

(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
14. Januar 2010 (14.01.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/003734 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 19/18 (2006.01) *B01D 1/22* (2006.01)

hoff-Str. 7, 83024 Rosenheim (DE). **FLAKUS, Silke**
[DE/DE]; Baldestr. 31c, 85560 Ebersberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/056511

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Mai 2009 (28.05.2009)

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08104669.0 8. Juli 2008 (08.07.2008) EP

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **KLAPDOHR, Simone** [DE/DE]; Heilig-Geist-Straße 54, 83022 Rosenheim (DE). **WALTHER, Burkhard** [DE/DE]; Trostberger Straße 5, 84518 Garching (DE). **MACK, Helmut** [DE/DE]; Am Holzberg 6, 83278 Traunstein (DE). **CAI, Zhizhong** [CN/DE]; Siegerhöhe 19, 83308 Trostberg (DE). **MARC, Laurent** [FR/FR]; 502, route de Fontaineroux, F-77850 Hericy (FR). **MEZGER, Jochen** [DE/DE]; Leiblstraße 2a, 84518 Garching an der Alz (DE). **AUSTERMANN, Tobias** [DE/DE]; Droste-Hüls-

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/003734 A1

(54) **Title:** METHOD FOR REMOVING WATER FROM A MIXTURE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON WASSER AUS EINER MISCHUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for removing water from a mixture containing at least one compound with at least one group that is reactive with respect to isocyanate and water, wherein the mixture is applied on the surface of a rotating body A, the mixture then flows over the surface of the rotating body A to an outer region of the surface of the rotating body A while water from the mixture evaporates. This method is particularly suitable for removing water from alcohols and amines.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und Wasser, wobei die Mischung auf die Oberfläche eines rotierenden Körpers A aufgetragen wird, die Mischung über die Oberfläche des rotierenden Körpers A zu einem äußeren Bereich der Oberfläche des rotierenden Körpers A fließt und dabei Wasser aus der Mischung verdampft. Insbesondere eignet sich dieses Verfahren zur Entfernung von Wasser aus Alkoholen und Aminen.

Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung, welche mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und Wasser enthält.

- 10 Im Stand der Technik sind eine Vielzahl von Verfahren zur Entfernung von Wasser aus Mischungen bekannt. Der Wassergehalt organischer Verbindungen ist für unzählige chemische Reaktionen von entscheidender Bedeutung, wobei die Anwesenheit von Wasser häufig zu einem höheren Verbrauch an Einsatzstoffen, zu unerwünschten Nebenprodukten oder z.B. bei bestimmten katalytischen Prozessen zu einer vollständigen
- 15 Blockierung der gewünschten Reaktion führt. So spielt beispielsweise bei der Polyurethan- oder Polyharnstoff-Herstellung der Wassergehalt der Rohstoffe eine wichtige Rolle, da Wasser mit den eingesetzten Isocyanat-Verbindungen reagiert. Dies führt zu unerwünschten Nebenprodukten, die die Produkteigenschaften unvorteilhaft beeinflussen. Das Wasser wird hierbei vor allem über die eingesetzte Polyalkohol- oder Polyamin-Komponente in die Reaktion eingebracht. In der industriellen Praxis ist es bei der Herstellung von Polyurethan- oder Polyharnstoff deshalb üblich, einen dem Wassergehalt entsprechenden Überschuss an Isocyanat einzusetzen. Zur Entfernung des Wassers aus der Polyalkohol- oder Polyamin-Komponente kann aber nach dem Stand der Technik beispielsweise auch eine azeotrope Destillation eingesetzt werden. Diese ist
- 20 mit den allgemein bekannten Nachteilen, wie lange Be- und Entladungszeiten, schlechte Wärme- und Masseübertragung, schwankende Qualität der Produkte, Reste des Schleppers usw., behaftet. Weiterhin wird die Polyalkohol- oder Polyamin-Komponente einer langen thermischen Belastung ausgesetzt, was je nach verwendetem Substrat zu unerwünschten Nebenprodukten führen kann und somit auch die Qualität des Polyharnstoffs oder des Polyurethans negativ beeinflussen kann.
- 25
- 30

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein prozessual flexibles und wirtschaftliches Verfahren zur Entfernung von Wasser aus Mischungen bereit zu stellen, welche mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven
- 35 Gruppe und Wasser enthalten. Das Verfahren sollte in einfacher Weise durchführbar sein und eine gute und reproduzierbare Produktqualität gewährleisten.

- Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer bevorzugt flüssigen Mischung enthaltend mindestens eine bevorzugt organische Verbindung mit mindestens einer, bevorzugt mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven
- 40 Gruppen und Wasser, wobei man die Mischung auf die Oberfläche eines rotierenden Körpers A aufträgt, wobei die Mischung über die Oberfläche des rotierenden Körpers A

zu einem äußeren Bereich der Oberfläche des rotierenden Körpers A fließt und dabei Wasser aus der Mischung verdampft.

Der rotierende Körper A kann scheiben-, vasen-, ring- oder kegelförmig ausgeführt werden, wobei eine waagrechte oder eine von der Waagrechten um bis zu 45°C abweichende Drehscheibe als bevorzugt anzusehen ist. Normalerweise weist der Körper A einen Durchmesser von 0,10 m bis 3,0 m, bevorzugt 0,20 m bis 2,0 m und besonders bevorzugt von 0,20 m bis 1,0 m auf. Die Oberfläche kann glatt sein oder beispielsweise riffel- oder spiralförmige Einformungen aufweisen, welche Einfluss auf die Durchmischung und die Verweilzeit des Reaktionsgemischs ausüben. Zweckmäßigerweise ist der Körper A in einem bezüglich den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens beständigen Container eingebaut.

Die Drehgeschwindigkeit des Körpers A sowie die Dosierungsrate der Mischung sind variabel. Üblicherweise beträgt die Umdrehungsgeschwindigkeit in Umdrehungen pro Minute 1 bis 20000, bevorzugt 100 bis 5000 und besonders bevorzugt 200 bis 2000. Das Volumen des Reaktionsgemischs, welches sich pro Flächeneinheit der Oberfläche auf dem rotierenden Körper A befindet, beträgt typischerweise 0,03 bis 40 mL/dm², bevorzugt 0,1 bis 10 mL/dm², besonders bevorzugt 1,0 bis 5,0 mL/dm². Die mittlere Verweilzeit (Häufigkeitsmittel des Verweilzeitspektrums) der Mischung ist u.a. von der Größe der Oberfläche, von der Art der Verbindung und der enthaltenen Menge an Wasser, von der Temperatur der Oberfläche sowie von der Umdrehungsgeschwindigkeit des rotierenden Körpers A abhängig und beträgt normalerweise zwischen 0,01 und 60 Sekunden, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Sekunden, insbesondere 1 bis 7 Sekunden und ist somit als ausgesprochen kurz anzusehen. Dies gewährleistet, dass das Ausmaß von möglichen Zersetzungsreaktionen und die Bildung unerwünschter Produkte stark reduziert wird und somit die Qualität der Substrate erhalten bleibt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Entfernung des Wassers mittels einer Apparatur durchführt, die

- α) einen um eine bevorzugt zentral angeordnete Rotationsachse rotierenden Körper A und
- β) ein Dosierungssystem,

aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Apparatur eine Quenscheinrichtung aufweisen. Die Quenscheinrichtung liegt bevorzugt als mindestens eine die Drehscheibe umgebende Kühlwand vor, auf die die Mischung nach Verlassen der Oberfläche trifft. In dieser Ausführungsform gewährleistet das erfindungsgemäße Verfahren, dass die Mischung, aus welcher das Wasser entfernt werden soll, durch den Körper A in sehr

kurzer Zeit stark erwärmt werden kann, wobei durch das nachfolgende Quenschen thermisch bedingte, unerwünschte Nebenreaktionen verhindert werden. Die abrupte Abkühlung mittels der Quenscheinrichtung erfolgt innerhalb von maximal fünf Sekunden, bevorzugt innerhalb von nur einer Sekunde.

5

Zu einer effektiven Entfernung des Wassers kann es auch zweckmäßig sein, die Mischung mehrfach über die Oberfläche des rotierenden Körpers A zu leiten. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erstreckt sich die Oberfläche auf weitere rotierende Körper, so dass die Mischung von der Oberfläche des rotierenden Körpers A auf die Oberfläche mindestens eines weiteren rotierenden Körpers gelangt. Die weiteren rotierenden Körper sind zweckmäßigerweise entsprechend dem Körper A beschaffen. Typischerweise füttert dann Körper A die weiteren Körper mit dem Reaktionsgemisch. Das Reaktionsgemisch verlässt diesen mindestens einen weiteren Körper, und kann dann bei Bedarf abrupt mittels der Quenscheinrichtung abgekühlt werden.

15

Es ist als bevorzugt anzusehen, dass die Mischung auf der Oberfläche des rotierenden Körpers A in Form eines Films vorliegt, der eine durchschnittliche Dicke zwischen 0,1 µm und 6,0 mm, bevorzugt zwischen 60 und 1000 µm und insbesondere 100 und 500 µm aufweist.

20

Die Temperatur des rotierenden Körpers A, insbesondere der der Mischung zugewandten Oberfläche, kann in weiten Bereichen variiert werden und hängt sowohl von den eingesetzten Substraten, der Verweilzeit auf dem Körper A als auch vom Druck ab. Es haben sich Temperaturen zwischen 5 und 300 °C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 240 °C, insbesondere zwischen 150 und 230 °C als zweckmäßig erwiesen. Die auf den Körper A aufgebrachte Mischung und/oder der rotierende Körper A können beispielsweise elektrisch, mit einer Wärmeträgerflüssigkeit, mit Dampf, mit einem Laser, mit Mikrowellenstrahlung oder mittels Infrarotstrahlung beheizt werden.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck oder leichtem Überdruck und in einer Atmosphäre von trockenem Schutzgas durchgeführt werden. Es kann aber auch zweckmäßig sein, ein Vakuum zu erzeugen, wobei sich insgesamt Drücke zwischen 0,01 mbar und 1100 mbar, besonders bevorzugt zwischen 1 mbar und 500 mbar, insbesondere zwischen 10 mbar und 400 mbar als vorteilhaft erwiesen haben.

35

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht weiterhin vor, dass das verdampfte Wasser mit einem Gas oder trockener Luft, insbesondere Inertgas ausgetrieben wird.

40

Es hat sich weiterhin als zweckmäßig erwiesen, das verdampfte Wasser an einem Körper mit einer Temperatur zwischen -196 °C und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen -78 und 80 °C, insbesondere zwischen -20 und 30 °C zu kondensieren. In diesem Zusammenhang sieht eine bevorzugte Ausführungsform vor, dass der rotierende

Körper A von mindestens einer Oberfläche umgeben ist, an welcher Wasser kondensieren kann, wobei es bevorzugt ist, dass die Oberfläche eine Neigung aufweist, so dass das kondensierte Wasser durch Gravitation entlang der Oberfläche von dem rotierenden Körper A weggeführt wird.

5

Es kann aber auch zweckmäßig sein, die den Körper A umgebenden Oberflächen zu beheizen, um eine Kondensation von Wasser zu verhindern. Der Wasserdampf kann in dieser Ausführungsform durch ein Vakuum oder einen Inertgasstrom abgeführt werden.

10

Der Wassergehalt der eingesetzten Mischungen ist nicht kritisch. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren, wenn der Wassergehalt in der Mischung direkt vor dem Auftragen auf die Oberfläche des rotierenden Körpers A zwischen 0,001 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 1 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 0,01 und 0,5 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. Es ist hierbei als bevorzugt anzusehen, dass der Wassergehalt in der Mischung nach dem Entfernen des Wassers durch Verdampfen auf der Oberfläche des rotierenden Körpers A zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,001 und 0,2 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,002 und 0,1 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

20

Der Gehalt der Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe in der Mischung liegt im allgemeinen direkt vor dem Auftragen auf die Oberfläche des rotieren Körpers A zwischen 30 und 99,999 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 25 70 und 99,995 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

25

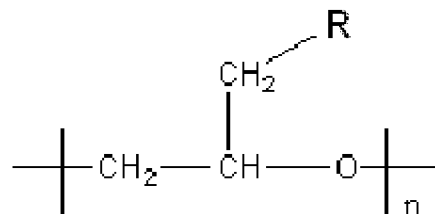
Als Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Alkohole und Amine, besonders bevorzugt 30 Polyole und/oder Polyamine geeignet. Diese enthalten eine bis 10, bevorzugt zwei bis 10 und besonders bevorzugt zwei oder drei Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und besitzen ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 32 und 20000, besonders bevorzugt zwischen 90 und 18000 g/mol. Als Polyole eignen sich vorzugsweise die bei 25°C flüssigen, glasartig fest/amorphen oder kristallinen Polyhydroxyverbindungen. Hierbei ist es als bevorzugt anzusehen, dass die bei 25°C nicht flüssigen Polyhydroxyverbindungen vor dem Auftragen auf die Scheibe, insbesondere durch 35 Schmelzen, verflüssigt werden.

35

Als typische Beispiele wären difunktionelle Polypropylenglykole zu nennen. Es können 40 bevorzugt auch Hydroxylgruppen aufweisende statistische Copolymere und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Geeignete Polyetherpolyole sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyether, wie

40

die unter Verwendung von Startermolekülen hergestellten Polyole aus Styroloxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin. Konkret eignen sich insbesondere auch Poly(oxytetramethylen)glykol (Poly-THF), 1,2-Polybutylenglykol, oder deren Mischungen. Insbesondere geeignet sind Polypropylenoxid und Polyethylenoxid
 5 und deren Mischungen. Es können aber auch alkylierte Polyether wie beispielsweise Methylpolyethylenglykol (MPEG) eingesetzt werden. Ein weiterer als Polyolkomponente einsetzbarer Copolymertyp, der endständig Hydroxylgruppen aufweist, ist gemäß der allgemeinen Formel (herstellbar z.B. mittels "Controlled" High-Speed Anionic Polymerization gemäß Macromolecules 2004, 37, 4038-4043):



10 in welcher R gleich oder verschieden ist und bevorzugt durch OMe, OiPr, Cl oder Br repräsentiert wird.

Weiterhin eignen sich als Polyolkomponente insbesondere die bei 25°C flüssigen,
 15 glasartig amorphen oder kristallinen Polyesterdi- bzw. polyole, die durch Kondensation von Di- oder Tricarbonsäuren, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und/oder Dimerfettsäure, mit niedermolekularen Diolen, Triolen oder Polyolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol,
 20 Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Pentaerythritol und/ oder Trimethylolpropan, herstellbar sind.

Eine weitere geeignete Gruppe der Polyole sind die Polyester z.B. auf der Basis von
 25 Caprolacton, welche auch als "Polycaprolactone" bezeichnet werden. Weitere einsetzbare Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole sowie Polyole auf Basis pflanzlicher Öle und ihrer Derivate, wie Rizinusöl und dessen Derivate oder epoxidiertes Sojabohnenöl. Außerdem kommen Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate in Frage, welche durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z. B. Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen, mit Diolen erhältlich sind. Besonders eignen sich z.B. Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A, Glyzerin, Trimethylolpropan,
 30 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid und 1,3,4,6-Dianhydrohexite. Auch die Hydroxy-funktionellen Poly-

butadiene, welche u.a. unter dem Handelsnamen „ Poly-bd®“ käuflich sind, können als Polyole ebenso wie deren hydrierten Analoga eingesetzt werden. Weiterhin kommen Hydroxy-funktionelle Polysulfide, welche unter dem Handelsnamen „ Thiokol® NPS-282“ vertrieben werden, sowie Hydroxy-funktionelle Polysiloxane in Frage.

5

Als erfindungsgemäß einsetzbare Polyamine eignen sich insbesondere Hydrazin, Hydrazinhydrat und substituierte Hydrazine, wie N-Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, Säurehydrazide, Adipinsäure, Methyladipinsäure, Sebacinsäure, Hydracrylsäure, Terephthalsäure, Semicarbazidoalkylen-hydrazide, wie 13-Semicarbazidopropionsäurehydrazid, Semicarbazidoalkylen-carbazinester, wie z. B. 2-Semicarbazidoethyl-carbazinester und/ oder Aminosemicarbazid-Verbindungen, wie 13-Aminoethylsemicarbazidocarbonat.

Polyamine, z.B. solche, die unter dem Handelsnamen Jeffamine® (es handelt sich um Polyetherpolyamine) vertrieben werden, sind auch geeignet.

Als Polyole und/oder Polyamine kommen auch die als sogenannte Kettenverlängerer bekannten Spezies in Frage, welche bei der Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen mit überschüssigen Isocyanatgruppen reagieren, normalerweise ein Molekulargewicht (M_n) von unter 400 aufweisen und häufig in Form von Polyolen, Aminopolyolen oder aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Polyaminen vorliegen.

Für die Entfernung von Wasser geeignete Kettenverlängerer sind beispielsweise:

- Alkandiole, wie Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,3-Dimethylpropandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, 2-Methyl-1,3-propandiol,
- Etherdiole, wie Diethylendiglykol, Triethylenglykol oder Hydrochinondihydroxyether
- Hydroxybutylhydroxycapronsäureester, Hydroxyhexylhydroxybuttersäureester, Adipinsäurehydroxyethylester und Terephthalsäurebishydroxyethylester und
- Polyamine, wie Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isomergemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methyl-pentamethylendiamin, Diethylentriamin, 1,3- sowie 1,4-Xylyldiamin und 4,4- Diaminodicyclohexylmethan

35

Schließlich soll erwähnt sein, dass die Polyole und/oder Polyamine Doppelbindungen enthalten können, welche z.B. aus langkettigen, aliphatischen Carbonsäuren oder Fettalkoholen resultieren können. Eine Funktionalisierung mit olefinischen Doppelbindungen ist z. B. auch durch den Einbau vinyliischer oder allyliischer Gruppen möglich. Diese können beispielsweise von ungesättigten Säuren wie Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie deren jeweiligen Estern stammen.

40

Es hat sich in diesem Zusammenhang als besonders überraschend erwiesen, dass das erfindungsgemäße Verfahren sich in hervorragender Weise auch für die Entfernung von Wasser aus hochviskosen Flüssigkeiten eignet, wobei auch kleinste Mengen an Wasser effektiv entfernt werden können. Neben der Viskosität spielen auch die chemischen Eigenschaften der zu trocknenden Mischungen eine wichtige Rolle. Insbesondere Polyole und Polyamine lassen sich mit den bekannten Verfahren nach dem Stand der Technik nur mit aufwendigen Maßnahmen trocknen. Das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung liefert auch für diese Substanzklassen hervorragende Ergebnisse. Weiterhin ist das erfindungsgemäße Verfahren mit geringem apparativem Aufwand durchführbar, wobei relativ hohe Stoffdurchsätze ermöglicht werden. Somit liefert das beanspruchte Verfahren auch für die großtechnische Umsetzung eine sehr kostengünstige Alternative zu den bereits bekannten Verfahren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Verfahrensprodukte, eignen sich auch in besonderer Weise für Reaktionen bei denen ein niedriger Wassergehalt eine wichtige Rolle spielt. Beispielsweise können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyole und/oder Polyamine vorteilhaft für die Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen eingesetzt werden. Eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht deshalb vor, die Polyole und/oder Polyamine nach dem Verdampfen des Wassers zur Umsetzung mit Isocyanat, bevorzugt Diisocyanat, einzusetzen, wobei die Umsetzung in einem Reaktor durchgeführt wird, welcher aufweist

- α) einen um eine Rotationsachse rotierenden heißen Körper B,
- β) ein Dosierungssystem und
- γ) eine Quenscheinrichtung,

wobei

- a) das Polyol und/oder Polyamin und das Isocyanat einzeln und/oder als Mischung, gegebenenfalls mit weiteren Komponenten, mit Hilfe des Dosierungssystems auf die Oberfläche des rotierenden heißen Körpers B aufgetragen werden, so dass ein Film enthaltend Polyol und/oder Polyamin und Isocyanat über die Oberfläche des rotierenden heißen Körpers B zu einem äußeren Bereich der heißen Oberfläche des rotierenden Körpers B fließt,
- b) der Film die Oberfläche als Polyurethan enthaltende Reaktionsmischung verlässt und
- c) die Reaktionskomposition mittels der Quenscheinrichtung nach Verlassen der heißen Oberfläche abgekühlt wird, besonders bevorzugt die Abkühlung

der Reaktionsmischung mindestens 30 °C, besonders bevorzugt mindestens 50°C, insbesondere mindestens 100°C beträgt, und

5 die Temperatur der Oberfläche des rotierenden Körpers B zwischen 70 bis 300 °C, besonders bevorzugt zwischen 150 und 230 °C beträgt.

10 Der rotierende heiße Körper B ist hierbei zweckmäßigerweise entsprechend dem Körper A beschaffen. Insbesondere ist es hierbei von Vorteil, dass sowohl die Entfernung des Wassers aus dem Polyol und/oder dem Polyamin als auch die nachfolgende Herstellung der Polyurethane und/oder der Polyharnstoffe mit der gleichen Apparatur durchgeführt werden können.

15 Das molare Verhältnis der Isocyanatgruppen der eingesetzten Isocyanatkomponente zu der Summe der Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen der eingesetzten Polyole und/oder Amine liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 20, besonders bevorzugt zwischen 0,7 und 3, insbesondere zwischen 0,8 und 2,5.

20 Vorteilhaft wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein für die Herstellung von Polyurethanen oder Polyharnstoffen geeigneter Katalysator als Komponente der Ausgangsreaktionsmischung eingesetzt. Als Katalysatoren geeignet sind die an sich bekannten, üblichen Katalysatoren der Polyurethanchemie, wie Säuren, z. B. para-Toluolsulfonsäure oder tert. Amine, wie z. B. Triethylamin, Triethylendiamin (DABCO) oder solche welche Atome, wie z.B. Sn, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Cu, Zn, Zr, Ti, Hf, Al, Th, Ce, Bi, Hg, N, P, aufweisen. Das molare Verhältnis Katalysator / Isocyanat ist abhängig vom Typ des Isocyanates und der Art des Katalysators und liegt normalerweise zwi-
25 schen von 0 bis 0,1, bevorzugt 0 bis 0,03.

30 Die Temperatur des heißen Körpers B und die Kontaktzeit auf diesem Körper wird bevorzugt so eingestellt, dass bis zum Abkühlen der Reaktionsmischung enthaltend Isocyanat und Polyol mindestens 93 %, besonders bevorzugt mindestens 98 % der maximal mit der eingesetzten Menge an Polyol und gegebenenfalls Amin umsetzbaren Isocyanatgruppen, bevorzugt mit Hydroxyl- und gegebenenfalls Amingruppen des Polyols und gegebenenfalls Amins reagiert haben.

35 Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden.

Beispiele

Nachfolgende Patentbeispiele wurden auf einem rotierenden Körper A durchgeführt, welcher als glatte Scheibe ausgeführt ist und aus Kupfer besteht, wobei die Oberfläche
5 verchromt ist. Die Scheibe befindet sich auf einer Achse und ist von einem metallischen Gehäuse umgeben, an dem ein Vakuum angelegt werden kann. Die Scheibe wird von innen mit einem Wärmeträgeröl aufgeheizt.

Vergleichbare Reaktoren werden auch in den Dokumenten WO00/48728,
10 WO00/48729, WO00/48730, WO00/48731 und WO00/48732 näher beschrieben.

Beispiel 1: Trocknung von Polypropylenglycol 4000 (PPG 4000) mit einem Wassergehalt von 0.50 Gew.% im Vakuum

15 Es wird PPG 4000 (Acclaim® Polyol 4200, Fa Bayer AG) mit einem Wassergehalt von 0.5 Gew.% (Bestimmung des Wassergehalts durch Karl-Fischer-Titration) eingesetzt. Der Körper A, eine glatte Scheibe mit 20 cm Durchmesser wird hierbei auf 230 °C geheizt und rotiert bei 2000 UpM (UpM = Umdrehungen pro Minute). Bei 200 mbar wird das PPG 4000 mit einer Zahnradschleuse mit 4 ml/s auf die Mitte der Oberfläche der
20 Scheibe dosiert und fließt aufgrund der Zentrifugalkräfte als Film nach außen. Es wird nach Verlassen der Scheibe an der senkrecht dazu stehenden Gehäusewand abgekühlt und aus dem metallischen Gehäuse abgeleitet. Das PPG 4000 verlässt das System mit ca. 100°C und wird in einer Probenflasche gesammelt. Der Restwassergehalt beträgt 0.03%. Damit sind 94% des im PPG 4000 enthaltenen Wassers entfernt worden. Wiederholt man den Vorgang, d. h. dosiert man das bereits einmal behandelte
25 PPG 4000 wieder auf die heiße Scheibe unter den gleichen Bedingungen, erhält man das PPG 4000 mit einem Wassergehalt von 0.01%.

30 Beispiel 2: Trocknung von PPG 4000 mit einem Wassergehalt von 0.12 Gew.% mit Stickstoffstrom

Es wird PPG 4000 (Acclaim® Polyol 4200, Fa Bayer AG) mit einem Wassergehalt von 0.1 Gew.% (Bestimmung des Wassergehaltes durch Karl-Fischer-Titration) eingesetzt.
35 Der Körper A, eine glatte Scheibe mit 20 cm Durchmesser wird hierbei auf 230 °C geheizt und rotiert bei 200 UpM. Das System wird mit Stickstoff durchströmt. Ein- und Auslass befinden sich oberhalb der Scheibe. Das PPG 4000 wird mit einer Zahnradschleuse mit 1 ml/s auf die Mitte der Oberfläche der Scheibe dosiert und fließt aufgrund der Zentrifugalkräfte als Film nach außen. Das PPG 4000 wird nach Verlassen der
40 Scheibe an der senkrecht dazu stehenden Gehäusewand abgekühlt und aus dem metallischen Gehäuse abgeleitet. Das PPG 4000 wird in einer Probenflasche gesammelt. Der Restwassergehalt beträgt 0.03%.

Beispiel 3: Trocknung von PPG 4000 mit einem Wassergehalt von 0.03 Gew.% mit Stickstoffstrom

5 PPG 4000 (Acclaim® Polyol 4200, Fa Bayer AG) mit einem Wassergehalt von 0.03 Gew.% (Bestimmung des Wassergehaltes durch Karl-Fischer-Titration) wird auf die Mitte der Oberfläche einer Scheibe gemäß Beispiel 1 aufgetragen, die auf 230°C aufgeheizt wird. Die Scheibe rotiert mit 200 U/min. Das System wird mit Stickstoff durchströmt. Stickstoff-Ein- und Auslass befinden sich oberhalb der Scheibe. Das PPG 4000
10 wird mit einer Zahnradpumpe mit 2 ml/s auf die Scheibe dosiert und fließt aufgrund der Zentrifugalkräfte als Film nach außen. Es wird nach Verlassen der Scheibe an der senkrecht dazu stehenden Gehäusewand abgekühlt und aus dem metallischen Gehäuse abgeleitet. Das PPG 4000 verlässt das System und wird in einer Probenflasche gesammelt. Der Restwassergehalt beträgt 0.01 Gew.%.

15

Beispiel 4: Trocknung von Polypropylenglycol 12000 (PPG 12000) mit einem Wassergehalt von 0.5 Gew.% mit Vakuum

20 Es wird PPG 12000 (Acclaim® Polyol 12200 N, Fa Bayer AG) mit einem Wassergehalt von 0.5 Gew.% (Bestimmung des Wassergehaltes durch Karl-Fischer-Titration) eingesetzt. Der Körper A, eine glatte Scheibe mit 20 cm Durchmesser wird hierbei auf 230 °C geheizt und rotiert bei 2000 UpM (UpM = Umdrehungen pro Minute). Bei 200 mbar wird das PPG 12000 mit einer Zahnradpumpe mit 4 ml/s auf die Mitte der Oberfläche
25 der Scheibe dosiert und fließt aufgrund der Zentrifugalkräfte als Film nach außen. Es wird nach Verlassen der Scheibe an der senkrecht dazu stehenden Gehäusewand abgekühlt und aus dem metallischen Gehäuse abgeleitet. Das PPG 12000 verlässt das System und wird in einer Probenflasche gesammelt. Der Restwassergehalt beträgt 0.03 Gew.%.

30

Vergleichsbeispiel: Trocknung von PPG 4000 mit einem Wassergehalt von 0.06 Gew.% durch Azeotropdestillation mit n-Hexan

35 PPG 4000 (Acclaim® Polyol 4200, Fa Bayer AG) mit einem Wassergehalt von 0.06 Gew.% (Bestimmung des Wassergehaltes durch Karl-Fischer-Titration) wird in einem Rührkessel mit 2 Gew.% n- Hexan versetzt und das n-Hexan mit dem Wasser durch azeotrope Destillation bei 96°C im Vakuum entfernt. Der Restwassergehalt beträgt nach der Destillation 0.01 Gew.%.

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung auf die Oberfläche eines rotierenden Körpers A aufträgt, wobei die Mischung über die Oberfläche des rotierenden Körpers A zu einem äußeren Bereich der Oberfläche des rotierenden Körpers A fließt und dabei Wasser aus der Mischung verdampft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der rotierende Körper A als eine Drehscheibe vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entfernung des Wassers mittels einer Apparatur durchführt, die
- α) einen um eine Rotationsachse rotierenden Körper A und
 - β) ein Dosierungssystem,
- aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung auf der Oberfläche eines rotierenden Körpers A in Form eines Films vorliegt, der eine durchschnittliche Dicke zwischen 0,1 µm und 6,0 mm aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Verweilzeit der Inhaltsstoffe der Mischung auf der Oberfläche des rotierenden Körpers A zwischen 0,01 und 60 Sekunden beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des rotierenden Körpers A zwischen 5 und 300 °C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck, bei dem das Wasser entfernt wird, zwischen 0,01 mbar und 1100 mbar beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das verdampfte Wasser an einem Körper mit einer Temperatur zwischen -196 °C und 100 °C kondensiert.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das verdampfte Wasser mit einem Gas oder trockener Luft, insbesondere Inertgas ausgetrieben wird.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt in der Mischung direkt vor dem Auftragen auf die Oberfläche des rotierenden Körpers A zwischen 5 und 0,001 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt in der Mischung nach dem Entfernen des Wassers durch Verdampfen auf der Oberfläche des rotierenden Körpers A zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an der Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe in der Mischung direkt vor dem Auftragen auf die Oberfläche des rotieren Körpers A zwischen 30 und 99,999 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe um Alkohole und/oder Amine handelt.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung, enthaltend Polyole und/oder Polyamine, nach dem Verdampfen des Wassers zur Umsetzung mit Isocyanat einsetzt, wobei die Umsetzung in einem Reaktor durchgeführt wird, welcher aufweist
- 30 α) einen um eine Rotationsachse rotierenden heißen Körper B,
 β) ein Dosierungssystem und
 γ) eine Quenscheinrichtung,
- wobei
- 35 a) das Polyol und/oder Polyamin und das Isocyanat einzeln und/oder als Mischung, gegebenenfalls mit weiteren Komponenten, mit Hilfe des Dosierungssystems auf die Oberfläche des rotierenden heißen Körpers B aufgetragen werden, so dass ein Film enthaltend Polyol und/oder Polyamin und Isocyanat über die Oberfläche des rotierenden heißen Körpers B zu einem äußeren Bereich der heißen Oberfläche des rotierenden
- 40 Körpers B fließt,

b) der Film die Oberfläche als Polyurethan enthaltende Reaktionsmischung verlässt und

5 c) die Reaktionskomposition mittels der Quenscheinrichtung nach Verlassen der heißen Oberfläche abgekühlt wird, besonders bevorzugt die Abkühlung der Reaktionsmischung mindestens 30 °C beträgt, und

die Temperatur der Oberfläche des rotierenden Körpers B zwischen 70 bis 300 °C beträgt.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/056511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J19/18 B01D1/22		
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) B01J B01D		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/48728 A (UNIV NEWCASTLE [GB]; RAMSHAW COLIN [GB]; JACHUCK ROSHAN JEET JEE [GB]) 24 August 2000 (2000-08-24) the whole document	1-14
A	JACHUCK R J ET AL: "PROCESS INTENSIFICATION: THE OPPORTUNITY PRESENTED BY SPINNING DISC REACTOR TECHNOLOGY" INSTITUTION CHEMICAL ENGINEERS. SYMPOSIUM SERIES, XX, XX, vol. 141, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 417-424, XP001247804 the whole document	1-14
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 Juli 2009	20/07/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Buesing, Guenter	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/056511

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BOODHOO K V K ET AL: "PROCESS INTENSIFICATION: SPINNING DISK REACTOR FOR STYRENE POLYMERISATION" APPLIED THERMAL ENGINEERING, PERGAMON, OXFORD, GB, vol. 20, no. 12, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 1127-1146, XP001106801 ISSN: 1359-4311 the whole document	1-14
A	US 6 060 627 A (VALBERT JON R [US]) 9 May 2000 (2000-05-09) column 1, lines 6-11, 37-52 column 2, line 54 - column 3, line 31; figure 1	1-14
A	EP 1 894 955 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 5 March 2008 (2008-03-05) paragraphs [0010], [0011], [0018]	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/056511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0048728	A	24-08-2000	AT 294019 T 15-05-2005
			AT 227158 T 15-11-2002
			AT 223751 T 15-09-2002
			AT 223752 T 15-09-2002
			AU 2559700 A 04-09-2000
			AU 2678900 A 04-09-2000
			AU 2679000 A 04-09-2000
			AU 2679100 A 04-09-2000
			AU 2679200 A 04-09-2000
			DE 60000440 D1 17-10-2002
			DE 60000440 T2 28-05-2003
			DE 60000441 D1 17-10-2002
			DE 60000441 T2 30-04-2003
			DE 60000723 D1 12-12-2002
			DE 60000723 T2 18-03-2004
			DE 60019738 D1 02-06-2005
			DE 60019738 T2 02-03-2006
			DK 1169125 T3 15-08-2005
			DK 1156875 T3 14-04-2003
			DK 1152823 T3 20-01-2003
			DK 1152824 T3 20-01-2003
			EP 1169125 A2 09-01-2002
			EP 1152822 A1 14-11-2001
			EP 1156875 A1 28-11-2001
			EP 1152823 A1 14-11-2001
			EP 1152824 A1 14-11-2001
			ES 2241576 T3 01-11-2005
			ES 2185568 T3 01-05-2003
			ES 2182781 T3 16-03-2003
			ES 2182782 T3 16-03-2003
			WO 0048729 A2 24-08-2000
			WO 0048730 A2 24-08-2000
			WO 0048731 A1 24-08-2000
			WO 0048732 A1 24-08-2000
			JP 2002542002 T 10-12-2002
			JP 2002537092 T 05-11-2002
			JP 2002537093 T 05-11-2002
			JP 2002537094 T 05-11-2002
			JP 2002537095 T 05-11-2002
			PT 1169125 E 31-08-2005
			PT 1156875 E 31-03-2003
			PT 1152823 E 31-01-2003
			PT 1152824 E 31-01-2003
US 6858189 B1 22-02-2005			
US 6977063 B1 20-12-2005			
US 6972113 B1 06-12-2005			
US 7115235 B1 03-10-2006			
US 7247202 B1 24-07-2007			
US 6060627	A	09-05-2000	NONE
EP 1894955	A	05-03-2008	BR PI0704077 A 22-04-2008
			CA 2599090 A1 29-02-2008
			CN 101134804 A 05-03-2008
			JP 2008056927 A 13-03-2008
			KR 20080020557 A 05-03-2008
			US 2008058436 A1 06-03-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/056511

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J19/18 B01D1/22		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J B01D		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/48728 A (UNIV NEWCASTLE [GB]; RAMSHAW COLIN [GB]; JACHUCK ROSHAN JEET JEE [GB]) 24. August 2000 (2000-08-24) das ganze Dokument	1-14
A	JACHUCK R J ET AL: "PROCESS INTENSIFICATION: THE OPPORTUNITY PRESENTED BY SPINNING DISC REACTOR TECHNOLOGY" INSTITUTION CHEMICAL ENGINEERS. SYMPOSIUM SERIES, XX, XX, Bd. 141, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 417-424, XP001247804 das ganze Dokument	1-14
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *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 13. Juli 2009		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20/07/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Buesing, Guenter

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung; soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>BOODHOO K V K ET AL: "PROCESS INTENSIFICATION: SPINNING DISK REACTOR FOR STYRENE POLYMERISATION" APPLIED THERMAL ENGINEERING, PERGAMON, OXFORD, GB, Bd. 20, Nr. 12, 1. Januar 2000 (2000-01-01), Seiten 1127-1146, XP001106801 ISSN: 1359-4311 das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>US 6 060 627 A (VALBERT JON R [US]) 9. Mai 2000 (2000-05-09) Spalte 1, Zeilen 6-11,37-52 Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 3, Zeile 31; Abbildung 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>EP 1 894 955 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 5. März 2008 (2008-03-05) Absätze [0010], [0011], [0018]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/056511

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0048728	A	24-08-2000	AT 294019 T	15-05-2005
			AT 227158 T	15-11-2002
			AT 223751 T	15-09-2002
			AT 223752 T	15-09-2002
			AU 2559700 A	04-09-2000
			AU 2678900 A	04-09-2000
			AU 2679000 A	04-09-2000
			AU 2679100 A	04-09-2000
			AU 2679200 A	04-09-2000
			DE 60000440 D1	17-10-2002
			DE 60000440 T2	28-05-2003
			DE 60000441 D1	17-10-2002
			DE 60000441 T2	30-04-2003
			DE 60000723 D1	12-12-2002
			DE 60000723 T2	18-03-2004
			DE 60019738 D1	02-06-2005
			DE 60019738 T2	02-03-2006
			DK 1169125 T3	15-08-2005
			DK 1156875 T3	14-04-2003
			DK 1152823 T3	20-01-2003
			DK 1152824 T3	20-01-2003
			EP 1169125 A2	09-01-2002
			EP 1152822 A1	14-11-2001
			EP 1156875 A1	28-11-2001
			EP 1152823 A1	14-11-2001
			EP 1152824 A1	14-11-2001
			ES 2241576 T3	01-11-2005
			ES 2185568 T3	01-05-2003
			ES 2182781 T3	16-03-2003
			ES 2182782 T3	16-03-2003
			WO 0048729 A2	24-08-2000
			WO 0048730 A2	24-08-2000
			WO 0048731 A1	24-08-2000
			WO 0048732 A1	24-08-2000
			JP 2002542002 T	10-12-2002
			JP 2002537092 T	05-11-2002
			JP 2002537093 T	05-11-2002
			JP 2002537094 T	05-11-2002
			JP 2002537095 T	05-11-2002
			PT 1169125 E	31-08-2005
			PT 1156875 E	31-03-2003
			PT 1152823 E	31-01-2003
			PT 1152824 E	31-01-2003
			US 6858189 B1	22-02-2005
			US 6977063 B1	20-12-2005
			US 6972113 B1	06-12-2005
US 7115235 B1	03-10-2006			
US 7247202 B1	24-07-2007			
US 6060627	A	09-05-2000	KEINE	
EP 1894955	A	05-03-2008	BR PI0704077 A	22-04-2008
			CA 2599090 A1	29-02-2008
			CN 101134804 A	05-03-2008
			JP 2008056927 A	13-03-2008
			KR 20080020557 A	05-03-2008
			US 2008058436 A1	06-03-2008