

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

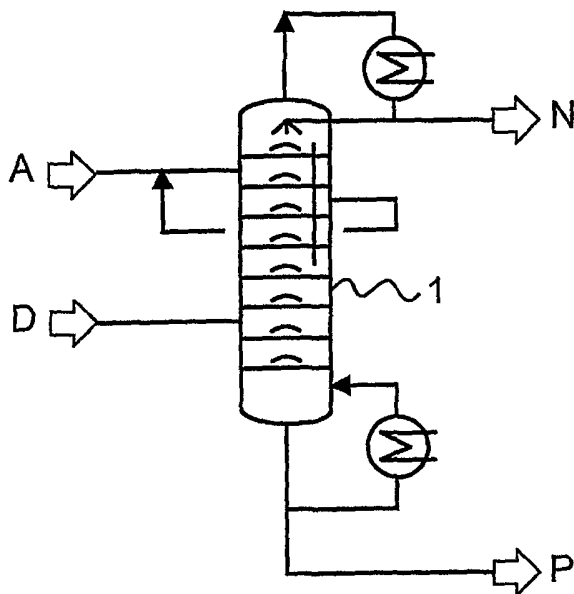
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/085512 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/00, 69/04, 69/16 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002875 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 2004 (19.03.2004) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DEININGER, Jürgen [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 48, 68723 Oftersheim (DE). DEMETER, Jürgen [DE/DE]; Bruderweg 25, 67069 Ludwigshafen (DE). KORY, Gad [IL/DE]; Bergstr. 11, 69251 Gaiberg (DE). SÖTJE, Oliver [DE/DE]; Freiheitsplatz 13, 68199 Mannheim (DE). WINTERLING, Helmut [DE/DE]; Wittelsbachstr. 7, 67061 Ludwigshafen
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 103 13 681.9 26. März 2003 (26.03.2003) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyamides, their oligomers or mixtures thereof, optionally containing other reaction products, by reacting aminonitriles or dinitriles and diamines or a mixture containing aminonitrile, dinitrile and diamine and optionally additional polyamide-forming monomers and/or oligomers with water in a reactor (1) with a vertical longitudinal axis. According to said method, the reaction product is exfiltrated from the sump in the reactor (1) and accumulated ammonia and optionally other accumulated low-molecular compounds and water are drawn off via the head (2). The invention is characterised in that the reactor (1) comprises at least two chambers (4) arranged in a longitudinal direction one above the other, that the chambers (4) are separated from one another by liquid-tight floors (5), that each chamber (4) is connected to the one (4) immediately below by a respective liquid overflow (6) and a liquid product stream is drawn off via the liquid overflow (6) of the lowest chamber (4), that the gas chamber (7) above the liquid level in each chamber (4) is connected to the respective chamber (4) lying immediately above

it via one or several conduits (8), which open respectively into a gas diffuser (9) comprising orifices (11) for the discharge of gas below the liquid level. The reactor also comprises at least one respective deflector plate (12) positioned vertically around each gas diffuser (9), the upper end of said plate terminating below the liquid level and the lower end terminating above the liquid-tight floor (5) of the chamber (4), thus sub-dividing each chamber (4) into one or more compartments supplied with gas (13) and one or more compartments without gas (14).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, deren Oligomeren oder Gemischen davon, gegebenenfalls mit weiteren Umsetzungsprodukten, durch Umsetzung von Aminonitrilen oder Dinitrilen und Diaminen oder einem Gemisch, enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin, und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren und/oder Oligomeren mit Wasser in einem Reaktor (1) mit vertikal ausgerichteter Längsachse, bei der in dem Reaktor (1) das Umsetzungsprodukt aus dem Sumpf ausgeschleust und entstehendes Ammoniak und gegebenenfalls weitere entstehende niedermolekulare Verbindungen und Wasser über Kopf (2) abgezogen werden, dadurch

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/085512 A1



(DE). **ZEHNER, Peter** [DE/DE]; Erich-Kästner-Str. 15, 67071 Ludwigshafen (DE). **HEEGER, Michael** [DE/DE]; Dalbergstr. 20, 67071 Ludwigshafen (DE). **GANN, Martin** [DE/DE]; An der Quelle 6, 67251 Freinsheim (DE). **POLT, Axel** [AT/DE]; Danziger Platz 9, 67059 Ludwigshafen (DE). **TREULING, Ulrich** [DE/DE]; Melibokusstrasse 24, 64625 Bensheim (DE). **WEINLE, Werner** [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Str. 4, 74177 Bad Friedrichshall (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,

PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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, IT, LU, 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

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.

gekennzeichnet, daß der Reaktor (1) -mindestens zwei, in Längsrichtung übereinander angeordnete Kammern (4) wobei - die Kammern (4) voneinander durch flüssigkeitsdichte Böden (5) getrennt sind, - jede Kammer (4) durch je einen Flüssigkeitsüberlauf (6) mit der unmittelbar darunterliegenden Kammer (4) verbunden ist und über den Flüssigkeitsüberlauf (6) der untersten Kammer (4) ein flüssiger Produktstrom abgezogen wird, - der Gasraum (7) oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in jeder Kammer (4) mit der jeweils unmittelbar darüber angeordneten Kammer (4) durch ein oder mehrere Leitrohre (8) verbunden ist, das (die) jeweils in einen Gasverteiler (9) mit Öffnungen (11) für den Gasaustritt unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mündet, - sowie mit jeweils mindestens einem um jeden Gasverteiler (9) vertikal angeordneten Leitblech (12), dessen oberes Ende unterhalb des Flüssigkeitsspiegels und dessen unteres Ende oberhalb des flüssigkeitsdichten Bodens (5) der Kammer (4) endet und das jede Kammer (4) in einen oder mehrere begaste (13) und in einen oder mehrere unbegaste (14) Räume trennt.

Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, deren Oligomeren oder Gemischen davon, gegebenenfalls mit weiteren Umsetzungsprodukten, durch Umsetzung von Aminonitrilen oder von Dinitrilen und Diaminen oder einem Gemisch enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren und/oder Oligomeren mit Wasser.
- 10 Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, deren Oligomeren oder Gemischen davon, gegebenenfalls mit weiteren Umsetzungsprodukten, durch Umsetzung von Aminonitrilen oder von Dinitrilen und Diaminen oder einem Gemisch enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren
- 15 und/oder Oligomeren mit Wasser, insbesondere solche kontinuierlichen Verfahren, sind bekannt.
- So beschreibt WO 99/43732 die Durchführung solcher insbesondere kontinuierlicher Verfahren in einer Reaktivdestillationsvorrichtung, wobei im unteren Teil der Reaktivdestillationsvorrichtung Wärme eingebracht wird. Die Umsetzungsprodukte werden der Reaktivdestillationsvorrichtung im Sumpf, bei der Reaktion entstehender Ammoniak, gegebenenfalls weitere entstehende niedermolekulare Verbindungen und Wasser über Kopf entnommen. Als mögliche Reaktivdestillationskolonnen werden Bodenkolonnen, Blasenkolonnen oder Trennwandkolonnen genannt.
- 25 US 6,201,096 beschreibt die Durchführung solcher insbesondere kontinuierlicher Verfahren in einer Reaktivdestillationsvorrichtung, wobei im unteren Teil der Reaktivdestillationsvorrichtung Wasserdampf eingebracht wird. Die als Produkt erhaltenen hochmolekularen Verbindungen werden der Reaktivdestillationsvorrichtung im Sumpf entnommen. Als mögliche Reaktivdestillationskolonnen werden Bodenkolonnen, wie solche mit Lochblechböden, genannt. Gemäß US 6,437,089 kann in dem in US 6,201,096 beschriebenen Verfahren ein Gemisch aus 6-Aminocapronitril und Caprolactam als Ausgangsmonomer eingesetzt werden.
- 35 Zur Vergleichmäßigung der Temperatur sollten gemäß US 6,201,096 und US 6,437,089 alle oder die meisten der Böden der Kolonne mit Hilfsmitteln zur unabhängigen Regelung der Temperatur der Böden ausgestattet sein, wie mit Heizelementen.
- 40 Gemäß WO 99/43732 ist in den genannten Verfahren die Phasendurchmischung wegen des geringen Flüssigkeits-hold-ups auf den Böden begrenzt. Zur Verbesserung der

Phasendurchmischung könnte der Flüssigkeits-hold-up auf den Böden vergrößert werden. Dies führt allerdings zu einem höheren gaseitigen Druckverlust über die Böden. Hierdurch entsteht eine größere Temperaturspreizung über die Böden mit der Folge von sehr unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Dies kann im unteren Teil des
5 Reaktors zu Zersetzungen des Produkts führen, während im oberen Teil des Reaktors die Reaktion wegen zu niedriger Temperatur einschläft.

Zudem ist es Ziel der genannten Verfahren, eine Auftrennung des Gemischs aus Wasser und Ammoniak und der polymeren Produkte durch Rektifikation in Kopf- und
10 Sumpfprodukt vorzunehmen. Dies bedingt einen Temperaturgradienten über die Höhe der Apparatur, um den gewünschten Trenneffekt zu erzielen.

So soll gemäß WO 00/24808 im oberen Teil des beschriebenen „multistage“-Reaktors die Temperatur, und darüber der Wassergehalt, derart eingestellt werden, dass einerseits eine ausreichende Hydrolyse gewährleistet ist; andererseits soll aber eine Entgasung niedermolekularer Umsetzungsprodukte vermieden werden.
15

Die Polymerisation in dem genannten „multistage“-Reaktor bringt also den Nachteil mit sich, dass die zur Einschränkung der Entgasung von niedermolekularen organischen
20 Verbindungen im oberen Apparateteil erforderlichen niedrigen Temperaturen eine optimale Hydrolyse der Nitrilgruppen und Amidgruppen nicht in einer angemessenen Verweilzeit ermöglicht. Im unteren Teil des „multistage“-Reaktors liegt bei hohen Temperaturen ein so niedriger Wassergehalt vor, dass die Viskosität der Produktschmelze heraufgesetzt wird, so dass hohe gaseitige Strömungsverluste entstehen und zusätzlich
25 Fremdennergie in Form von Rührenergie zugeführt werden muss, um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten. Des weiteren wird bei hohen Temperaturen das Produkt geschädigt.

Wünschenswert ist bei diesen Verfahren eine weitere Vergleichmäßigung des Temperaturprofils über die Reaktorlängsachse und eine Verbesserung der Durchmischung
30 der Reaktionskomponenten, die zu einer Reduzierung der durchschnittlichen Reaktionsdauer führen und so die Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyamiden auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise unter Vermeidung der genannten Nachteile ermöglichen.

35 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, deren Oligomeren oder Gemischen davon, gegebenenfalls mit weiteren Umsetzungsprodukten, durch Umsetzung von Aminonitrilen oder Dinitrilen und Diaminen oder einem Gemisch, enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin, und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren und/oder Oligomeren mit Wasser in einem Reaktor (1) mit vertikal
40

3

ausgerichteter Längsachse, bei der in dem Reaktor (1) das Umsetzungsprodukt aus dem Sumpf ausgeschleust und entstehendes Ammoniak und gegebenenfalls weitere entstehende niedermolekulare Verbindungen und Wasser über Kopf abgezogen werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (1)

5

- mindestens zwei, in Längsrichtung übereinander angeordnete Kammern (4) wobei
- die Kammern (4) voneinander durch flüssigkeitsdichte Böden (5) getrennt sind,
- jede Kammer (4) durch je einen Flüssigkeitsüberlauf (6) mit der unmittelbar darunterliegenden Kammer (4) verbunden ist und über den Flüssigkeitsüberlauf (6) der untersten Kammer (4) ein flüssiger Produktstrom abgezogen wird,
- der Gasraum (7) oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in jeder Kammer (4) mit der jeweils unmittelbar darüber angeordneten Kammer (4) durch ein oder mehrere Leitrohre (8) verbunden ist, das (die) jeweils in einen Gasverteiler (9) mit Öffnungen (11) für den Gasaustritt unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mündet,
- sowie mit jeweils mindestens einem um jeden Gasverteiler (9) vertikal angeordneten Leitblech (12), dessen oberes Ende unterhalb des Flüssigkeitsspiegels und dessen unteres Ende oberhalb des flüssigkeitsdichten Bodens (5) der Kammer (4) endet und das jede Kammer (4) in einen oder mehrere begaste (13) und in einen oder mehrere unbegaste (14) Räume trennt.

10

15

20

gefunden.

Das Verfahren kann vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden.

25

Das Verfahren kann vorteilhaft über Reaktor (1), vorzugsweise über die Kammern (4), insbesondere über die Kammern (4) mit Ausnahme der untersten Kammer (4), adiabatisch durchgeführt werden.

30

Reaktor (1) stellt einen Apparat dar, der ohne bewegte Apparateteile, durch eine Air-Lift-Umwälzung der Flüssigkeit, eine ausgezeichnete Phasendurchmischung bei mehrphasigen Reaktionen und eine nahezu konstante Zusammensetzung des Reaktionsgemisches jeweils über das gesamte Volumen in jeder Kammer gewährleistet, daß heißt sowohl über deren Querschnitt als auch insbesondere über die Flüssigkeitshöhe, bei gleichzeitig einfacher Auftrennung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase nach erfolgter Reaktion. Durch den Gasaustritt aus dem Gasverteiler in den Flüssigkeitsraum zwischen Gasverteiler und dem oder den um den Gasverteiler herum vertikal angeordneten Leitblech oder Leitblechen wird der hydrostatische Druck in diesem Flüssigkeitsraum gegenüber dem nicht begasten Flüssigkeitsraum abgesenkt, wodurch ein Druckgefälle entsteht, das in kinetische Energie umgesetzt wird. Dieses Druckgefälle setzt die Air-Lift-Umwälzung in Form einer Strömung in Gang, die im

40

fälle setzt die Air-Lift-Umwälzung in Form einer Strömung in Gang, die im begasten Raum, das heißt im Raum zwischen dem Gasverteiler und dem oder den um den Gasverteiler herum angeordneten Leitblech (Leitblechen) nach oben gerichtet ist, im Bereich oberhalb des obersten Endes des Leitblechs (der Leitbleche) und unterhalb des Flüssigkeitsspiegels durch das Leitblech (die Leitbleche) umgelenkt wird, den nicht begasten Flüssigkeitsraum außerhalb des Leitblechs (der Leitbleche) von oben nach unten durchströmt und oberhalb des flüssigkeitsdichten Bodens der Kammer und unterhalb des untersten Endes des Leitblechs (der Leitbleche) erneut in eine von unten nach oben gerichtete Strömung umgelenkt wird, wodurch die Schlaufenbewegung geschlossen wird.

Der Reaktor ist ein Apparat mit vertikal ausgerichteter Längsachse, d. h. ein hochstehender Apparat mit Zuführung eines oder mehrerer flüssiger, flüssig/fester, gasförmig/flüssiger oder gasförmig/flüssig/fester Eduktströme in seinem oberen Bereich und eines gasförmigen Stromes – Edukt und/oder Inertgas – in seinem unteren Bereich, das heißt mit Gegenstromführung des flüssigen, flüssig/festen und des gasförmigen Stromes.

Weiterhin kann man in den mittleren oder unteren Bereich von Reaktor (1) einen oder mehrere flüssige, flüssig/feste, gasförmig/flüssige oder gasförmig/flüssig/feste Ströme – Edukt, Zwischenprodukt, Produkt oder Inertgas oder Gemische mehrerer oder aller solcher Substanzen – zuführen. Vorteilhaft kommen für eine solche Zuführung in den mittleren oder unteren Bereich von Reaktor (1) Verbindungen in Betracht, die keine Nitrilgruppen aufweisen, vorzugsweise Diamine, insbesondere bei der Herstellung von Polyamiden aus Dinitrilen und Diaminen oder einem Gemisch enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin.

Der Reaktor (1) ist aus mehreren, vorzugsweise übereinander angeordneten Kammern aufgebaut.

Die Zahl der Kammern kann vorteilhaft höchstens 200, bevorzugt höchstens 50, insbesondere höchstens 10 betragen.

Die Zahl der Kammern kann vorteilhaft mindestens 2, insbesondere mindestens 3 betragen.

Die Geometrie des Reaktors ist häufig zylindrisch, es sind jedoch auch andere Geometrien möglich.

Die Kammern sind voneinander durch flüssigkeitsdichte Böden getrennt, wobei jede Kammer durch je einen Flüssigkeitsüberlauf mit der unmittelbar darunter liegenden Kammer verbunden ist. Der Flüssigkeitsüberlauf kann dabei beispielsweise in Form eines Rohres oder eines Schachtes ausgebildet sein und er kann sowohl innerhalb als auch außerhalb des Reaktors angeordnet sein. Insbesondere können die Flüssigkeitsüberläufe zwei aufeinanderfolgender Kammern jeweils an einander gegenüberliegenden Seiten des Reaktors angeordnet sein. Aus der untersten Kammer wird über deren Flüssigkeitsüberlauf ein flüssiger Produktstrom abgezogen. Die unterste Kammer des Reaktors (1), der sogenannte Sumpfbereich, kann in mindestens zwei Kammern unterteilt sein. Diese mindestens zwei Kammern können nebeneinander oder übereinander oder übereinander und nebeneinander angeordnet sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man einen Teil des dem Sumpfbereich des Reaktors (1) entnommenen Produktstroms in flüssiger Form einem Wärmetauscher zuführen, mit Hilfe dieses Wärmetauschers das in dem Produktstrom enthaltene Wasser teilweise oder vollständig in den gasförmigen Zustand überführen und das den Wärmetauscher verlassende Gemisch dem Reaktor (1) zuführen. Vorzugsweise kann man Reaktor (1) verfahrensgemäß erhaltene Polyamide, Oligomere oder deren Gemische als Produkt flüssig, insbesondere im Sumpfbereich, entnehmen.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann man einen Teil oder die Gesamtheit des dem Sumpfbereich des Reaktors (1) entnommenen Produktstroms in flüssiger Form einem Wärmetauscher zuführen, mit Hilfe dieses Wärmetauschers das in dem Produktstrom enthaltene Wasser teilweise oder vollständig in den gasförmigen Zustand überführen, das gasförmige Wasser dem Reaktor (1) zuführen und das den Wärmetauscher verlassende flüssige Produkt als Wertprodukt erhalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man aus mindestens einer der im Sumpfbereich des Reaktors (1) befindlichen Kammern Produkt in flüssiger Form einem Wärmetauscher zuführen, mit Hilfe dieses Wärmetauschers das in dem Produktstrom enthaltene Wasser teilweise oder vollständig in den gasförmigen Zustand überführen und das den Wärmetauscher verlassende Gemisch dem Reaktor (1) zuführen. Vorzugsweise kann man Reaktor (1) verfahrensgemäß erhaltene Polyamide, Oligomere oder deren Gemische als Produkt flüssig, insbesondere im Sumpfbereich, entnehmen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man aus mindestens einer der im Sumpfbereich des Reaktors (1) befindlichen Kammern Produkt in flüssiger Form einem Wärmetauscher zuführen, mit Hilfe dieses Wärmetauschers das in dem Produktstrom enthaltene Wasser teilweise oder vollständig in den gasförmigen Zustand überführen,

das gasförmige Wasser dem Reaktor (1) zuführen und das den Wärmetauscher verlassende flüssige Produkt als Wertprodukt erhalten.

5 Der in diesen bevorzugten Ausführungsformen eingesetzte Wärmetauscher kann sich in dem Reaktor (1) oder außerhalb des Reaktors (1) oder teilweise innerhalb, teilweise außerhalb des Reaktors (1) befinden. Weiterhin kann der Wärmetauscher eine Vorrichtung oder mehrere getrennte Vorrichtungen umfassen.

10 Der Gasraum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in jeder Kammer ist mit der jeweils unmittelbar darüber angeordneten Kammer durch ein oder mehrere Leitrohre verbunden, das (die) jeweils in einen Gasverteiler mit Öffnungen für den Gasaustritt unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mündet. Bezüglich der Anzahl und Anordnung der Leitrohre gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen: es ist gleichermaßen möglich, ein einziges zentrales Leitrohr vorzusehen oder aber auch mehrere, über den Reaktorquerschnitt verteilt angeordnete Leitrohre. Ebenso ist es möglich, anstelle eines einzigen
15 Gasverteilers pro Kammer mehrere getrennte Gasverteiler, jeweils mit Gaszuführung über ein oder mehrere Leitrohre, vorzusehen. In den Gasverteiler der vorletzten Kammer des Reaktors wird ein gasförmiger Strom über ein oder mehrere Leitrohre von außerhalb des Reaktors und/oder vom Sumpfbereich aus eingeleitet.

20 Es ist somit gleichermaßen möglich, einen einzigen Gasverteiler vorzusehen, mit Gaszuführung über ein oder mehrere Leitrohre, sowie auch mehrere miteinander nicht verbundene Gasverteiler, jeweils mit Gaszuführung über ein oder mehrere Leitrohre.

25 Bezüglich der vorliegend einsetzbaren Gasverteiler gibt es keine grundsätzlichen Einschränkungen: wesentlich ist, daß der Gasverteiler das ihm über das oder die Leitrohre zugeführte Gas aus dem Gasraum der unmittelbar darunter liegenden Kammer unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Kammer, in der der Gasverteiler angeordnet ist, austreten läßt. Der Gasaustritt soll dabei bevorzugt möglichst gleichförmig erfolgen. Als
30 Gasverteiler kann grundsätzlich eine handelsübliche Begasungseinrichtung eingesetzt werden, beispielsweise Gasverteiler in Form von Rohren, die mit Austrittsöffnungen für das Gas ausgestattet sind und beispielsweise horizontal, das heißt in einer Ebene parallel zum flüssigkeitsdichten Boden der Kammer angeordnet sein können. Es ist auch möglich, ringförmige Gasverteiler vorzusehen. Die Öffnungen für den Gasaustritt müssen sich jedoch stets unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in der Kammer befinden, bevorzugt in einem Abstand zum Flüssigkeitsspiegel von mindestens 10 % der gesamten Flüssigkeitshöhe in der Kammer, vorzugsweise von mindestens 30 %, besonders bevorzugt von mindestens 50 %. Es wurde gefunden, daß eine besonders günstige Eintauchtiefe der Öffnungen für den Gasaustritt unter dem Flüssigkeitsspiegel in der
35 Kammer bei mindestens 50 mm liegt.
40

In einer bevorzugten Ausführungsvariante ist der Gasverteiler (die Gasverteiler) siphonartig ausgebildet, in Form einer oben geschlossenen Haube mit Öffnungen für den Gasaustritt in deren unterem Teil.

5

Die Haube kann, bis auf die Durchtrittsöffnungen für das oder die Leitrohre für die Gaszuführung und die Gasaustrittsöffnungen in ihrem unteren Teil vollständig geschlossen sein.

10 Es ist jedoch auch möglich, die Haube in deren unterem Teil offen auszubilden.

Das obere geschlossene Ende der Haube kann unterhalb des Flüssigkeitsspiegels enden, es kann jedoch auch über den Flüssigkeitsspiegel hinaus, in den Gasraum, reichen.

15

Die Haube des siphonartigen Gasverteilers kann grundsätzlich jede geometrische Form haben; es ist beispielsweise möglich, daß sie aus mehreren miteinander verbundenen Teilen besteht, die im Querschnitt bevorzugt kreuzförmige und/oder parallel oder konzentrisch oder radial angeordnet sind.

20

Die Öffnungen für den Gasaustritt sind bezüglich Anzahl, Querschnitt und Abstand vom Flüssigkeitsspiegel in der Kammer bevorzugt in der Weise ausgebildet, daß der Druckverlust des gasförmigen Stromes im Gasverteiler im Bereich von 0,1 bis 50 mbar liegt.

25 Die Öffnungen für den Gasverteiler sind bevorzugt auf derselben Höhe zueinander angeordnet.

Sie können grundsätzlich jede beliebige geometrische Form haben, beispielsweise kreisförmig, dreieckig oder schlitzförmig sein.

30

Die Mittellinie der Öffnungen liegt dabei bevorzugt in einem Abstand von ca. 1 cm bis 15 cm vom unteren Ende der Haube. Alternativ ist es auch möglich, anstelle von Öffnungen das untere Ende der Haube mit gezacktem Rand auszubilden. In einer weiteren Alternative ist es möglich, das untere Ende der Haube in Form eines Ringverteilers auszubilden.

35

Die Anordnung der Öffnungen auf unterschiedlicher Höhe zueinander kann für einen Betrieb mit zwei oder mehreren Lastbereichen vorteilhaft sein.

Die Höhe der Öffnungen für den Gasaustritt wird nach Bedarf in Abhängigkeit von der konkreten, im Reaktor durchzuführenden Reaktion so gewählt, daß zum einen genügend Stoffaustauschfläche für die konkrete gas/flüssig oder gas/flüssig/fest-Reaktion angeboten wird und zum anderen genügend Antrieb für die Air-Lift-Umwälzung der Flüssigkeit zur Verfügung gestellt wird.

Um jeden Gasverteiler ist im erfindungsgemäßen Reaktor mindestens ein vertikales Leitblech angeordnet, dessen oberes Ende unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in der Kammer endet, vom Boden der Kammer beabstandet ist und das jede Kammer in einen oder mehrere begaste sowie einen oder mehrere unbegaste Räume trennt.

Das Leitblech kann in einer bevorzugten Ausführungsform als zylindermantelförmiges Einsteckrohr ausgebildet sein. Gleichfalls möglich ist jedoch auch beispielsweise die Form eines einfachen ebenen Bleches.

Das mindestens eine Leitblech ist vom Flüssigkeitsspiegel sowie vom Boden der Kammer beabstandet, bevorzugt dergestalt, daß im wesentlichen keine Drosselung der Flüssigkeitsströmung durch das Leitblech erfolgt. Die Abstände des Leitblechs oder der Leitbleche zur Flüssigkeitsoberfläche sowie auch zum Boden der Kammer sind somit bevorzugt in der Weise festzulegen, daß sich die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit bei der Umlenkung durch das Leitblech nicht oder nur geringfügig verändert.

Bezüglich der Gesamthöhe des Leitblechs gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen. Diese kann insbesondere in Abhängigkeit von der gewünschten Verweilzeit pro Kammer, unter gleichzeitiger Berücksichtigung einer ausreichenden Durchmischung, entsprechend dimensioniert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann in einer oder mehreren, bevorzugt in allen Kammern des Reaktors ein Feststoffkatalysator eingebracht sein, insbesondere als Feststoffschüttung oder in Form von mit Katalysator beschichteten geordneten Packungen, beispielsweise Monolithen.

Weiter bevorzugt kann in einer oder mehreren, bevorzugt in allen Kammern ein Ionenaustauscherharz eingebracht sein.

Der Reaktor hat somit den Vorteil, daß er für gas/flüssig- oder gas/flüssig/fest-Reaktionen eine sehr gute Phasendurchmischung und somit einen hohen Umsatzgrad sowie nach erfolgter Durchmischung und Reaktion eine weitgehende Auftrennung von gasförmiger und flüssiger Phase gewährleistet. Da es für den Antrieb der Air-Lift-Umwälzung lediglich erforderlich ist, daß der Gasaustritt aus dem Gasverteiler unter-

halb des Flüssigkeitsspiegels in der Kammer erfolgt, wobei der Abstand des Gasaustritts zum Flüssigkeitsspiegel grundsätzlich in sehr weiten Grenzen variieren kann, wird mit dem erfindungsgemäßen Reaktor ein Apparat zur Verfügung gestellt, bei dem Flüssigkeitsverweilzeit und Gasdruckverlust weitgehend entkoppelt sind.

5

Der Reaktor wird im folgenden anhand von Figuren näher erläutert:

Es zeigen im einzelnen:

10 Figur 1 einen Längsschnitt durch eine erste Ausführungsform einer Kammer (4) eines Reaktors (1), mit Querschnitt in Fig. 1a und

Figur 2 einen Längsschnitt durch eine Kammer (4) einer zweiten Ausführungsform eines Reaktors (1), mit Querschnitt in Figur 2a und

15

Figur 3 einen Längsschnitt durch eine Kammer (4) einer dritten Ausführungsform eines Reaktors (1), mit Querschnitt in Figur 3a

Fig. 1 zeigt beispielhaft eine von mehreren, in Längsrichtung übereinander angeordneten Kammern 4 eines Reaktors 1 mit Zuführung 2 eines flüssigen oder flüssig/fest-
20 Eduktstroms im oberen Bereich und eines gasförmigen Stromes 3 im unteren Bereich des Reaktors 1, mit jeweils einem Boden 5 pro Kammer 4, Flüssigkeitsüberläufen 6, die beispielhaft innenliegend im Reaktor 1 dargestellt sind, mit jeweils einem Gasraum 7 oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in jeder Kammer 4, der beispielhaft durch ein Leitrohr 8 mit der jeweils darüber liegenden Kammer 4 verbunden ist und in einen siphonartigen Gasverteiler 9 in Form einer oben geschlossenen Haube 10 mündet, mit Öffnungen 11 für den Gasaustritt in deren unterem Teil. Um den siphonartigen Gasverteiler 9 sind Leitbleche 12 angeordnet, die jeweils vom Flüssigkeitsspiegel und vom Boden der Kammer 4 beabstandet sind und die die Kammer 4 in mehrere begaste Räume
25 13 sowie mehrere unbegaste Räume 14 trennt.
30

In der Querschnittsdarstellung in Fig. 1a ist die Form der Haube 10 des Gasverteilers 9 verdeutlicht, vorliegend beispielhaft als aus parallel angeordneten Teilen ausgebildet.

35 In der Längsschnittsdarstellung einer weiteren beispielhaften Ausführungsform in Fig. 2 bezeichnen gleiche Bezugsziffern gleiche Merkmale wie in Fig. 1.

Zusätzlich ist der eingebrachte Katalysator 15 im Bereich des unbegasteten Raumes 14 gekennzeichnet

40

In der Querschnittsdarstellung in Fig. 2a ist die Form der Haube 10 des Gasverteilers 9 verdeutlicht, vorliegend beispielhaft als aus parallel angeordneten Teilen ausgebildet.

5 In der Längsschnittdarstellung einer weiteren beispielhaften Ausführungsform in Fig. 3 bezeichnen gleiche Bezugsziffern gleiche Merkmale wie in Fig. 1.

Die Querschnittsdarstellung in Fig. 3a verdeutlicht die beispielhaft radiale Anordnung der Teile der Haube 10 des siphonartigen Gasverteilers 9.

10 In einer möglichen Fahrweise werden zum Beispiel Aminonitril oder Dinitril und Diamin oder ein Gemisch, enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin, und Wasser in der oberen Hälfte von Reaktor (1) eingespeist. Die bei der Reaktion entstehenden Leichtsieder (Ammoniak und Wasser) können dann im Kopf von Reaktor (1) angereichert und abge-
15 führt werden, während das Wertprodukt aus Oligomeren und Polyamid als Schwerer-
sieder im Sumpf anfällt.

In einer weiteren möglichen Fahrweise werden zum Beispiel Nitrilgruppen-haltige Ver-
bindungen, insbesondere Aminonitril oder Dinitril oder ein Gemisch, enthaltend Amino-
nitril und Dinitril, und Wasser in der oberen Hälfte von Reaktor (1) eingespeist und
20 Nitrilgruppen-freie Verbindungen, insbesondere Diamine, in den mittleren oder unteren
Teil von Reaktor (1) eingespeist. Die bei der Reaktion entstehenden Leichtsieder
(Ammoniak und Wasser) können dann im Kopf von Reaktor (1) angereichert und abge-
führt werden, während das Wertprodukt aus Oligomeren und Polyamid als Schwerer-
sieder im Sumpf anfällt.

25 Durch diese integrierte Prozeßführung mit kontinuierlicher Produktabtrennung wird ein
idealer, paralleler Wärme- und Stoffaustausch mit hohem exergetischem Wirkungsgrad
realisiert, der zudem durch ein schnelles Aufheizen der Edukte und ihre gleichmäßige
Vermischung gekennzeichnet ist. Die Umsetzung kann unter Eigendruck durchgeführt
30 werden.

Für das vorliegende Reaktionssystem gewährleistet die Gegenstromführung von Prä-
polymer und dem Reaktionsprodukt Ammoniak, kombiniert mit der kontinuierlichen
Ammoniakabtrennung über das Kopfprodukt von Reaktor (1), sehr niedrige Ammoni-
35 akgehalte in den Teilen des Apparates, die weitgehend zu Wertprodukten umgesetztes
Aminonitril enthalten.

Es wurde gefunden, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren höhere Umsätze zum
Wertprodukt als ohne kontinuierliche Ammoniakabtrennung über das Kopfprodukt er-

reicht werden, wodurch die Reaktionszeit verkürzt und die Bildung unerwünschter Nebenkomponenten reduziert wird.

5 Zur Unterstützung der Umsetzung können beliebige Katalysatoren eingesetzt werden, die die Hydrolyse und/oder Kondensation beschleunigen. Bevorzugt sind solche Katalysatoren, die entweder in fester Form eingebracht und folglich leicht vom Wertprodukt abgetrennt werden können oder aber als Beschichtung auf Reaktorteilen vorliegen.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein, vorzugsweise kontinuierliches, Verfahren zur hydrolytischen Umsetzung von Aminonitrilen oder Dinitrilen und Diaminen oder einem Gemisch, enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin, zu Polyamid und/oder dessen Vorprodukten und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Mono- und Oligomeren zu Polyamid.

15 Vorzugsweise wird Aminonitril oder Dinitril und Diamin oder ein Gemisch, enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin, auf einen Zwischenboden in den oberen Teil von Reaktor (1) dosiert. Aminonitril oder Dinitril und Diamin oder ein Gemisch, enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin, fließt dann schwerkraftbedingt durch den Apparat nach unten und reagiert dabei kontinuierlich mit Wasser. Der entstehende Ammoniak steigt
20 aufgrund seiner Flüchtigkeit kontinuierlich nach oben und kann am Kopf abgetrennt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man zum Beispiel Nitrilgruppenhaltige Verbindungen, insbesondere Aminonitril oder Dinitril oder ein Gemisch, enthaltend Aminonitril und Dinitril, auf einen Zwischenboden in den oberen Teil von Reaktor
25 (1) dosiert und Nitrilgruppen-freie Verbindungen, insbesondere Diamine, in den mittleren oder unteren Teil von Reaktor (1) eingespeisen. Die Nitrilgruppen-haltigen Verbindungen fließen dann schwerkraftbedingt durch den Apparat nach unten. Der entstehende Ammoniak steigt aufgrund seiner Flüchtigkeit kontinuierlich nach oben und kann
30 am Kopf abgetrennt werden.

Über den optionalen Kopfkondensator können die Edukte gewünschtenfalls vorgewärmt werden.

35 Eine derartige Prinzipskizze des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt in der Zeichnung Fig. 4:

40 Fig. 4: Verfahrensskizze einer Reaktion von Aminonitrilen zu Polyamid durch den Einsatz eines Reaktor (1). Dabei bedeuten A: Aminonitril, D: Dampf, N: Ammoniak, P: Polyamidpräpolymer.

Fig. 4a: Verfahrensskizze einer Reaktion von Dinitril und Diamin zu Polyamid durch den Einsatz eines Reaktor (1). Dabei bedeuten A1: Dinitril, A2: Diamin, D: Dampf, N: Ammoniak, P: Polyamidpräpolymer.

5

Es wurde gefunden, daß auch das Einbringen von Katalysatorpellets in den Apparat zu einer Vergleichmäßigung der Gas- und Flüssigkeitsströmung in der Säule führt.

Die Ammoniakreduktion in der Schmelze kann durch Strippen mit Inertgasen (wie Stickstoff) oder Wasserdampf zusätzlich unterstützt werden.

10

Als Aminonitril können prinzipiell alle Aminonitrile, das heißt Verbindungen, die sowohl mindestens eine Amino- als auch mindestens eine Nitrilgruppe aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind ω -Aminonitrile bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere ω -Aminoalkylnitrile mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen im Alkylrest, oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe einen Alkyl-Spacer mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

15

20

Als ω -Aminoalkylnitril setzt man weiter bevorzugt lineare ω -Aminoalkylnitrile ein, wobei der Alkylrest (-CH₂-) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, weiter bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 6-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 7-Amino-1-cyanohexan, 8-Amino-1-cyanoheptan, 9-Amino-1-cyanooctan, 10-Amino-1-cyanononan, besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

25

6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 836, 938, DE-A 848, 654 oder US 5,151,543.

30

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Aminonitrile oder Gemische eines Aminonitrils mit weiteren Comonomeren, zum Beispiel Caprolactam oder das untenstehend näher definierte Gemisch, eingesetzt werden.

35

Als Dinitril können prinzipiell alle Dinitrile, das heißt Verbindungen, die mindestens zwei Nitrilgruppen aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind α,ω -Dinitrile bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere α,ω -Dinitrile mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen im Alkylrest, oder ein Cyanoalkylarylnitril mit 7 bis 12 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der

40

aromatischen Einheit und den beiden Nitrilgruppe einen Alkyl-Spacer mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Cyanoalkylarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Nitrilgruppen in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

- 5 Als α,ω -Alkylendinitril setzt man weiter bevorzugt lineare α,ω -Alkylendinitrile ein, wobei der Alkylrest (-CH₂-) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, weiter bevorzugt von 3 bis 8 C-Atome enthält, wie 1,4-Dicyanbutan (Adipodinitril), 1,5-Dicyanpentan, 1,6-Dicyanhexan, 1,7-Dicyanheptan, 1,8-Dicyanoctan, 1,9-Dicyannonan, 1,10-Dicyandecan, besonders bevorzugt Adipodinitril.

10

Als Diamin können prinzipiell alle Diamine, das heißt Verbindungen, die mindestens zwei Aminogruppe aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind α,ω -Diamine bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere α,ω -Diamine mit 4 bis 14 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, oder ein Aminoalkylarylamin mit 7 bis

15 12 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und den beiden Nitrilgruppe einen Alkyl-Spacer mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylarylaminen sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Aminogruppen in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

- 20 Als α,ω -Alkylendiamin setzt man weiter bevorzugt lineare α,ω -Alkylendiamine ein, wobei der Alkylrest (-CH₂-) vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome, weiter bevorzugt von 3 bis 8 C-Atome enthält, wie 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan (Hexamethyldiamin), 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminoctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, besonders bevorzugt Hexamethyldiamin.

25

Gewünschtenfalls kann man auch Diamine, Dinitrile und Aminonitrile, die sich von verzweigten Alkyl- oder Aryl- oder Alkylarylenen ableiten, verwenden, wie 2-Methylglutarodinitril oder 2-Methyl-1,5-diaminopentan.

- 30 Setzt man bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Polyamiden Dinitrile und Diamine oder ein Gemisch, enthaltend Dinitril, Diamin und Aminonitril, ein, so hat sich ein molares Verhältnis der in den Einsatzstoffen vorhandenen, zur Polyamidbildung fähigen Nitrilgruppen zu den in den Einsatzstoffen vorhandenen, zur Polyamidbildung fähigen Aminogruppen im Bereich von 0,9 bis 1,1, vorzugsweise 0,95 bis 1,05, insbesondere
- 35 0,99 bis 1,01, besonders bevorzugt von 1, als vorteilhaft erwiesen.

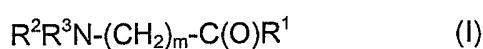
Als weitere polyamidbildende Monomere kann man beispielsweise Dicarbonsäuren, wie Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure sowie Terephthalsäure, Isophthalsäure und Cyclohexandicarbonsäure, oder

40

Aminosäuren, wie Alkan-Aminosäuren mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere α , ω -C₅-C₁₂-Aminosäuren einsetzen.

5 Als α , ω -C₅-C₁₂-Aminosäure kann man 5-Aminopentansäure, 6-Aminohexansäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminooctansäure, 9-Aminononansäure, 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure, bevorzugt 6-Aminohexansäure, oder deren inneren Amide, sogenannte Lactame, insbesondere Caprolactam, einsetzen.

10 Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich ferner Gemische mit Aminocarbonsäureverbindungen der allgemeinen Formel I



15 In der R¹ für -OH, -OC₁₋₁₂-Alkyl oder -NR²R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₁₂-Alkyl und C₅₋₈-Cycloalkyl, und m für 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 stehen.

Besonders bevorzugte Aminocarbonsäureverbindungen sind solche, in denen R¹ OH, -O-C₁₋₄-Alkyl wie -O-Methyl, -O-Ethyl, -O-n-Propyl, -O-i-Propyl, -O-n-Butyl, -O-sek.-Butyl, -O-ter.-Butyl und -NR²R³ wie -NH₂, -NHMe, -NH₂Et, -NMe₂ und -NEt₂ bedeuten, und m für 5 steht.

20

Ganz besonders bevorzugt sind 6-Aminocaprinsäure, 6-Aminocaprinsäuremethylester, 6-Aminocaprinsäureethylester, 6-Aminocaprinsäuremethylamid, 6-Aminocaprinsäuredimethylamid, 6-Aminocaprinsäureethylamid, 6-Aminocaprinsäurediethylamid und 6-Aminocaprinsäureamid.

25

Die Ausgangsverbindungen sind im Handel erhältlich oder beispielsweise gemäß EP-A O 234 295 und Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17 (1978)9-16 herstellbar.

30

Es können auch beliebige Mischungen der genannten Verbindungen, Aminocarbonsäureverbindungen, Lactame, Diamine und Disäuren oder deren Salze eingesetzt werden.

35

Vorzugsweise werden als polyamidbildende Monomere Aminonitrile oder Dinitrile und Diamine oder Gemische, enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin, zusammen mit Wasser, besonders bevorzugt in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 20 eingesetzt, bezogen auf den Gesamtprozeß. Besonders bevorzugt ist dabei Aminocapronitril, bei einem molaren ACN : Wasser-Verhältnis im Gesamtprozeß von 1 : 1 bis

40

1 : 10. Weiterhin besonders bevorzugt ist dabei ein Gemisch aus Adipodinitril und Hexamethyldiamin, bei einem molaren Verhältnis der Summe aus Adipodinitril und Hexamethyldiamin : Wasser im Gesamtprozeß von 1 : 1 bis 1 : 10. Weiterhin besonders bevorzugt ist dabei ein Gemisch aus Adipodinitril, Hexamethyldiamin und Aminocapronitril, bei einem molaren Verhältnis der Summe aus Adipodinitril, Hexamethyldiamin und Aminocapronitril : Wasser im Gesamtprozeß von 1 : 1 bis 1 : 10.

Es können auch Gemische aus polyamidbildenden Monomeren und Oligomeren eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden als polyamidbildende Monomere neben Aminocapronitril gewünschtenfalls Caprolactam und/oder Hexamethyldiammoniumadipat („AH-Salz“) verwendet.

Vorzugsweise werden als polyamidbildende Monomere neben Adipodinitril und Hexamethyldiamin gewünschtenfalls Caprolactam und/oder Hexamethyldiammoniumadipat („AH-Salz“) verwendet.

Als Katalysatoren kommen allgemein neben vielfach in der Literatur beschriebenen Säurekatalysatoren wie Phosphorsäure etc. besonders heterogene Katalysatoren in Frage. Bevorzugt werden Brönsted-saure Katalysatoren eingesetzt, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilicat- oder einem Festbettkatalysator, der im wesentlichen aus TiO_2 mit 70 bis 100 Anatas und 0 bis 30 % Rutil besteht, in dem bis zu 40 % des TiO_2 durch Wolframoxid ersetzt werden können.

Beispielsweise können entsprechende TiO_2 -Modifikationen, wie FINNTi S150 (Firma Kemira Pigments Oy, Finnland), Verwendung finden.

Die heterogenen Katalysatoren können beispielsweise als Suspension, auf Füllkörper gesintert oder als gegebenenfalls beschichtete Katalysatorpackung oder –schüttung oder –einbauten in den Apparat eingebracht werden. Sie können auch als Wandbelegung oder –beschüttung im Apparat vorliegen, so daß eine Abtrennung von Reaktionsgemisch einfach erfolgt.

Die Wasserkonzentration auf der Mehrzahl der Kammern von Reaktor (1), die unterhalb der Einspeisestelle der Aminonitrile oder Dinitrile und Diamine oder des Gemischs, enthaltend Dinitril, Diamin und Aminonitril, liegen, erreicht sehr hohe Konzentrationen (Molverhältnis Schwerersieder : Wasser etwa 1 : 4 bis 1 : 50, bevorzugt 1 : 10 bis 1 : 40) so daß, auch wenn die Komponenten stöchiometrisch in den Apparat dosiert werden, im Apparat selbst Wasser überstöchiometrisch vorliegen kann, was das Reak-

tionsgleichgewicht auf die Produktseite verschieben und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung erhöhen kann.

5 Die Temperatur für die Umsetzung sollte im Reaktionsteil von Reaktor (1), also unterhalb der Edukteinspeisung, in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration, der Verweilzeit, der Verwendung von Katalysatoren sowie der Einsatzstoffzusammensetzung beziehungsweise Konzentration etwa 180°C bis 300°C, bevorzugt 200 bis 280°C und besonders bevorzugt 220 bis 270°C betragen. Die Temperaturen in den Kammern (4) von Reaktor (1) sollten vorteilhaft innerhalb eines engen Bereichs liegen, vorzugsweise
10 innerhalb von 15°C, bevorzugt innerhalb von 10°C, insbesondere innerhalb von 8°C liegen.

Die zweiphasige Fahrweise erlaubt eine Absenkung des zur Reaktion notwendigen Druckniveaus, da gasförmige Bestandteile nicht – wie bei einer einphasigen Fahrweise
15 – in der Flüssigphase gehalten werden müssen. Es stellt sich vorzugsweise lediglich der Eigendruck des Systems in Abhängigkeit von der Temperatur ein. Dieser beträgt etwa 10 bis 60 bar. Der apparative Aufwand wird durch die Integration von verfahrenstechnischen Operationen wie Wärme- und Stoffaustausch in ein und demselben Apparat reduziert.

20 Mit zunehmender Zahl der Kammern (4) nähert sich das Strömungsprofil der Flüssigphase im Apparat einer idealen Pfropfenströmung an, was zu einem sehr gleichmäßigen Verweilzeitspektrum im Apparat führt.

25 Das erhaltene Wertprodukt hat in Abhängigkeit von der Verweilzeit in Reaktor (1) den Prozeßtemperaturen, den Druckverhältnissen und weiterer verfahrenstechnischer Parameter ein unterschiedliches, in weiten Grenzen einstellbares Molekulargewicht sowie unterschiedliche Eigenschaften. Gewünschtenfalls kann nach der Reaktion eine weitere Verarbeitung des Produktes zur Einstellung gewünschter Produkteigenschaften erfolgen.
30

Vorteilhaft kann das Produkt zur Erhöhung des Molekulargewichts einer Polykondensation unterzogen werden. Eine solche Polykondensation kann nach an sich für die Herstellung und Nachbehandlung von Polyamiden bekannten Verfahren, wie in einem voll-
35 kontinuierlichen Strömungsrohr („VK-Rohr“), durchgeführt werden.

Man kann das erhaltene Polyamid z. B. nach an sich bekannten Methoden, wie beispielsweise in der DE-A 43 21 683 (S. 3, Z. 54 bis S. 4, Z. 3) ausführlich beschrieben sind, aufarbeiten.
40

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den Gehalt an zyklischem Dimer im erfindungsgemäß erhaltenen Polyamid-6 weiter reduzieren, indem man das Polyamid zuerst mit einer wässrigen Lösung von Caprolactam und anschließend mit Wasser extrahiert und/oder der Gasphasenextraktion (beispielsweise beschrieben in der EP-
5 A 0 284 968) unterwirft. Die bei dieser Nachbehandlung anfallenden niedermolekularen Bestandteile wie Caprolactam und lineare sowie zyklische Oligomere, kann man in das erfindungsgemäße Verfahren oder den vorgeschalteten Reaktor zurückführen.

Das nach der Extraktion erhaltene Polyamid kann man im allgemeinen anschließend in
10 an sich bekannter Weise trocknen.

Vorteilhaft kann dies unter Mitverwendung von Inertgasen, wie Stickstoff oder überhitztem Wasserdampf, als Wärmeträger beispielsweise im Gegenstrom erfolgen. Hierbei kann die gewünschte Viskosität, bestimmt in 1 gew.-%-iger Lösung in 96 %-iger
15 Schwefelsäure bei 25°C, durch Tempern bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise im Bereich von 150°C bis 190°C, eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch kontinuierliche Reaktionsführung, reduzierte Energie- und Einsatzstoffkosten und einen vergleichsweise geringen
20 apparativen Aufwand aus. Das Verfahren kann also gegenüber bekannten Verfahren kostengünstiger arbeiten und ein höherwertigeres Produkt liefern.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert:

25 Beispiel 1

In einem Reaktor (1) gemäß kennzeichnenden Ansprüchen mit 5 Stufen und einem Sumpfbereich wird ein kontinuierlicher Strom aus Caprolactam (9.7 Gew.-%) und Wasser (4.6 Gew.-%), Rest Nylon 6-Präpolymer wie in Beispiel 1 von US 6,437,089 einge-
30 setzt im oberen Teil des Reaktors zugegeben.

Dieser Eingangsstrom hat einen Durchsatz von 20.4 kg/h und eine Temperatur von 250 °C.

35 Der Druck im Reaktor wird geregelt und beträgt 18.25 bar Überdruck. Die Sumpftemperatur wird geregelt und beträgt 265 °C.

Im Sumpf wird kontinuierlich überhitzter Wasserdampf (14.5 kg/h) bei einer Temperatur von 250°C zugegeben.

40

Der Temperaturverlauf im Reaktor entwickelt sich adiabatisch, wobei das mathematische Modell folgenden Temperaturverlauf berechnet: erste Kammer 257.6°C, zweite Kammer 257.1°C, dritte Kammer 256.8°C, vierte Kammer 256.1°C und fünfte Kammer 254°C.

5

Die Gesamtverweilzeit im Reaktor beträgt 1.75 h inklusive einer Verweilzeit im Sumpfbereich von kleiner als 10 Minuten.

Die Berechnungsergebnisse liefern einen Gasstrom aus dem Kopf des Reaktors mit einem Durchsatz von 14.8 kg/h. Der Gasstrom beinhaltet 1.8 Gew.-% NH₃, 0.0015 Gew.-% ACN, 1.2 Gew.-% Caprolactam und ca. 97 Gew.-% Wasser.

Das mathematische Modell ergibt einen Nylon 6-Produktstrom von 20.1 kg/h mit 5.5 Gew.-% Wasser. Die Endgruppen ergeben sich wie folgt: 241 mmol/kg Amino-, 233 mmol/kg Carboxyl-, 3 mmol/kg Amid- und 5 mmol/kg Nitril-Endgruppen. In dem Produkt beträgt die durchschnittliche Zahl der Monomereinheiten pro Molekül 24.3.

Damit wird ein Wertprodukt mit vergleichbarer Qualität wie in Beispiel 1 von US 6,437,089 auf technisch einfachere und wirtschaftlichere Weise erhalten.

20

Beispiel 2

Aus einer Mischung von 6-Aminocapronitril und Wasser wird bei einem Überdruck von 80 bar und einer Temperatur von 250 °C in einem Rohr-Reaktor ein Präpolymer hergestellt. Die Verweilzeit wird so ausgewählt, dass das Präpolymer 975 mmol/kg Amino-, 547 mmol/kg Carboxyl-, 423 mmol/kg Amid- und 5 mmol/kg Nitril-Endgruppen beinhaltet.

In einem Reaktor (1) gemäß kennzeichnenden Ansprüchen mit 5 Stufen und einem Sumpfbereich wird ein kontinuierlicher Strom aus Caprolactam (12.3 Gew.-%), Wasser (22.4 Gew.-%) und NH₃ (0.53 Gew.-%), Rest oben beschriebenes Nylon 6-Präpolymer im oberen Teil des Reaktors zugegeben.

Dieser Eingangsstrom hat einen Durchsatz von 37.7 kg/h und eine Temperatur von 235°C.

35

Der Druck im Reaktor wird geregelt und beträgt 28 bar Überdruck. Die Sumpftemperatur wird geregelt und beträgt 275°C.

Der Temperaturverlauf im Reaktor entwickelt sich adiabatisch, wobei das mathematische Modell folgenden Temperaturverlauf berechnet: erste Kammer 238.2°C, zweite Kammer 239.9°C, dritte Kammer 240.7°C, vierte Kammer 241°C und fünfte Kammer 241.6°C.

5

Die Gesamtverweilzeit im Reaktor beträgt 1.65 h inklusive einer Verweilzeit im Sumpfbereich von kleiner als 10 Minuten.

Die Berechnungsergebnisse liefern einen Gasstrom aus dem Kopf des Reaktors mit einem Durchsatz von 6.3 kg/h. Der Gasstrom beinhaltet 7.5 Gew.-% NH₃, 0.000086 Gew.-% ACN, 0.077 Gew.-% Caprolactam und ca. 92.4 Gew.-% Wasser.

10

Das mathematische Modell ergibt einen Nylon 6-Produktstrom von 31.4 kg/h mit 8.9 Gew.-% Wasser. Die Endgruppen ergeben sich wie folgt: 338.2 mmol/kg Amino-, 334.6 mmol/kg Carboxyl-, 3.3 mmol/kg Amid- und 0.3 mmol/kg Nitril-Endgruppen. In dem Produkt beträgt die durchschnittliche Zahl der Monomereinheiten pro Molekül 21.9.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, deren Oligomeren oder Gemischen davon, gegebenenfalls mit weiteren Umsetzungsprodukten, durch Umsetzung von Aminonitrilen oder Dinitrilen und Diaminen oder einem Gemisch, enthaltend Aminonitril, Dinitril und Diamin, und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren und/oder Oligomeren mit Wasser in einem Reaktor (1) mit vertikal ausgerichteter Längsachse, bei der in dem Reaktor (1) das Umsetzungsprodukt aus dem Sumpf ausgeschleust und entstehendes Ammoniak und gegebenenfalls weitere entstehende niedermolekulare Verbindungen und Wasser über Kopf (2) abgezogen werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (1)
- mindestens zwei, in Längsrichtung übereinander angeordnete Kammern (4) wobei
 - die Kammern (4) voneinander durch flüssigkeitsdichte Böden (5) getrennt sind,
 - jede Kammer (4) durch je einen Flüssigkeitsüberlauf (6) mit der unmittelbar darunterliegenden Kammer (4) verbunden ist und über den Flüssigkeitsüberlauf (6) der untersten Kammer (4) ein flüssiger Produktstrom abgezogen wird,
 - der Gasraum (7) oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in jeder Kammer (4) mit der jeweils unmittelbar darüber angeordneten Kammer (4) durch ein oder mehrere Leitrohre (8) verbunden ist, das (die) jeweils in einen Gasverteiler (9) mit Öffnungen (11) für den Gasaustritt unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mündet,
 - sowie mit jeweils mindestens einem um jeden Gasverteiler (9) vertikal angeordneten Leitblech (12), dessen oberes Ende unterhalb des Flüssigkeitsspiegels und dessen unteres Ende oberhalb des flüssigkeitsdichten Bodens (5) der Kammer (4) endet und das jede Kammer (4) in einen oder mehrere begaste (13) und in einen oder mehrere unbegaste (14) Räume trennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Gasverteiler (9) von Reaktor (1) siphonartig in Form einer oben geschlossenen Haube (10), ausgebildet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Haube des siphonartigen Gasvertelers (9) in ihrem unteren Teil offen ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Haube(n) (1) des (der) siphonartigen Gasverteiler(s) (9) aus zwei oder mehreren miteinander verbundenen Teilen

gebildet ist (sind), die im Querschnitt kreuzförmig und/oder parallel oder konzentrisch oder radial angeordnet sind.

- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei man die Anzahl und Größe der Öffnungen (11) für den Gasaustritt sowie deren Abstand vom Flüssigkeitsspiegel in der Kammer (4) in der Weise festlegt, daß der Druckverlust des gasförmigen Stromes im Gasverteiler (9) im Bereich von 0,5 bis 50 mbar ist.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Öffnungen (11) für den Gasaustritt auf jeweils gleicher Höhe zueinander angeordnet ist.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei die Öffnungen (11) für den Gasaustritt im unteren Teil der Haube(n) (1) in einem Abstand von 1 bis 15 cm vom unteren Ende der Haube(n) (10) angeordnet sind.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das (die) Leitblech(e) jeweils derart zur Flüssigkeitsoberfläche sowie zum Boden der Kammer (4) beabstandet ist (sind), daß im wesentlichen keine Drosselung der Flüssigkeitsströmung durch das (die) Leitblech(e) (12) erfolgt.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das jeweils mindestens eine um jeden Gasverteiler (9) vertikal angeordnete Leitblech (12) in Form eines Einsteckrohrs ausgebildet ist.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das (die) Leitblech(e) und der (die) Gasverteiler (9) dergestalt angeordnet sind, daß die unbegaste Querschnittsfläche im Bereich von 10 bis 80 %, bevorzugt von 40 bis 60 %, besonders bevorzugt etwa 50 % der Summe von begaster und unbegaster Querschnittsfläche beträgt.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei in einer oder mehreren, bevorzugt in allen Kammern (4) des Reaktors (1) ein Feststoffkatalysator eingebracht ist, insbesondere als Feststoffschüttung oder in Form einer mit Katalysator beschichteten geordneten Packung, beispielsweise eines Monolithen.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in einer oder mehreren, bevorzugt in allen Kammern (4) ein Ionenaustauscherharz eingebracht ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Verfahren in Gegenwart von Brönsted-sauren Katalysatoren durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei Brönsted-saure Heterogenkatalysatoren eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Umsetzung unter Eigen-
druck durchgeführt wird.
- 10 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Reaktor (1) mehrere theoretische oder reale Trennstufen aufweist.
- 15 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei als polyamidbildende Monomere Aminonitrile und Wasser in einem molaren Verhältnis, bezogen auf den Gesamtprozeß, in einem Bereich von 1 : 1 bis 1 : 20 eingesetzt werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei Wasser von Wasserdampf eingesetzt wird.
- 20 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, wobei bei der Reaktion zusätzlich mit einem Inertgas gestrippt wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei man Reaktor (1) einen weiteren Reaktor vorschaltet.
- 25 21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei der weitere vorgeschaltete Reaktor einphasig betrieben wird.
22. Verfahren nach Anspruch 20, wobei der weitere vorgeschaltete Reaktor zweiphasig betrieben wird.
- 30 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei sich zwischen dem weiteren vorgeschalteten Reaktor und Reaktor (1) eine Vorrichtung zur Abtrennung von Reaktionsprodukten über die Gasphase befindet.
- 35 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, wobei man Reaktor (1) einen weiteren Reaktor nachschaltet.
- 40 25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei der weitere nachgeschaltete Reaktor einphasig betrieben wird.

26. Verfahren nach Anspruch 24, wobei der weitere nachgeschaltete Reaktor zwei-
phasig betrieben wird.
- 5 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, wobei mindestens eine der Kam-
mern (4) einen Wärmetauscher aufweist.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, wobei man in mindestens eine
der Kammern (4) Wasser flüssig oder gasförmig einspeist.
- 10 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, wobei der Sumpfbereich von Re-
aktor (1) in mindestens zwei Kammern unterteilt ist.
30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei die Kammern nebeneinander angeordnet
15 sind.
31. Verfahren nach Anspruch 29 oder 30, wobei die Kammern übereinander ange-
ordnet sind.
- 20 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, wobei man ein Teil des dem
Sumpfbereich des Reaktors (1) entnommenen Produktstroms in flüssiger Form
einem Wärmetauscher zuführt, mit Hilfe dieses Wärmetauschers das in dem
Produktstrom enthaltene Wasser teilweise oder vollständig in den gasförmigen
25 Zustand überführt und das den Wärmetauscher verlassende Gemisch dem Re-
aktor (1) zuführt.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, wobei man ein Teil des dem
Sumpfbereich des Reaktors (1) entnommenen Produktstroms in flüssiger Form
einem Wärmetauscher zuführt, mit Hilfe dieses Wärmetauschers das in dem
30 Produktstrom enthaltene Wasser teilweise oder vollständig in den gasförmigen
Zustand überführt, das gasförmige Wasser dem Reaktor (1) zuführt und das den
Wärmetauscher verlassende flüssige Produkt als Wertprodukt erhält.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, wobei man aus mindestens ei-
35 ner der im Sumpfbereich des Reaktors (1) befindlichen Kammern Produkt in flüs-
siger Form einem Wärmetauscher zuführt, mit Hilfe dieses Wärmetauschers das
in dem Produktstrom enthaltene Wasser teilweise oder vollständig in den gas-
förmigen Zustand überführt und das den Wärmetauscher verlassende Gemisch
dem Reaktor (1) zuführt.
- 40

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, wobei man aus mindestens einer der im Sumpfbereich des Reaktors (1) befindlichen Kammern Produkt in flüssiger Form einem Wärmetauscher zuführt, mit Hilfe dieses Wärmetauschers das in dem Produktstrom enthaltene Wasser teilweise oder vollständig in den gasförmigen Zustand überführt, das gasförmige Wasser dem Reaktor (1) zuführt und das den Wärmetauscher verlassende flüssige Produkt als Wertprodukt erhält.
- 5

FIG.1

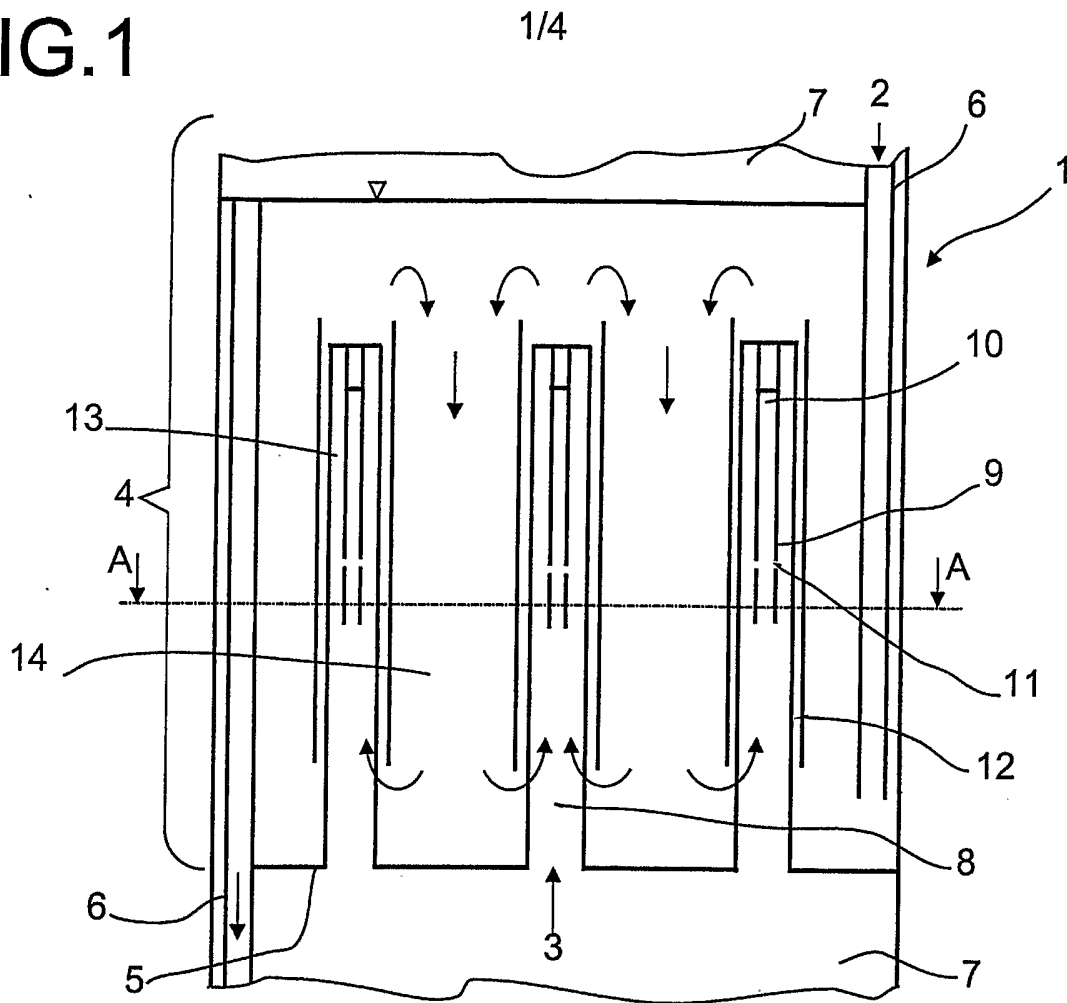


FIG.1A

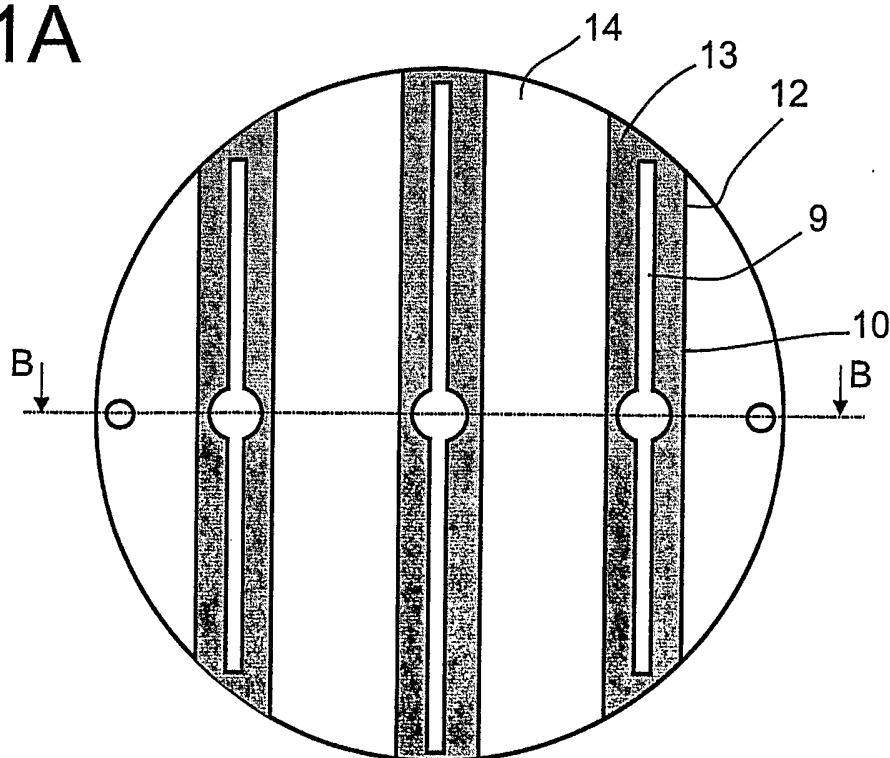


FIG.2

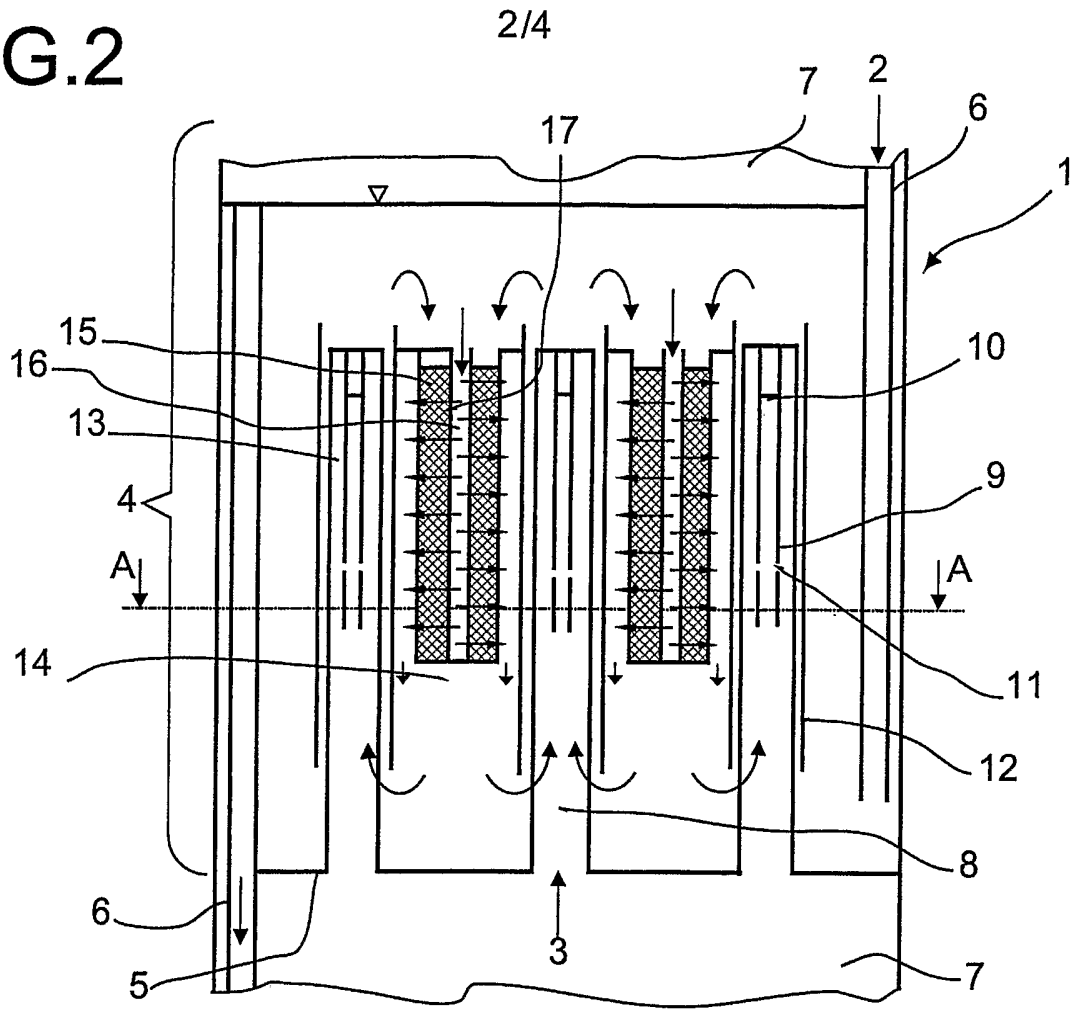


FIG.2A

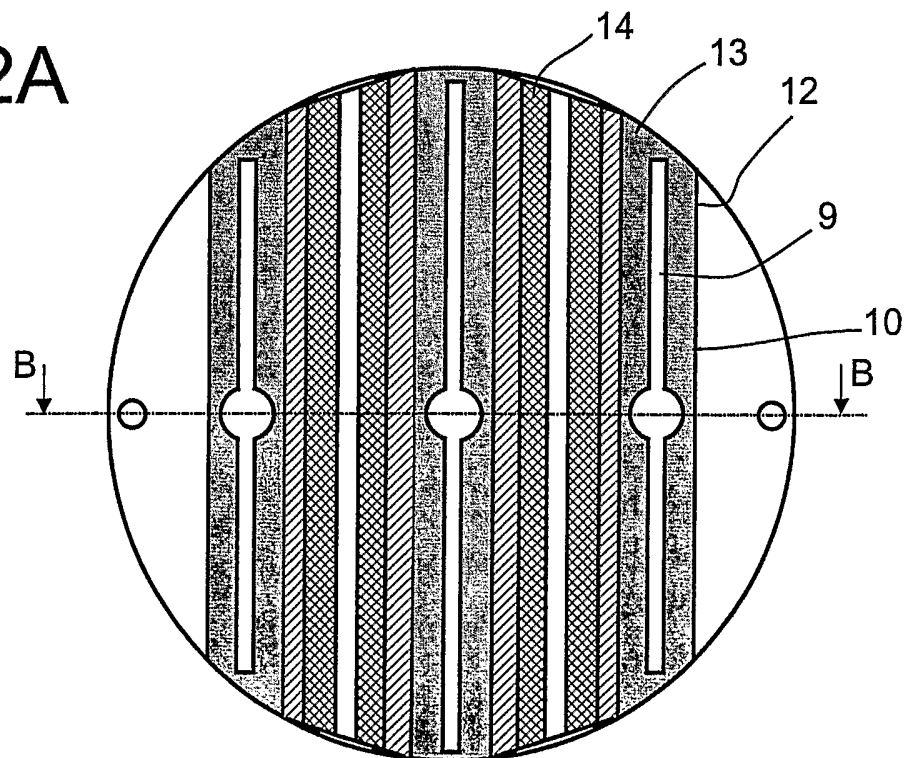


FIG.3

3/4

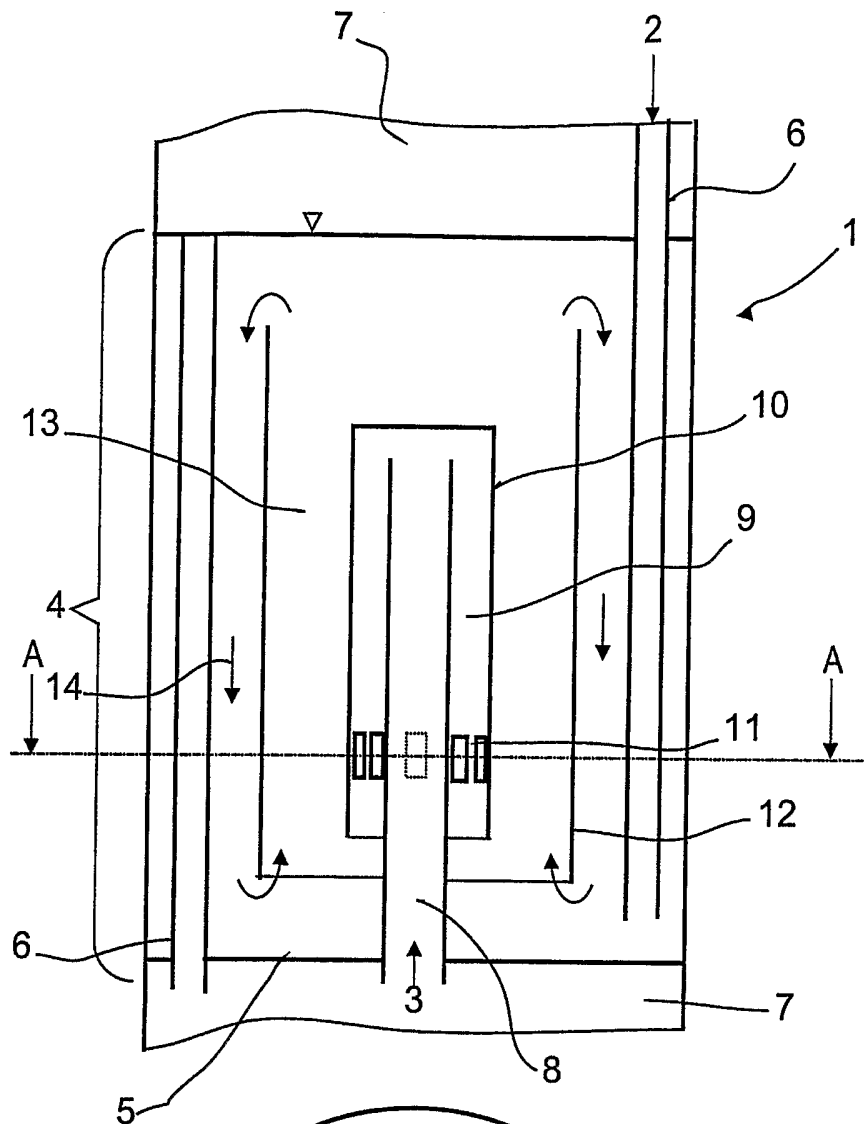


FIG.3A

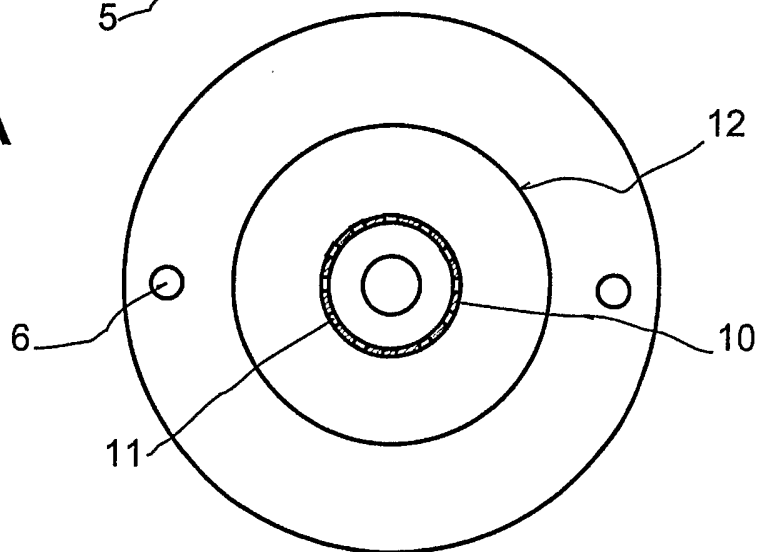


FIG.4

4/4

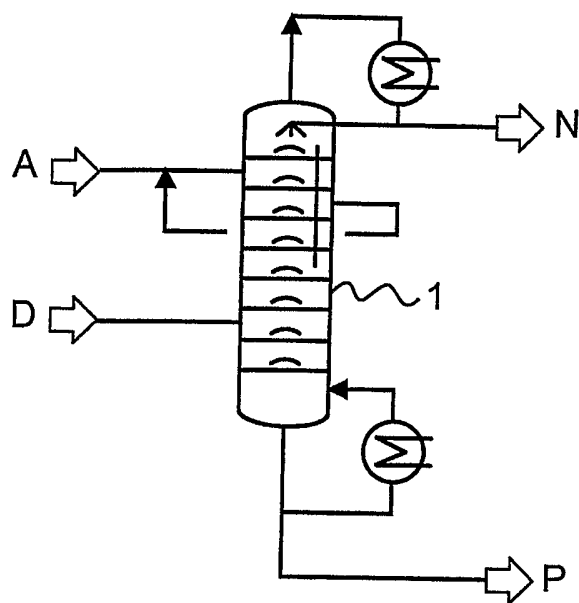
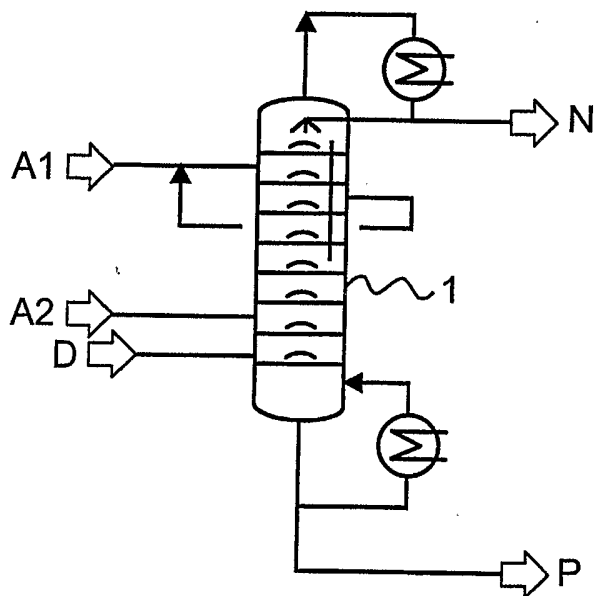


FIG.4A



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int nal Application No
PCT/EP2004/002875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G69/00 C08G69/04 C08G69/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 472 501 B1 (MARCHILDON ERNEST KEITH ET AL) 29 October 2002 (2002-10-29) claim 1; figures 1-6	1-35
A	US 6 479 620 B1 (MARCHILDON ERNEST KEITH ET AL) 12 November 2002 (2002-11-12) claim 1; figures 1-8	1-35
A	WO 99/43732 A (BASF AG ; ESPIG STEFAN (DE); LEEMANN MARTIN (DE); THIELE HEINO (DE); H) 2 September 1999 (1999-09-02) cited in the application claims 1-10; figure 1	1-35
A	US 6 437 089 B1 (MARCHILDON ERNEST KEITH ET AL) 20 August 2002 (2002-08-20) cited in the application claims 1-8; examples 1,2	1-35

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.
 - *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 3 June 2004	Date of mailing of the international search report 23/06/2004
--	--

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 olde Scheper, B
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No
PCT/EP2004/002875

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6472501	B1	29-10-2002	CA 2447490 A1 12-12-2002
			EP 1401914 A1 31-03-2004
			WO 02098954 A1 12-12-2002
US 6479620	B1	05-12-2002	US 2002183478 A1 05-12-2002
			CA 2447492 A1 27-12-2002
			EP 1392758 A2 03-03-2004
			WO 02102876 A2 27-12-2002
WO 9943732	A	02-09-1999	DE 19808407 A1 09-09-1999
			AU 2273599 A 15-09-1999
			BG 104694 A 31-05-2001
			BR 9815693 A 14-11-2000
			CA 2321848 A1 02-09-1999
			CN 1134483 B 14-01-2004
			CZ 20003101 A3 13-12-2000
			DE 59803393 D1 18-04-2002
			WO 9943732 A1 02-09-1999
			EP 1058704 A1 13-12-2000
			ES 2174543 T3 01-11-2002
			ID 25867 A 09-11-2000
			JP 2002504604 T 12-02-2002
			PL 342595 A1 18-06-2001
			RU 2221819 C2 20-01-2004
			SK 12502000 A3 09-04-2001
			TR 200002511 T2 21-12-2000
TW 442515 B 23-06-2001			
US 6358373 B1 19-03-2002			
US 6437089	B1	20-08-2002	BR 0210235 A 30-03-2004
			CA 2447476 A1 12-12-2002
			EP 1392757 A1 03-03-2004
			WO 02098953 A1 12-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002875

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G69/00 C08G69/04 C08G69/16		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 472 501 B1 (MARCHILDON ERNEST KEITH ET AL) 29. Oktober 2002 (2002-10-29) Anspruch 1; Abbildungen 1-6 -----	1-35
A	US 6 479 620 B1 (MARCHILDON ERNEST KEITH ET AL) 12. November 2002 (2002-11-12) Anspruch 1; Abbildungen 1-8 -----	1-35
A	WO 99/43732 A (BASF AG ; ESPIG STEFAN (DE); LEEMANN MARTIN (DE); THIELE HEINO (DE); H) 2. September 1999 (1999-09-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10; Abbildung 1 -----	1-35
A	US 6 437 089 B1 (MARCHILDON ERNEST KEITH ET AL) 20. August 2002 (2002-08-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-8; Beispiele 1,2 -----	1-35
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
3. Juni 2004	23/06/2004	
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 olde Scheper, B	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002875

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6472501	B1	29-10-2002	CA 2447490 A1	12-12-2002
			EP 1401914 A1	31-03-2004
			WO 02098954 A1	12-12-2002
US 6479620	B1	05-12-2002	US 2002183478 A1	05-12-2002
			CA 2447492 A1	27-12-2002
			EP 1392758 A2	03-03-2004
			WO 02102876 A2	27-12-2002
WO 9943732	A	02-09-1999	DE 19808407 A1	09-09-1999
			AU 2273599 A	15-09-1999
			BG 104694 A	31-05-2001
			BR 9815693 A	14-11-2000
			CA 2321848 A1	02-09-1999
			CN 1134483 B	14-01-2004
			CZ 20003101 A3	13-12-2000
			DE 59803393 D1	18-04-2002
			WO 9943732 A1	02-09-1999
			EP 1058704 A1	13-12-2000
			ES 2174543 T3	01-11-2002
			ID 25867 A	09-11-2000
			JP 2002504604 T	12-02-2002
			PL 342595 A1	18-06-2001
			RU 2221819 C2	20-01-2004
			SK 12502000 A3	09-04-2001
			TR 200002511 T2	21-12-2000
TW 442515 B	23-06-2001			
US 6358373 B1	19-03-2002			
US 6437089	B1	20-08-2002	BR 0210235 A	30-03-2004
			CA 2447476 A1	12-12-2002
			EP 1392757 A1	03-03-2004
			WO 02098953 A1	12-12-2002