasst, an die sich eine Polymerisationsvorrichtung anschließt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers, welches mindestens teilweise auf (Meth)Acrylsäure basiert, wobei zur

Herstellung dieses Polymers die vorstehend beschriebene Vorrichtung eingesetzt wird.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Fasern, Folien, Schäume und Verbunde mindestens teilweise basierend auf einer (Meth)Acrylsäure erhältlich durch erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure oder aufweisend das vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Polymer.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung einer (Meth)Acrylsäure erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure oder eines Polymers erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Polymers in oder für die Herstellung von Fasern, Folien, Schäumen und Verbunden.

Die Erfindung wird nunmehr anhand nicht limitierender Zeichnungen und Beispiele näher erläutert:

Fig. 1 zeigt das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure

Fig. 2 zeigt das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Polymers.

Gemäß der Figur 1 wird das in einer Reaktoreinheit 1 erhaltene, gasförmige Reaktionsprodukt, welches im Falle der oxidativen Gasphasenoxidation von Propylen hauptsächlich aus Acrylsäure, Wasserdampf, Stickstoff, Sauerstoff und Nebenprodukten wie etwa Maleinsäureanhydrid besteht, über die Zuleitung 2 in die

Quencheinheit 3 geführt. Dort wird das gasförmige Reaktionsprodukt durch in Kontakt bringen mit einer Flüssigkeit, wie beispielsweise Wasser, in der Flüssigkeit absorbiert, wobei im Falle der Verwendung von Wasser als Absorptionsflüssigkeit eine wässrige Acrylsäurelösung erhalten wird, die neben (Meth)Acrylsäure und dem Absorptionsmittel noch die bei der Gasphasenoxidation erhaltenen Nebenprodukte enthält. Über die Zuführung 4 wird diese wässrige (Meth)Acrylsäurelösung in die Destillationseinheit 5 geleitet, in der eine Trennung der (Meth)Acrylsäure von der Absorptionsflüssigkeit (Wasser), vorzugsweise in Gegenwart von Toluol als Trennmittel, erfolgt. Das in der Destillationseinheit 5 erhaltene, vorzugsweise einphasige Sumpfprodukt, welches (Meth)Acrylsäure, das Trennmittel (TM, vorzugsweise Toluol), einen Teil der bei der Gasphasenoxidation erhaltenen Nebenprodukte sowie geringe Mengen Wasser beinhaltet, wird mittels der Zuführung 6 der Kristallisationseinheit 7 umfassend einen Kristaller 7' zugeführt, bei der er sich vorzugsweise um einen Schichtkristaller oder um eine Suspensionskristallisationseinheit handelt, welche neben einen Kristallsuspensionserzeuger 7', bei dem es sich vorzugsweise um einen Kratzkühler handelt, eine Abtrennvorrichtung 7''', vorzugsweise eine Waschkolonne als Abtrennvorrichtung 7''' sowie eine Zuleitung 7'' für die Kristallsuspension in die Abtrennvorrichtung 7''' umfasst. In der Abtrennvorrichtung 7''', in der eine Abtrennung der (Meth)Acrylsäure-Kristalle erfolgt, wird eine Mutterlauge zurückbehalten, welche vorzugsweise zumindest teilweise über die Zuführung 8 in einen oberen Bereich, vorzugsweise in einen Bereich der oberen Hälfte, besonders bevorzugt in einen Bereich des oberen Drittels und darüber hinaus bevorzugt in einen Bereich des oberen Viertels der Destillationseinheit 5 zurückgeführt (im Falle eines Schichtkristallers wird die abgetrennte Mutterlauge unmittelbar im Kristaller 7' erhalten). Es ist weiterhin bevorzugt, dass das in der Destillationseinheit 5 erhaltene Kopfprodukt über die Zuleitung 13 in eine Trennvorrichtung 10 geleitet wird, in der die als Kopfprodukt in der Destillationseinheit 5 erhaltene Zusammensetzung eine Phasentrennung in zwei Phase erfährt, von denen eine trennmittelreich und die andere trennmittelarm ist. Die trennmittelarme

Phase, die hauptsächlich Wasser enthält, wird anschließend über die Zuleitung 11 in die Quencheinheit 3 zurückgeführt. In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dabei aus der in der Zuleitung 11 geführten Zusammensetzung mittels einer Aufreinigungsvorrichtung 9, vorzugsweise mittels einer Kristallisationseinheit, noch in der Zusammensetzung enthaltene (Meth)Acrylsäure durch Kristallisation abgetrennt werden. Die trennmittelreiche Phase wird über die Zuleitung 12 in die Destillationseinheit 5 zurückgeführt. Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die in der Zuleitung 8 geführte Zusammensetzung (bei der Kristallisation abgetrennte Mutterlauge) vor ihrer Zurückführung mittels einer Trenneinheit 15 von Verunreinigungen befreit wird.

Die Zuführung von frischem Trennmittel (TM) kann im Falle eines kontinuierlich betriebenen Aufreinigungsverfahrens

a) in die Zuführung 4, über die die Quenchphase in die Destillationseinheit 5 geführt wird,
b) in die Destillationseinheit 5,
c) in die Zuführung 6, mit der das in der Destillationseinheit 5 erhaltene Sumpfprodukt in die Kristallisationseinheit 7 geführt wird,
d) in den Kristallisator 7' der Kristallisationseinheit,
e) in die Zuführung 7'', mit der im Falle des Einsatzes eines Suspensionskristallisators die Kristallsuspension in die Abtrennvorrichtung 7''' geführt wird,
f) in die Abtrennvorrichtung 7''',
g) in die Zuführung 8, mit der die in der Abtrennvorrichtung 7''' erhaltene Mutterlauge in die Destillationseinheit 5 zurückgeführt wird,
h) in die Trennvorrichtung 10,
i) in die Zuführung 12, in der die in der Trennvorrichtung 10 erhaltene, trennmittelreiche Phase in die Destillationseinheit 5 zurückgeführt wird,

j) in die Zuführung 13, mit der das Kopfprodukt der Destillationseinheit 5 in die Trennvorrichtung 10 geleitet wird,

erfolgen. Möglich ist auch ein Zuführung an mehreren der vorstehend genannten Stellen des Aufreinigungsprozesses.

Gemäß der Figur 2 wird die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Acrylsäure in eine Polymerisationsvorrichtung 14 geführt, in der eine Polymerisation der Acrylsäure, vorzugsweise in wässriger Lösung, in Gegenwart eines Vernetzers und gegebenenfalls weiterer Co-Monomere unter Bildung eines wasserabsorbierenden Polymers erfolgt.

BEISPIEL 1

In einer großtechnischen Anlage zur Herstellung von Acrylsäure mittels Gasphasenoxidation von Propylen, Absorption des erhaltenen Gasgemisches in Wasser unter Erhalt einer wässrigen Acrylsäurelösung (Quenchphase) und anschließender Destillation der Quenchphase in Gegenwart von Toluol als Trennmittel, wurde dem Sumpf der auf die Quencheinheit folgenden Destillationskolonne das in der nachfolgenden Tabelle aufgeführte „Sumpfprodukt" entnommen und einem Kühlscheibenkristaller der Firma Gouda B.V. (Niederlande) zugeführt. Die mittels des Kühlscheiben-Kristallisators erhaltene Kristallsuspension wurde einer Waschkolonne zugeführt, die in DE 102 11 686 A1 beschrieben ist. In dieser Waschkolonne wurde das in der nachfolgenden Tabelle aufgeführte „Produkt" erhalten, wobei darüber hinaus eine Trennmittelphase mit 56 Gew.-% Toluol als Mutterlauge zurückbehalten wurde (alle Angaben in Gew.-%).

	Sumpfprodukt	Produkt	Mutterlauge
Acrylsäure	86,5	99,477	21
Toluol	9,3	0,047	56
MSA[1)]	1,0	0,00	6
Essigsäure	3,0	0,497	16
Wasser	0,2	0,021	1

[1)] Maleinsäureanhydrid

BEISPIEL 2

In einer großtechnischen Anlage zur Herstellung von Acrylsäure mittels Gasphasenoxidation von Propylen, Absorption des erhaltenen Gasgemisches in Wasser unter Erhalt einer wässrigen Acrylsäurelösung (Quenchphase) und anschließender Destillation der Quenchphase in Gegenwart von Toluol als Trennmittel, wurde dem Sumpf der auf die Quencheinheit folgenden Destillationskolonne das „Sumpfprodukt" entnommen, dessen Zusammensetzung in der nachfolgenden Tabelle angegeben ist.

Dieses Sumpfprodukt wurde in einem Laborkratzkühler auf 0°C abgekühlt, wobei sich bereits bei 6°C erste Kristalle bildeten. Die so erhaltene Kristallsuspension wurde in einer CEPA-Trommelzentrifuge trocken geschleudert. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Acrylsäurekristalle sowie der Mutterlauge ist ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Ein Teil der erhaltenen Acrylsäurekristalle wurde aufgeschmolzen und zum Waschen der verbliebenen, nach dem Zentrifugieren erhaltenen Kristalle verwendet. Die mit der aufgeschmolzenen Acrylsäure gewaschenen Kristalle wurden erneut trocken zentrifugiert. Die Zusammensetzung der so erhaltenen gewaschenen Acrylsäurekristalle ist ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Die nach dem ersten Zentrifugationsschritt erhaltene Mutterlauge wurde erneut in den Kratzkühler eingefüllt, wobei wiederum bis zum Erhalt einer Kristallsuspension abgekühlt wurde. Diese Kristallsuspension wurde in der Zentrifuge trocken geschleudert, wobei wiederum Acrylsäurekristalle und Mutterlauge erhalten wurden. Die Acrylsäure wurde teilweise geschmolzen und zur Wäsche der verbliebenen Acrylsäurekristalle verwendet, während die Mutterlauge immer wieder in den Kratzkühler zurückgegeben wurde. Diese Vorgehensweise wurde insgesamt noch vier weitere Male wiederholt. Die Zusammensetzungen der letztendlich erhaltenen Acrylsäurekristalle, der letztendlich erhaltenen gewaschenen Acrylsäurekristalle sowie der letztendlich erhaltenen Mutterlauge sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben (alle Angaben in Gew.-%).

Die Gesamtausbeute an auskristallisierter Acrylsäure betrug 90°C bei einer Endtemperatur von –25°C.

	SP[1)]	UAK(1)[2)]	GAK(1)[3)]	ML(1)[4)]	UAK(1)[5)]	GAK(6)[6)]	ML(6)[7)]
Wasser	0,026	0,113	0,171	0,290	0,378	0,201	1,424
Hydrochinon	0,030	0,004	<0,002	0,038	0,021	<0,002	0,119
Phenothiazin	0,033	0,001	<0,002	0,055	0,028	<0,002	0,012
Acrylsäure	85,2	97,469	98,611	77,938	85,863	95,509	31,542
Essigsäure	2,53	0,966	0,673	3,510	4,454	2,858	8,747
Propionsäure	0,027	0,012	0,010	0,036	0,046	0,031	0,096
Dimere Acrylsäure	1,273	0,123	0,050	2,042	1,162	0,166	7,424
Maleinsäure-anhydrid	0,102	0,014	0,014	0,180	0,530	0,233	0,190
Furfural	0,014	0,002	0,001	0,022	0,013	0,001	0,0748
Benzaldehyd	0,020	0,002	0,001	0,030	0,017	0,002	0,118
Acrolein	0,020	<0,0001	<0,0001	0,003	0,002	<0,0001	0,009
Proto-anemonin	0,012	0,001	<0,0001	0,018	0,011	<0,0001	0,066
Toluol	10,5	1,288	0,469	15,557	7,281	0,943	49,167
Rest	0,176	0,005	<0,002	0,281	0,105	0,057	1,022

[1)] Sumpfprodukt; [2)] ungewaschene Acrylsäurekristalle nach der ersten Kristallisation; [3)] gewaschene Acrylsäurekristalle nach der ersten Kristallisation; [4)] Mutterlauge nach der ersten Kristallisation; [5)] ungewaschene Acrylsäurekristalle nach der sechsten Kristallisation; [6)] gewaschene Acrylsäurekristalle nach der sechsten Kristallisation; [7)] Mutterlauge nach der sechsten Kristallisation

BEZUGSZEICHENLISTE

1 Reaktoreinheit

2 Zuführung für die Reaktionsgase in die Quencheinheit

3 Quencheinheit

4 Zuführung für in der Quencheinheit absorbierte Acrylsäure in die Destillationseinheit 3

5 Destillationseinheit

6. Zuführung für das Sumpfprodukt der Destillationseinheit in eine Kristallisationseinheit 7 umfassend den Kristallisator ', die Zuführung 7'' sowie; im Falle einer Suspensionskristallisators, die Waschkolonne 7'''

7 Kristallisationseinheit, vorzugsweise Suspensionskristallisationseinheit oder Schichtkristaller

7' Kristallisator

7'' Zuführung für Kristallsuspension in die Abtrennvorrichtung 7''', vorzugsweise in die Waschkolonne

7''' Abtrennvorrichtung, vorzugsweise Waschkolonne

8 Zuführung für Mutterlauge in den Kopf der Destillationseinheit 4

9 ggf. Aufreinigungsvorrichtung

10 Trennvorrichtung

11 Zuleitung für trennmittelarme, hauptsächlich auf Wasser basierende Zusammensetzung aus der Trennvorrichtung in die Quencheinheit

12 Rückführung von in der Trennvorrichtung 10 abgetrennten trennmittelreichen Phase in die Destillationseinheit 4

13 Zuleitung für das Kopfprodukt der Destillationseinheit 4 in die Trennvorrichtung 10

14 Polymerisationseinheit

15 Trenneinheit

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure,

wobei

(a) in einer Quencheinheit (1) ein aus einer Gasphasenoxidation erhaltenes (Meth)Acrylsäure beinhaltendes Produktgas mit einer wässrigen Phase unter Erhalt einer wässrigen Quenchphase in Kontakt gebracht wird,

(b) die Quenchphase in einer Destillationseinheit (3) einer Destillation unter Erhalt eines Sumpfprodukts und eines Kopfprodukts unterzogen wird,

(c) mindestens das Sumpfprodukt in einer Kristallisationseinheit einer Kristallisation unter Erhalt von Rein-(Meth)Acrylsäure unterzogen wird,

wobei

nach der Quencheinheit (1) und vorzugsweise spätestens in der Kristallisationseinheit, ein organisches Trennmittel zugesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Quenchphase

Q1 im Bereich von 45 bis 85 Gew.-% (Meth)Acrylsäure,

Q2 mindestens 14,9 Gew.-% Wasser, sowie

Q3 mindestens 0,1 Gew.-% von Q1 und Q2 verschiedene Verunreinigungen beinhaltet,

wobei die Mengenangabe jeweils auf das Gesamtgewicht der Quenchphase bezogen sind und wobei die Summe der Gew.-%-Angaben der Quenchphasenkomponenten Q1 bis Q3 100 ergibt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Sumpfprodukt einphasig ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Sumpfprodukt

S1 mindestens 80 Gew.-% (Meth)Acrylsäure,
S2 höchstens 5 Gew.-% Wasser,
S3 mindestens 1 Gew.-% Trennmittel, sowie
S4 mindestens 0,1 Gew.-% von S1 bis S4 verschiedene Verunreinigungen beinhaltet,

wobei die Mengenangabe jeweils auf das Gesamtgewicht des Sumpfproduktes bezogen sind und wobei die Summe der Gew.-%-Angaben der Sumpfkomponenten S1 bis S4 100 ergibt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Rein-(Meth)Acrylsäure mindestens 97,5 Gew.-% (Meth)Acrylsäure aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das bei der Kristallisation zurückbehaltene Trennmittel mindestens teilweise nach der Quencheinheit (1) und spätestens in der Kristallisation wieder zugesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kopfprodukt mindestens teilweise in Trennmittel und wässrige Phase aufgetrennt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Trennmittel mindestens teilweise nach der Quencheinheit (1) und spätestens in der Kristallisationseinheit zugesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die wässrige Phase mindestens teilweise in die Quencheinheit (1) zurückgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Trennmittel ein mindestens eine Alkylgruppe beinhaltender Aromat ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der mindestens eine Alkylgruppe aufweisende Aromat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, 1,2,4-Trimethylbenzol, Ethylbenzol oder p-Cumol oder Mischungen aus mindestens zwei davon.

12. Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, fluidleitend miteinander verbunden aufeinanderfolgend aufweisend

- eine Reaktoreinheit (1)
- eine Quencheinheit (3),
- eine Destillationseinheit (5), sowie
- eine Kristallisationseinheit (7) umfassend einen Kristallisator (7'), vorzugsweise eine Suspensionskristallisationseinheit (7) umfassend einen Kristallisator (7') und eine Abtrennvorrichtung (7'''), vorzugsweise eine Waschkolonne.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei der Kristallisator (7') der Kristallisationseinheit (7) mit einem Bereich der unteren Hälfte der Destillationseinheit (5) verbunden ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, wobei aus der Kristallisationseinheit (7) eine Trennmittelführung (8) in einen Bereich der oberen Hälfte der Destillationseinheit (5) einmündet.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei an einem oberen Bereich der Destillationseinheit (5) eine Trennvorrichtung (10) angeschlossen ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, wobei von der Trennvorrichtung (10) eine Trennmittelleitung (12) in den oberen Bereich der Destillationseinheit (5) führt.

17. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, wobei von Trennvorrichtung (10) eine Quenchmittelleitung (11) in einen oberen Bereich der Quencheinheit (3) führt.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei die Trennvorrichtung (10) ein Absetzbehälter ist.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei auf die Trennvorrichtung (10) eine Aufreinigungsvorrichtung (9), vorzugsweise eine weitere Kristallisationseinheit (9), folgt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19 eingesetzt wird.

21. Verfahren zur Herstellung eines Polymers, wobei eine (Meth)Acrylsäure erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 20 polymerisiert wird.

22. Vorrichtung zur Herstellung eines Polymers, beinhaltend eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19 gefolgt von einer Polymerisationsvorrichtung (14).

23. Verfahren zur Herstellung eines Polymers mindestens teilweise basierend auf (Meth)Acrylsäure, wobei eine Vorrichtung nach Anspruch 22 eingesetzt wird.

24. Fasern, Folien, Schäume und Verbunde mindestens teilweise basierend auf einer (Meth)Acrylsäure erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 20, oder aufweisend ein Polymer erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 21 oder 23.

25. Verwendung einer (Meth)Acrylsäure erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 20, oder eines Polymers erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 21 oder 23 in oder für die Herstellung von Fasern, Folien, Schäumen und Verbunden.

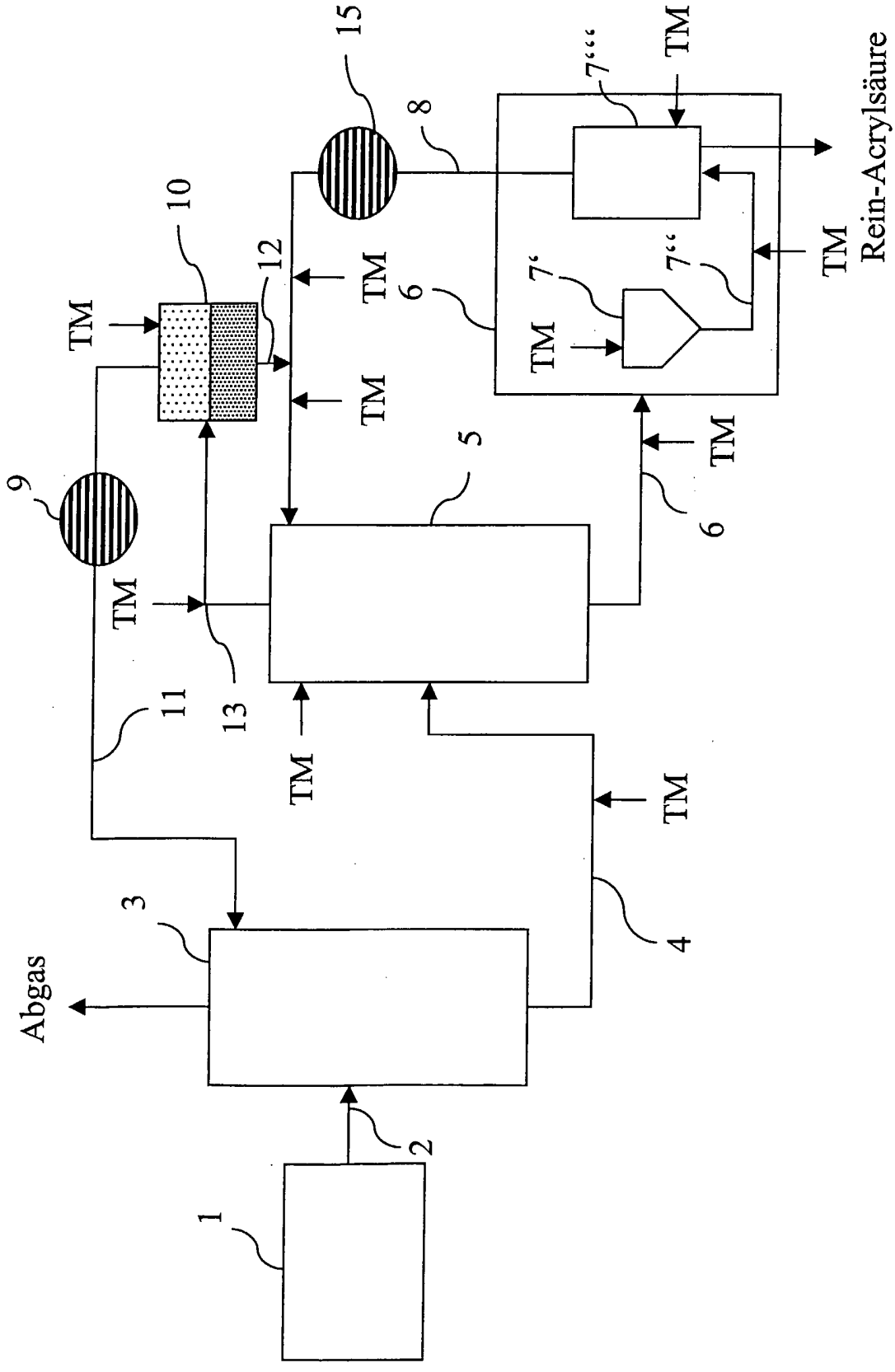

1
2
3
4
5
6
6
7'
7''
7'''
8
9
10
11
12
13
15
TM
TM
TM
TM
TM
TM
TM
TM
TM
TM
Abgas
Rein-Acrylsäure

Fig. 1

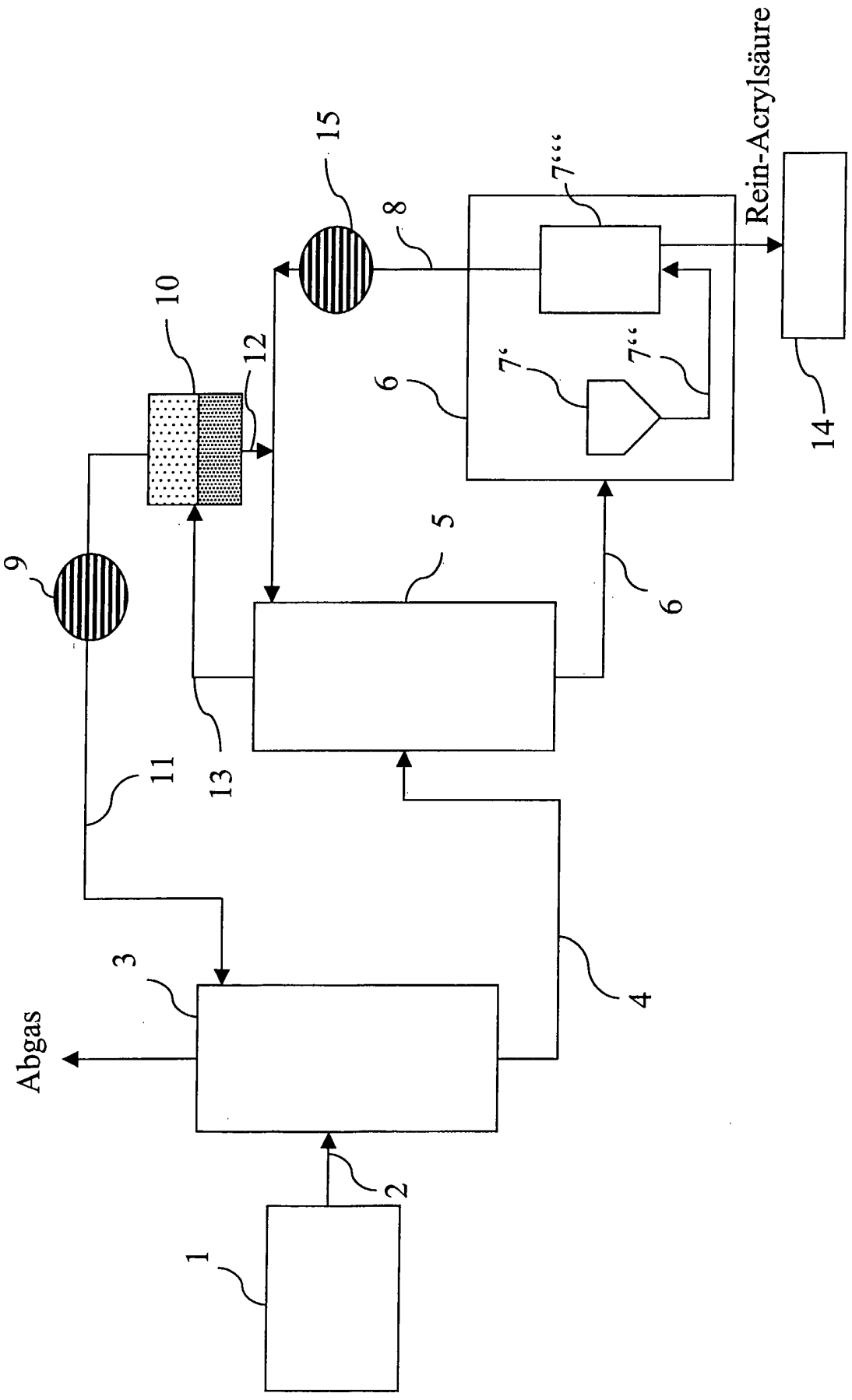


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C51/43 C07C57/05

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)
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)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 116 709 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 18 July 2001 (2001-07-18) cited in the application paragraphs '0013!, '0036!; claims 2-5; figure 1	1-20
X	WO 2004/063134 A (STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG; DEGUSSA AG; BALDUF, TORSTEN; NORDHOFF, STEF) 29 July 2004 (2004-07-29)	21-25
A	Seite 1, Zeilen 7-15;	1-20

☐ 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	Date of mailing of the international search report
13 January 2006	20/01/2006

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/009835

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1116709 A	18-07-2001	CN 1308048 A	15-08-2001
		ID 28929 A	19-07-2001
		JP 2001199931 A	24-07-2001
		US 2001020111 A1	06-09-2001
WO 2004063134 A	29-07-2004	DE 10301040 A1	22-07-2004
		EP 1585715 A1	19-10-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009835

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C07C51/43 C07C57/05

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 116 709 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 18. Juli 2001 (2001-07-18) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0013!, '0036!; Ansprüche 2-5; Abbildung 1	1-20
X	WO 2004/063134 A (STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG; DEGUSSA AG; BALDUF, TORSTEN; NORDHOFF, STEF) 29. Juli 2004 (2004-07-29)	21-25
A	Seite 1, Zeilen 7-15;	1-20

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Januar 2006	20/01/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009835

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1116709	A	18-07-2001	CN	1308048 A	15-08-2001
			ID	28929 A	19-07-2001
			JP	2001199931 A	24-07-2001
			US	2001020111 A1	06-09-2001
WO 2004063134	A	29-07-2004	DE	10301040 A1	22-07-2004
			EP	1585715 A1	19-10-2005