

(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
21. Januar 2021 (21.01.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/008908 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 3/00 (2006.01) *C08G 18/73* (2006.01)
C07C 263/20 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
C07C 275/60 (2006.01) *C08G 18/78* (2006.01)
C07D 251/34 (2006.01) *C08G 18/02* (2006.01)
C07D 273/04 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)

(DE). **NOLTE, Stefan**; Berghauser Str. 56 b, 42349 Wuppertal (DE).

(74) **Anwalt: LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365 Leverkusen (DE).

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/068929

(22) Internationales Anmeldedatum:
06. Juli 2020 (06.07.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19185927.1 12. Juli 2019 (12.07.2019) EP

(71) **Anmelder: COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Erfinder: MERKEL, Michael**; Sternwartstraße 46, 40223 Düsseldorf (DE). **GROSSE DALDRUP, Anna**; Heinestr. 6B, 40822 Mettmann (DE). **EGGERT, Christoph**; Auerstraße 25, 50733 Köln (DE). **GROTH, Stefan**; Max-Ernst-Str. 10, 51375 Leverkusen (DE). **MEURESCH, Markus**; Olpener Strasse 1018, 51109 Köln (DE). **GROETZNER, Monika**; Im Plackenbruch 16, 51467 Bergisch Gladbach

(54) **Title:** DISTILLATION OF POLYISOCYANATES

(54) **Bezeichnung:** DESTILLATION VON POLYISOCYANATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing polyisocyanates having a low monomer content, said method comprising the following steps: (i) modifying at least one monomeric diisocyanate to obtain a mixture containing at least one polyisocyanate and unconverted monomeric diisocyanate, (ii) separating the mixture obtained in step (i) into at least one gaseous stream containing monomeric diisocyanate and a liquid stream depleted of monomeric diisocyanate, (iii) partially condensing the gaseous stream from (ii) in at least one condenser, so that a liquid condensate and an uncondensed vapour stream are obtained, (iv) post-condensing the uncondensed vapour stream obtained in step (iii) in at least one post-condenser, so that a post-condensate and an uncondensed waste gas are obtained, and (v) delivering the uncondensed waste gas from step (iv) to the suction side of a vacuum pump, characterised in that the at least one post-condenser in step (iv) is operated at a post-condenser temperature, and the at least one condenser in step (iii) is operated at a condenser temperature, wherein the post-condenser temperature is lower by ≥ 1 to ≤ 168 K than the condenser temperature.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monomerenarmen Polyisocyanaten umfassend die folgenden Schritte: (i) Modifizierung mindestens eines monomeren Diisocyanats unter Erhalt eines Gemisches enthaltend mindestens ein Polyisocyanat und nicht umgesetztes monomeres Diisocyanat, (ii) Trennung des in Schritt (i) erhaltenen Gemisches in mindestens einen gasförmigen, monomeres Diisocyanat enthaltenden Strom und einen flüssigen, an monomeres Diisocyanat abgereicherten Strom, (iii) teilweise Kondensation des gasförmigen Stroms aus (ii) in mindestens einem Kondensator, wobei ein flüssiges Kondensat und ein nicht kondensierter Brüdenstrom erhalten werden, (iv) Nachkondensation des in Schritt (iii) erhaltenen nicht kondensierten Brüdenstroms in mindestens einem Nachkondensator, wobei ein Nachkondensat und ein nicht kondensiertes Abgas erhalten werden und (v) Zuführen des nicht kondensierten Abgases aus Schritt (iv) zur Saugseite einer Vakuumpumpe, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Nachkondensator in Schritt (iv) bei einer Nachkondensatortemperatur betrieben wird, und der mindestens eine Kondensator in Schritt (iii) bei einer Kondensatortemperatur betrieben wird, wobei die Nachkondensatortemperatur um ≥ 1 bis ≤ 168 K niedriger liegt als die Kondensatortemperatur.



WO 2021/008908 A1

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Destillation von Polyisocyanaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung monomerenarmer Polyisocyanate sowie die danach erhältlichen Polyisocyanate und deren Verwendung als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polymeren und die Verbundkörper enthaltend das Polymer.

5 Modifizierungsreaktionen aliphatischer und cycloaliphatischer Diisocyanate sind seit langem bekannt. Die dabei erhaltenen Polyisocyanate finden als Vernetzerkomponente in Beschichtungssystemen und Klebstoffen Verwendung. Üblich sind einerseits Modifizierungsreaktionen, in denen die Isocyanate mit sich selbst reagieren und die beispielsweise zur Bildung von Biureten, Isocyanuraten, Uretdionen oder Iminooxidiazindionen führen.

10 Andererseits können die Isocyanate unter Bildung von Urethan-, Allophanat und/oder Harnstoffgruppen mit Poylolen oder Polyaminen umgesetzt und so oligomerisiert werden. Entscheidend ist die Bildung von höhermolekularen Addukten, die einen niedrigeren Dampfdruck aufweisen als die monomeren Diisocyanate selbst. Nicht umgesetztes Diisocyanat wird aus dem Reaktionsgemisch beispielsweise durch Dünnschichtdestillation abgetrennt und es verbleibt das

15 Polyisocyanat als Sumpfprodukt, welches, falls gewünscht, mit Lösungsmittel verdünnt werden kann.

Die katalytische Herstellung von Polyisocyanaten und das destillative Entfernen von nicht umgesetztem Diisocyanat aus einer Polyisocyanat-Mischung ist beispielsweise in WO2008/068198A1 eingehend beschrieben. Das Entfernen des monomeren Diisocyanats erfolgt

20 bevorzugt in einer mehrstufigen Destillation bei Temperaturen zwischen 90 und 220 °C im Vakuum. Der Druck sinkt vorzugsweise von Stufe zu Stufe und erreicht in der letzten Stufe 0,1 bis 10 hPa. Als Apparate kommen Flash-, Fallfilm-, Dünnschicht-, und/oder Kurzwegverdampfer zum Einsatz, wobei letztere wiederum bevorzugt in der letzten Stufe der Destillation zum Einsatz kommen, da sie konstruktionsbedingt einen geringen Druckverlust aufweisen und deshalb einen

25 besonders niedrigen Druck ermöglichen. Auf diese Weise lässt sich das monomere Diisocyanat schonend entfernen. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, die thermische Belastung möglichst gering zu halten, indem z.B. auf Zwischenbehälter und Vorlagebehälter verzichtet wird oder Sumpfvolumina klein und Rohrleitungen kurz gehalten werden. Das Destillat, also das monomere Diisocyanat wird bevorzugt in die Reaktion zurückgeführt und kann bei Bedarf einer zusätzlichen

30 Behandlung zur Verbesserung der Farbzahl unterworfen werden, beispielsweise einer Filtration. Auf die Kondensation des Destillats und damit verbundene Probleme wird nicht eingegangen.

Auch DE102004038784A1 beschreibt das destillative Entfernen von nicht umgesetztem Diisocyanat aus einer Polyisocyanat-Mischung. Die Destillation erfolgt unter Einsatz mindestens eines Kurzwegverdampfers, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Verdampfern. Als

Prozessbedingungen wird ein Bereich von 5 mbar bis 10^4 mbar genannt und eine Verdampfer­temperatur von 30 bis 230 °C. Auch auf die Innenkondensator­temperatur wird in dieser Schrift eingegangen und liegt im Bereich zwischen 5 und 150 °C. In einem Ausführungs­beispiel wird monomeres Methylendiisocyanat bei 0,05 mbar und einer Verdampfer­temperatur von 177 °C
5 destillativ abgetrennt und das verdampfte monomere Methylendiisocyanat bei 50 °C kondensiert.

EP1426393A2 beschreibt die Herstellung monomerenarmer uretdiongruppenhaltiger Polyisocyanate. In den Ausführungs­beispielen wird das destillative Entfernen von Hexamethylendiisocyanat aus der Polyisocyanat­mischung beschrieben. Es erfolgt mittels eines Kurzweg­verdampfers mit Vorverdampfer bei einem Druck von 0,1 bis 0,5 mbar und einer
10 Heizmedium­Temperatur von 140 bis 150 °C. Nicht umgesetztes Monomer und der Katalysator werden auf diese Weise abgetrennt und das Destillat erneut zur Reaktion eingesetzt. Auf die hierzu erforderliche Kondensation des Destillats wird nicht eingegangen.

EP1241197A1 beschreibt die Herstellung monomerenarmer, Isocyanat­Prepolymere. Die Destillation der Rohware erfolgt bevorzugt in einem Kurzweg­verdampfer bei einem Druck im
15 Bereich von 0,1 bis 100 Pa und einer Kondensator­temperatur von 25 bis 75 °C.

EP1451239B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von MDI­Basierten Prepolymeren. Monomeres Diisocyanat wird destillativ in einer Reihe aus Verdampfern entfernt, wobei die Verdampfer­temperatur in einem Bereich von 50 bis 210 °C liegt und die Kondensator­temperatur in einem Bereich von 15 bis 55 °C.

Zur Güte eines industriellen Herstell­verfahrens gehört neben der Ausbeute und Qualität des Produkts auch die Zuverlässigkeit des Verfahrens, die einen stabilen Betrieb ohne technische Produktions­ausfälle und damit einen möglichst wartungs­armen Betrieb der Produktionsanlagen ermöglicht. Bei der destillativen Abtrennung von monomere­rem Diisocyanat aus Polyisocyanaten im Vakuum ist es vorteilhaft, die thermische Belastung möglichst gering zu halten. Insbesondere für
20 die Herstellung besonders monomerenarmer Polyisocyanate ist ein niedriger Druck im Destillationssystem erforderlich. Um diesen zu erreichen, muss die Kondensation des Destillats bei sehr niedrigen Temperaturen erfolgen, so dass das Vakuum nicht durch den Dampfdruck leichtsiedender Komponenten begrenzt wird. Die Destillation erfolgt, wie im oben zitierten Stand der Technik beschrieben, üblicherweise in einer Kombination aus Verdampfer­apparaten, die
25 jeweils mit Kondensatoren ausgestattet sind. In der industriellen Praxis zeigte sich jedoch, dass bei der angestrebten geringen Betrieb­temperatur der Kondensatoren regelmäßig Produktions­probleme auftraten, die in der Folge zu Wartungs­stillständen und damit Produktions­ausfällen führten. So kam es verursacht durch die niedrige Kondensator­Temperatur zur Bildung von festen Ablagerungen am Kondensator. In der Folge stieg der Druck­verlust zum Vakuumsystem und der erforderliche
30

Unterdruck konnte nicht dauerhaft gehalten werden, so dass ein Stillstand zur Reinigung der Kondensatoren erforderlich wurde, um das Produkt weiterhin in der gewünschten monomerenarmen Qualität herzustellen. Versuche, die Probleme durch Variation der Kondensatortemperatur zu beheben, blieben erfolglos. Höhere Kondensatortemperaturen führten von vornherein zu Qualitätseinbußen, weil der erforderliche Unterdruck für die Destillation nicht mehr erreicht werden konnte. Darüber hinaus traten auch vermehrt Schäden an den Vakuumpumpen der Destillation auf.

Aufgabe der Erfindung war es also ein Verfahren zur Herstellung von monomerenarmen Polyisocyanaten zur Verfügung zu stellen, nach dem sich diese Polyisocyanate zuverlässig und in ausgezeichneter Qualität herstellen lassen.

Diese Aufgabe konnte gelöst werden durch ein Verfahren zur Herstellung von monomerenarmen Polyisocyanaten umfassend die folgenden Schritte:

- (i) Modifizierung mindestens eines monomeren Diisocyanats unter Erhalt eines Gemisches enthaltend mindestens ein Polyisocyanat und nicht umgesetztes monomeres Diisocyanat,
- (ii) Trennung des in Schritt (i) erhaltenen Gemisches in mindestens einen gasförmigen, monomeres Diisocyanat enthaltenden Strom und einen flüssigen, an monomerem Diisocyanat abgereicherten Strom,
- (iii) teilweise Kondensation des gasförmigen Stroms aus (ii) in mindestens einem Kondensator, wobei ein flüssiges Kondensat und ein nicht kondensierter Brüdenstrom erhalten werden,
- (iv) Nachkondensation des in Schritt (iii) erhaltenen nicht kondensierten Brüdenstroms in mindestens einem Nachkondensator, wobei ein Nachkondensat und ein nicht kondensiertes Abgas erhalten werden und
- (v) Zuführen des nicht kondensierten Abgases aus Schritt (iv) zur Saugseite einer Vakuumpumpe,

dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Nachkondensator in Schritt (iv) bei einer Nachkondensatortemperatur betrieben wird, und der mindestens eine Kondensator in Schritt (iii) bei einer Kondensatortemperatur betrieben wird, wobei die Nachkondensatortemperatur um ≥ 1 bis ≤ 168 K niedriger liegt als die Kondensatortemperatur.

Ausdrücke wie „ein erster Verdampfer und ein zweiter Verdampfer“ oder „erster Teil(strom) und ein zweiter Teil(strom)“ oder „ein erster Kondensator und ein zweiter Kondensator“ sind, sofern nicht ausdrücklich anders gesagt, stets als offene Formulierungen aufzufassen, die das

Vorhandensein weiterer (dritter, vierter, ...) Verdampfer, Teil(ström)e oder Kondensatoren nicht ausschließen.

Bevorzugt bedeuten erfindungsgemäß die Ausdrücke „umfassend“ oder „enthaltend“, „im Wesentlichen bestehend aus“ und besonders bevorzugt „bestehend aus“.

5 Vorliegend steht „Polyisocyanat“ für ein Isocyanat, welches durch Modifizierung aus einem Diisocyanat hergestellt wurde, wobei wenigstens zwei Diisocyanatmoleküle in das Polyisocyanat eingebaut wurden. Solche Polyisocyanate werden häufig auch als Lack-Polyisocyanate bezeichnet. „Polyisocyanat“ steht also ausdrücklich nicht für ein Isocyanat, wie es direkt aus der Phosgenierungsreaktion eines Di- oder Polyamins erhalten wird.

10 Unter „Kondensatortemperatur“, „Nachkondensatortemperatur“ bzw. „Kühlfalltemperatur“ ist vorliegend jeweils die Vorlauftemperatur des zugehörigen Kühlmediums zu verstehen, sofern in der Beschreibung nichts anderes angegeben ist.

„Mindestens ein Diisocyanat“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr Diisocyanate. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Verbindungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen, sondern auf die Art des Bestandteils. „Mindestens ein Diisocyanat“ bedeutet daher
15 beispielsweise, dass nur eine Art von Diisocyanat oder mehrere verschiedene Arten von Diisocyanaten, ohne Angaben über die Menge der einzelnen Verbindungen zu machen, enthalten sein können.

20 Schritt (i)

Die Modifizierung des Diisocyanats in Schritt (i) erfolgt nach an sich bekannten Verfahren und wird auch als Modifikation oder Oligomerisierung bezeichnet. Das Isocyanat reagiert dabei unter geeigneten Reaktionsbedingungen entweder mit sich selbst oder aber mit weiteren Verbindungen wie beispielsweise Polyolen, Polythiolen oder Polyaminen. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in
25 Anwesenheit eines Katalysators und wird beim Erreichen eines bestimmten Umsetzungsgrades durch Desaktivierung dieses Katalysators gestoppt. Die Desaktivierung kann auf verschiedene Arten erfolgen. Bevorzugt erfolgt sie durch Zugabe einer Verbindung, die den Katalysator desaktiviert. Manche Katalysatoren lassen sich auch thermisch Desaktivieren oder aus dem Reaktionsgemisch entfernen, um die Reaktion zu stoppen.

30 Als monomere Diisocyanate für die Modifizierung eignen sich zunächst alle industriell verfügbaren aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanate.

Geeignete aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Diisocyanate sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-

Diisocyanatopentan (PDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanato-methylcyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), 1,3- und 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), 1,5-Diisocyanatonaphthalin, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

Besonders bevorzugt sind die monomeren Diisocyanate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,5-Diisocyanatopentan (PDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), Toluylendiisocyanat (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI) oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

Ganz besonders bevorzugt sind die monomeren Diisocyanate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,5-Diisocyanatopentan (PDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) oder Gemische dieser Isocyanate untereinander oder mit TDI.

Am meisten bevorzugt sind die monomeren Diisocyanate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PDI und HDI.

Bei den Polyisocyanaten, die durch die Modifizierung dieser Isocyanate entstehen, handelt es sich beispielsweise um Biuretpolyisocyanate, Isocyanuratpolyisocyanate, Uretidionpolyisocyanate, Urethanpolyisocyanate, Allophanatpolyisocyanate, Oxadiazintronpolyisocyanate, Iminooxadiazindionpolyisocyanate, Carbodiimidpolyisocyanate und/oder Harnstoffpolyisocyanate. Dabei sind auch Mischformen möglich, also solche, die beispielsweise Allophanatgruppen und Isocyanuratgruppen oder Allophanatgruppen und Urethangruppen enthalten. Diese können der einen oder der anderen Gruppe zugeordnet werden. Bevorzugt werden sie derjenigen Gruppe zugeordnet, die häufiger im Polyisocyanat vertreten ist.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Modifizierung in Schritt (i) eine intermolekulare Reaktion zwischen Isocyanat-Gruppen, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere in Gegenwart eines basischen Katalysators, unter

Bildung von Uretidionpolyisocyanaten, Isocyanuratpolyisocyanaten oder Iminooxadiazindionpolyisocyanaten und/oder eine Reaktion von Isocyanaten mit bereits gebildeten Urethangruppen unter Bildung von Allophanatpolyisocyanaten.

5 Besonders bevorzugt handelt es sich um die Trimerisierung zu Isocyanuratpolyisocyanaten beziehungsweise Iminooxadiazindionpolyisocyanaten oder die Dimerisierung zu Uretidionpolyisocyanaten. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um die Trimerisierung zu Isocyanuratpolyisocyanaten beziehungsweise Iminooxadiazindionpolyisocyanaten.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuratpolyisocyanaten, Biuretpolyisocyanaten, Iminooxadiazindionpolyisocyanaten, Urethanpolyisocyanaten und Allophanatpolyisocyanaten, besonders bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuratpolyisocyanaten, Biuretpolyisocyanaten und Iminooxadiazindionpolyisocyanaten. Gerade diese Isocyanate neigen zu den eingangs beschriebenen Problemen bei der destillativen Entfernung der nicht umgesetzten monomeren Diisocyanate, weshalb sie besonders für das vorliegende Verfahren geeignet sind.

15 Schritt (ii)

Die Trennung des in Schritt (i) erhaltenen Gemisches in einen gasförmigen, monomeres Diisocyanat enthaltenden Strom und einen flüssigen, an monomerem Diisocyanat abgereicherten Strom erfolgt vorzugsweise in mindestens einem Verdampfer, der in der Regel bei einem Druck im Bereich von 0,005 mbar bis 400 mbar, bevorzugt 0,005 bis 100 mbar, besonders bevorzugt 0,005 bis 10 mbar und ganz besonders bevorzugt 0,005 bis 2 mbar und einer Temperatur im Bereich von 90 bis 205 °C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 185 °C betrieben wird, wobei der flüssige, an monomerem Diisocyanat abgereicherte Strom als Sumpfprodukt erhalten wird.

25 Vorliegend bezieht sich der Begriff „abgereichert“ auf den entsprechenden Gehalt der Komponente im Ausgangsfluid, aus dem das Fluid gebildet wurde. Das Fluid ist abgereichert, wenn es einen niedrigeren Gehalt, bevorzugt höchstens den 0,9-fachen Gehalt der entsprechenden Komponente enthält. Die Gehalte sind dabei jeweils als Massengehalte bezogen auf die Gesamtmasse des jeweiligen Fluids.

30 Vorliegend enthält der abgereicherte Strom besonders bevorzugt höchstens den 0,5-fachen Gehalt, ganz besonders bevorzugt höchstens den 0,1-fachen und am meisten bevorzugt höchstens den 0,02-fachen Gehalt des monomeren Diisocyanats, bezogen auf den Gehalt in dem in Schritt (i) erhaltenen Gemisch. In einer bevorzugten Ausführungsform mit mehrstufiger Verdampfung enthält in der letzten Stufe erhaltene abgereicherte Strom bevorzugt höchstens den 0,1-fachen, besonders bevorzugt höchstens den 0,01-fachen und ganz besonders bevorzugt höchstens den 0,002-fachen Gehalt des monomeren Diisocyanats bezogen auf den Gehalt im Zulaufstrom der ersten Stufe. Eine Abreicherung auf weniger als den 0,0005-fachen Gehalt, vorzugsweise weniger als den 0,001-

fachen Gehalt des monomeren Diisocyanats ist in der Regel nicht erforderlich und deshalb aus wirtschaftlichen Gründen auch nicht sinnvoll.

Als Verdampfer eignen sich vorzugsweise Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer oder Kurzwegverdampfer. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Trennung mehrstufig, vorzugsweise in 2 bis 5 Stufen, besonders bevorzugt in 2 bis 4 Stufen, ganz besonders bevorzugt in 3 bis 4 Stufen und am meisten bevorzugt in 3 Stufen ausgeführt. Unter der mehrstufigen Ausführung ist zu verstehen, dass mehrere Verdampfer mit jeweils wenigstens einem Zulauf und wenigstens einem Sumpfablauf in Reihe eingesetzt werden, wobei jeweils der Sumpfablauf eines Verdampfers als Zulauf des nächsten Verdampfers dient. Es ist auch denkbar, eine oder mehrere dieser Verdampfungsstufen in mehreren parallel betriebenen Verdampfern durchzuführen, was jedoch mit einem erhöhten apparativen Aufwand einhergeht.

In der bevorzugten Ausführungsform mit einer mehrstufig ausgeführten Trennung des in Schritt (i) erhaltenen Gemisches in Schritt (ii) ist es vorteilhaft, den Druck von Stufe zu Stufe zu senken, wobei zumindest die letzte Stufe bevorzugt bei einem Druck zwischen 0,005 und 10 mbar, besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 2 mbar betrieben wird. Um eine besonders schonende Trennung durchzuführen liegt der Druck auch in der ersten Stufe im Bereich von 2 bis 100 mbar.

Beim flüssigen, an monomerem Diisocyanat abgereicherten Strom, der in Schritt (ii) erhalten wird, handelt es sich um das gewünschte monomerenarme Polyisocyanat, welches weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% des monomeren Diisocyanats bezogen auf die Gesamtmasse des Stroms enthält. In der bevorzugten Ausführungsform mit einer mehrstufig ausgeführten Verdampfung in Schritt (ii) fällt das Produkt als Sumpfstrom der letzten Verdampfungsstufe an.

Bevorzugt wird in der letzten Verdampfungsstufe ein Kurzwegverdampfer eingesetzt. Kurzwegverdampfer zeichnen sich durch einen innenliegenden Kondensator aus. Die teilweise Kondensation des gasförmigen, Diisocyanat enthaltenden Stroms (Schritt (iii)) findet also in dieser bevorzugten Ausführungsform bereits im Kurzwegverdampfer statt. Dadurch reduziert sich der Gasvolumenstrom in die nachgeschalteten Apparate und der Druckverlust wird minimiert, was ein besonders niedriges Vakuum und somit eine besonders schonende Trennung ermöglicht.

30 Schritt (iii)

Die teilweise Kondensation des gasförmigen, Diisocyanat enthaltenden Stroms erfolgt in mindestens einem Kondensator vorzugsweise bei einer Kondensatortemperatur im Bereich von 16 bis 135 °C. Die am besten geeignete Kondensatortemperatur kann vom Fachmann in Abhängigkeit der vorliegenden Randbedingungen wie beispielsweise des abzutrennenden monomeren Diisocyanats, der gewählten Druckstufe und des Kondensators sowie dessen

Wärmeübertragungsfläche ermittelt werden. Besonderes bevorzugt erfolgt die Kondensation bei einer Kondensatortemperatur im Bereich von 16 bis 40 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 35 °C. Als Apparate für die Kondensation eignen sich Wärmetauscher, vorzugsweise Rohrbündelwärmetauscher, wobei es besonders bevorzugt ist, die Kondensation im Mantelraum durchzuführen, während die Rohre mit einem Wärmeträgermedium durchströmt werden, welches die freigesetzte Kondensationswärme abtransportiert. Bei Verwendung eines Kurzwegverdampfers erfolgt die teilweise Kondensation bereits am innenliegenden Kondensator des Kurzwegverdampfers selbst.

Als Wärmeträgermedium für den Betrieb des mindestens einen Kondensators in der teilweisen Kondensation des gasförmigen Gemisches in Schritt (iii) eignen sich beispielsweise Wasser, Alkohol-Wasser-Gemische, Salz-Wasser-Lösungen, Thermalöle oder organische Lösungsmittel wie zum Beispiel Chlorbenzol. Bevorzugt werden Wasser, Wasser-Alkohol-Gemische oder Salz-Wasser-Lösungen verwendet, besonders bevorzugt wird Wasser als Wärmeträgermedium eingesetzt.

In einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die teilweise Kondensation des gasförmigen, Diisocyanat enthaltenden Stroms in Schritt (iii) in einem Luftkühler. Dabei wird durch einen Ventilator Umgebungsluft an der Außenseite eines gegebenenfalls mit Kühlrippen versehenen Rohrbündels entlang geleitet, um dieses zu kühlen. Die Kondensation erfolgt innerhalb der Rohre, an deren Ende das flüssige Kondensat sowie der nicht kondensierte Brüdenstrom zunächst gemeinsam austreten und dann getrennt werden. In diesem Spezialfall ist unter der Kondensatortemperatur die Austrittstemperatur des nicht kondensierten Brüdenstroms zu verstehen.

Schritt (iv)

Die Nachkondensation des nicht kondensierten Brüdenstroms aus Schritt (iii) erfolgt in mindestens einem Nachkondensator vorzugsweise bei einer Nachkondensatortemperatur im Bereich von -33 bis 130 °C. Die am besten geeignete Nachkondensatortemperatur kann vom Fachmann in Abhängigkeit der vorliegenden Randbedingungen wie beispielsweise des abzutrennenden monomeren Diisocyanats, der gewählten Druckstufe und des Nachkondensators sowie dessen Wärmeübertragungsfläche ermittelt werden. Besonderes bevorzugt erfolgt die Nachkondensation bei einer Nachkondensatortemperatur im Bereich von -20 bis 25 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von -10 bis 17 °C. Dabei ist die Nachkondensatortemperatur so gewählt, dass sie um 1 bis 168 K, bevorzugt um 5 bis 50 K und besonders bevorzugt um 10 bis 30 K unterhalb der Kondensatortemperatur des Kondensators in Schritt (iii) liegt.

Bei Bedarf, beispielsweise aufgrund von Veränderungen der Mengenströme oder der Zusammensetzung des Brüdenstroms, ist es möglich, die Kondensatortemperatur und/oder die Nachkondensatortemperatur während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter

Einhaltung der zuvor genannten Differenz zwischen Kondensator- und Nachkondensatortemperatur zu variieren.

Als Apparate für die Nachkondensation eignen sich Wärmetauscher, vorzugsweise Rohrbündelwärmetauscher, wobei es besonders bevorzugt ist, die Nachkondensation im Mantelraum durchzuführen, während die Rohre mit einem Wärmeträgermedium durchströmt werden, welches die freigesetzte Nachkondensationswärme abtransportiert.

In einigen Fällen kann es bei tiefen Temperaturen zum Erstarren von Anteilen des Nachkondensats an den kalten Oberflächen des Nachkondensators kommen. Um ein Verstopfen durch die erstarrten Ablagerungen zu verhindern, kann von Zeit zu Zeit ein Abschmelzvorgang bei erhöhter Nachkondensatortemperatur erfolgen.

Als Wärmeträgermedium für den Betrieb des mindestens einen Nachkondensators in der Nachkondensation des nicht kondensierten Brüdenstroms aus Schritt (iii) in Schritt (iv) eignen sich beispielsweise Wasser, Alkohol-Wasser-Gemische, Salz-Wasser-Lösungen, Thermalöle oder organische Lösungsmittel wie zum Beispiel Chlorbenzol. Bevorzugt werden Wasser, Wasser-Alkohol-Gemische oder Salz-Wasser-Lösungen verwendet, besonders bevorzugt werden Salz-Wasser-Lösungen oder Wasser-Alkohol-Gemische verwendet. Das Wärmeträgermedium ist so zu wählen, dass dessen Erstarrungspunkt unterhalb der gewünschten Nachkondensatortemperatur des Nachkondensators liegt.

Schritt (v)

Das in Schritt (iv) erhaltene, nicht kondensierte Abgas aus dem Nachkondensator wird der Saugseite einer Vakuumpumpe zugeführt. Hierzu ist der Gasraum des Nachkondensators mit der Saugseite der Vakuumpumpe fluidisch verbunden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zwischen den Schritten (iv) und (v) ein weiterer Schritt (iv-a) durchgeführt, in dem der nicht kondensierte Abgasstrom aus dem Nachkondensator in einem weiteren Wärmetauscher, einer Kühlfalle mit einer Kühlfalltemperatur, die mindestens 1 K, bevorzugt mindestens 5 K und besonders bevorzugt mindestens 10 K unterhalb der Nachkondensatortemperatur liegt, weiter abgekühlt wird. Diese Kühlfalle ist fluidisch einerseits mit dem Abgasauslass von mindestens einem Nachkondensator und andererseits mit der Saugseite mindestens einer Vakuumpumpe verbunden. Die Kühlfalle kann beispielsweise mit einem Kühlmedium bei einer Temperatur im Bereich von -10 bis -200 °C betrieben werden. Bevorzugt liegt die Temperatur des Kühlmediums im Bereich von -15 bis -60 °C und besonders bevorzugt im Bereich von -16 bis -30 °C. In jedem Falle liegt die Temperatur des Kühlmediums mindestens 1 K, bevorzugt mindestens 5 K und besonders bevorzugt mindestens 10 K unterhalb der Nachkondensatortemperatur. Alternativ kann die Kühlung beispielsweise auch über mindestens ein Peltier-Element erfolgen, sofern die Betriebstemperatur der Kühlfalle, also in

diesem Spezialfall die Temperatur zumindest eines Teils der Wärmeübertragungsfläche in den zuvor genannten Bereichen für die Temperatur des Kühlmediums liegt. Im Falle einer mehrstufigen Ausführung der Destillationsvorrichtung ist die Kühlfalle vorzugsweise so angeordnet, dass sie zumindest von einem Teil des Abgases aus der ersten Destillationsstufe durchströmt wird und diesen abkühlt, bevor es die Saugseite der zugehörigen Vakuumpumpe erreicht. Besonders bevorzugt durchläuft der gesamte Abgasstrom die Kühlfalle vor Eintritt in die am weitesten stromabwärts gelegene Vakuumpumpe.

Die Vakuumpumpe kann ihrerseits Teil eines mehrstufigen Vakuum-Systems sein. Eine solche Anordnung ist in den Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Die im vorherigen beschriebenen Schritte (i), (ii), (iii), (iv), (iv-a) und (v) können bei Bedarf ergänzt werden durch weitere Prozessschritte.

Beispielhaft sei hier erwähnt, dass an verschiedenen Stellen des erfindungsgemäßen Verfahrens, z.B. am Brüden-Austritt des Verdampfers, Tropfenabscheider installiert sein können. Ein weiteres Beispiel ist die Verwendung von Filtern, z.B. vor dem Eintritt in eine Vakuumpumpe oder am Sumpfaustrag des letzten Verdampfers, also im Produktstrom.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das flüssige Kondensat aus Schritt (iii) zumindest teilweise, gegebenenfalls nach weiteren Reinigungsschritten, in Schritt (i) des Verfahrens, also die Modifizierung eines monomeren Diisocyanats zurückgeführt. Auf diese Weise wird Abfall vermieden, und das Verfahren kann besonders wirtschaftlich betrieben werden. Optional kann zusätzlich zum flüssigen Kondensat aus Schritt (iii) oder statt des flüssigen Kondensats aus Schritt (iii) auch das Nachkondensat zumindest teilweise, gegebenenfalls nach weiteren Reinigungsschritten, in Schritt (i) zurückgeführt werden. Sofern das flüssige Kondensat und das Nachkondensat zurückgeführt werden, gibt es verschiedene Ausführungsformen. So ist es beispielsweise möglich, das flüssige Kondensat aus der Kondensation (Schritt (iii)) und das Nachkondensat aus Schritt (iv) getrennt oder, nach deren Zusammenführung zu einem vereinigten Kondensat, gemeinsam in Schritt (i) zurückzuführen. Sofern ein weiterer Reinigungsschritt des flüssigen Kondensats und/oder des Nachkondensats erfolgt, wie beispielsweise eine Filtration oder Destillation, kann dieser entweder nur am Kondensat, nur am Nachkondensat, am Kondensat und Nachkondensat jeweils separat oder am vereinigten Kondensat erfolgen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monomerenarmen Polyisocyanaten umfassend die folgenden Schritte:

- (i) Modifizierung mindestens eines monomeren Diisocyanats unter Erhalt eines Gemisches enthaltend mindestens ein Polyisocyanat und nicht umgesetztes monomeres Diisocyanat,

- (ii) Trennung des in Schritt (i) erhaltenen Gemisches in mindestens einen gasförmigen, monomeres Diisocyanat enthaltenden Strom und einen flüssigen, an monomerem Diisocyanat abgereicherten Strom,
- 5 (iii) teilweise Kondensation des gasförmigen Stroms aus (ii) in mindestens einem Kondensator, wobei ein flüssiges Kondensat und ein nicht kondensierter Brüdenstrom erhalten werden,
- (iv) Nachkondensation des in Schritt (iii) erhaltenen nicht kondensierten Brüdenstroms in mindestens einem Nachkondensator, wobei ein Nachkondensat und ein nicht kondensiertes Abgas erhalten werden und
- 10 (v) Zuführen des nicht kondensierten Abgases aus Schritt (iv) zur Saugseite einer Vakuumpumpe,

dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Nachkondensator in Schritt (iv) bei einer Nachkondensatortemperatur betrieben wird, und der mindestens eine Kondensator in Schritt (iii) bei einer Kondensatortemperatur betrieben wird, wobei die Nachkondensatortemperatur um ≥ 1 bis ≤ 168 K niedriger liegt als die Kondensatortemperatur und dass das flüssige Kondensat aus Schritt (iii) zumindest teilweise, gegebenenfalls nach weiteren Reinigungsschritten, in Schritt (i) des Verfahrens, also die Modifizierung des mindestens einen monomeren Diisocyanats, zurückgeführt wird.

15

Alternativ ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von monomerenarmen Polyisocyanaten umfassend die folgenden Schritte:

20

- (i) Modifizierung mindestens eines monomeren Diisocyanats unter Erhalt eines Gemisches enthaltend mindestens ein Polyisocyanat und nicht umgesetztes monomeres Diisocyanat,
- (ii) Trennung des in Schritt (i) erhaltenen Gemisches in mindestens einen gasförmigen, monomeres Diisocyanat enthaltenden Strom und einen flüssigen, an monomerem Diisocyanat abgereicherten Strom,
- 25 (iii) teilweise Kondensation des gasförmigen Stroms aus (ii) in mindestens einem Kondensator, der bei einer Kondensatortemperatur von 16 bis 135 °C, bevorzugt 16 bis 40 °C und besonders bevorzugt 18 bis 35 °C betrieben wird, wobei ein flüssiges Kondensat und ein nicht kondensierter Brüdenstrom erhalten werden,
- 30 (iv) Nachkondensation des in Schritt (iii) erhaltenen nicht kondensierten Brüdenstroms in mindestens einem Nachkondensator, der bei einer Nachkondensatortemperatur von -33 bis 130 °C, bevorzugt -20 bis 25 °C und besonders bevorzugt -10 bis 17 °C betrieben wird, wobei ein Nachkondensat und ein nicht kondensiertes Abgas erhalten werden und

- (v) Zuführen des nicht kondensierten Abgases aus Schritt (iv) zur Saugseite einer Vakuumpumpe,

dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkondensatortemperatur des mindestens einen Nachkondensators in Schritt (iv) um ≥ 1 bis ≤ 168 K, bevorzugt 5 bis 50 K und besonders bevorzugt 10 bis 30 K niedriger liegt als die Kondensatortemperatur des mindestens einen Kondensators in Schritt (iii).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monomerenarmen Polyisocyanaten umfassend die folgenden Schritte:

- (i) Modifizierung mindestens eines monomeren Diisocyanats unter Erhalt eines Gemisches enthaltend mindestens ein Polyisocyanat und nicht umgesetztes monomeres Diisocyanat,
- (ii) Trennung des in Schritt (i) erhaltenen Gemisches in mindestens einen gasförmigen, monomeres Diisocyanat enthaltenden Strom und einen flüssigen, an monomerem Diisocyanat abgereicherten Strom,
- (iii) teilweise Kondensation des gasförmigen Stroms aus (ii) in mindestens einem Kondensator, der bei einer Kondensatortemperatur von 16 bis 135 °C, bevorzugt 15 bis 40 °C und besonders bevorzugt 18 bis 35 °C betrieben wird, wobei ein flüssiges Kondensat und ein nicht kondensierter Brüdenstrom erhalten werden,
- (iv) Nachkondensation des in Schritt (iii) erhaltenen nicht kondensierten Brüdenstroms in mindestens einem Nachkondensator, der bei einer Nachkondensatortemperatur von -33 bis 130 °C, bevorzugt -20 bis 25 °C und besonders bevorzugt -10 bis 17 °C betrieben wird, wobei ein Nachkondensat und ein nicht kondensiertes Abgas erhalten werden und
- (v) Zuführen des nicht kondensierten Abgases aus Schritt (iv) zur Saugseite einer Vakuumpumpe,

dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkondensatortemperatur des mindestens einen Nachkondensators in Schritt (iv) um ≥ 1 bis ≤ 168 K, bevorzugt 5 bis 50 K und besonders bevorzugt 10 bis 30 K niedriger liegt als die Kondensatortemperatur des mindestens einen Kondensators in Schritt (iii) und dass, das flüssige Kondensat aus Schritt (iii) zumindest teilweise und, gegebenenfalls nach weiteren Reinigungsschritten, in Schritt (i) des Verfahrens, also die Modifizierung des mindestens einen monomeren Diisocyanats, zurückgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisocyanate als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polymeren wie geschäumten Kunststoffen, Polyurethan-Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen oder Zuschlagstoffen.

Insbesondere die Verwendung zur Herstellung von Ein- und Zweikomponenten-Polyurethanlacken sind die erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanate geeignet.

Bei der Verwendung als Vernetzerkomponente in 2K-Beschichtungen werden die erfindungsgemäßen Polyisocyanate in der Regel mit OH-und/oder NH Komponenten kombiniert, wie sie aus 2K-Polyurethansystemen an sich bekannt sind, so z. B. hydroxyfunktionellen Polyestern, Polyacrylaten, Polycarbonaten, Polyethern, Polyurethanen sowie polyfunktionellen
5 Aminen. Sie können aber auch einkomponentig zur Herstellung (anteilig) feuchtigkeitshärtender Kunststoffe und Beschichtungen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verbundkörper umfassend wenigstens ein erfindungsgemäßes Polymer in direktem Kontakt mit wenigstens einem Substrat bestehend aus Metall, Kunststoff, Holz oder deren Mischungen.

Beispiele

Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nichts Anderslautendes vermerkt ist, auf das Gewicht.

Die Bestimmung der NCO-Gehalte erfolgte titrimetrisch nach DIN EN ISO 11909:2007-05.

5 Die Rest-Monomeren Gehalte wurden nach DIN EN ISO 10283:2007-11 gaschromatographisch mit internem Standard gemessen.

Rohprodukt A:

Isocyanurat-Polyisocyanat hergestellt in an sich bekannter Weise durch katalytische Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat. Der Restmonomergehalt nach Abstoppen der Reaktion betrug ca. 77% Hexamethylendiisocyanat bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch.

10 Rohprodukt B:

Isocyanurat-Polyisocyanat hergestellt in an sich bekannter Weise durch katalytische Trimerisierung von Pentamethylendiisocyanat. Der Restmonomergehalt nach Abstoppen der Reaktion betrug ca. 50% Pentamethylendiisocyanat bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch.

Rohprodukt C:

15 Iminooxadiazindion-Polyisocyanat hergestellt in an sich bekannter Weise durch katalytische Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat. Der Restmonomergehalt nach Abstoppen der Reaktion betrug ca. 45% Hexamethylendiisocyanat bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch.

Rohprodukt D:

20 Isocyanat-terminiertes Prepolymer hergestellt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung eines Polyether-Polyols mit überschüssigem Toluylendiisocyanat. Der Restmonomergehalt nach der Reaktion betrug ca. 38% Toluylendiisocyanat bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch.

Rohprodukt E:

25 Allophanatgruppen und Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat hergestellt in an sich bekannter Weise durch katalytische Umsetzung von Hexamethylendiisocyanat mit einem einwertigen Alkohol in Gegenwart eines Trimerisierungskatalysators. Der Restmonomergehalt nach Abstoppen der Reaktion betrug ca. 40% Hexamethylendiisocyanat bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch.

Vergleichsbeispiele 1a-e (nicht erfindungsgemäß):

Die Rohprodukte A-E wurden jeweils in einer dreistufigen Vakuum-Destillationsvorrichtung kontinuierlich destilliert, um verbliebenes Monomer aus dem Polyisocyanat abzutrennen. Auch das Vakuumsystem war mehrstufig ausgeführt, so dass für jede Destillationsstufe eine Vakuumpumpe
5 vorhanden war, wobei der druckseitige Abgasstrom aus der Vakuumpumpe der dritten Destillationsstufe zusammen mit dem nicht kondensierten Abgas der zweiten Destillationsstufe zur Saugseite der Vakuumpumpe der zweiten Destillationsstufe geleitet wurden. Analog wurde der druckseitige Abgasstrom der Vakuumpumpe der zweiten Destillationsstufe zusammen mit dem nicht kondensierten Abgas der ersten Destillationsstufe zur Saugseite der Vakuumpumpe der ersten
10 Destillationsstufe geleitet. Der druckseitige Abgasstrom der Vakuumpumpe der ersten Destillationsstufe wurde über das Abgassystem der Anlage entsorgt.

Als erste Destillationsstufe wurde ein Fallfilmverdampfer verwendet, der mit Dampf beheizt wurde. Der Druck in dieser ersten Verdampfungsstufe lag bei 25 mbar. Die Brüden aus dem Fallfilmverdampfer wurden in einem Kondensator kondensiert, der mit Kühlwasser betrieben
15 wurde. Die Temperatur des Kühlwassers im Vorlauf betrug 27 °C. Nicht kondensierte Anteile wurden über das Vakuumsystem aus der Destillationsvorrichtung entfernt.

Der nicht verdampfte Sumpfstrom wurde als Zulauf in einen zweiten Fallfilmverdampfer geleitet, wo weiteres Monomer aus dem nun vorgereinigten Polyisocyanat verdampft wurde. Auch diese zweite Destillationsstufe war als Fallfilmverdampfer ausgeführt, der bei einem Druck von 7 mbar
20 betrieben und ebenfalls mittels Dampf beheizt wurde. Die Brüden wurden wiederum in einem Kondensator kondensiert, der mit Kühlwasser betrieben wurde. Die Temperatur des Kühlwassers im Vorlauf betrug ebenfalls 27 °C. Nicht kondensierte Anteile wurden über das Vakuumsystem aus der Destillationsvorrichtung entfernt.

Der nicht verdampfte Sumpfstrom aus dieser zweiten Destillationsstufe wurde wiederum als Zulauf
25 in die letzte Destillationsstufe geleitet. Diese letzte Destillationsstufe war als Kurzwegverdampfer mit innenliegendem Kondensator ausgeführt, wobei die Heizflächen mit Dampf beheizt wurden und der innenliegende Kondensator mit Kühlwasser betrieben wurde, welches wiederum eine Vorlauftemperatur von 27 °C aufwies. Der Druck im Kurzwegverdampfer betrug 1,4 mbar. Nicht kondensierte Anteile der Brüden wurden über das Vakuumsystem aus der Destillationsvorrichtung
30 entfernt. Das Sumpfprodukt wurde abgekühlt und mittels Gaschromatographie analysiert.

Kurzfristig konnten Restmonomeren-Gehalte von <0,1 % erreicht werden, doch erreichten die Vakuumpumpen nur sehr geringe Standzeiten von 7-18 Tagen, so dass der Betrieb immer wieder unterbrochen werden musste, um diese instanzzusetzen oder auszutauschen. Darüber hinaus kam es beim Ausfall der Vakuumpumpen in einigen Fällen auch zum Durchschlag von Sumpfprodukt mit

höheren Restmonomergehalten, so dass letztlich die gewünschten Restmonomer-Gehalte <0,1% nicht zuverlässig eingehalten wurden.

Vergleichsbeispiele 2a-e (nicht erfindungsgemäß):

Die Rohprodukte A-E wurden ebenso destilliert wie in den Vergleichsbeispielen 1a-e, mit dem Unterschied, dass als Betriebsmedium für die Kondensatoren nun Kühlsole mit einer Vorlauf-
5 Temperatur von 4 °C verwendet wurde. Der Druck in den Destillationsstufen betrug anfänglich 25 mbar (1. Stufe), 7 mbar (2. Stufe) und 1,4 mbar (3. Stufe).

In diesen Fällen konnten kurzfristig Restmonomeren-Gehalte <0,1% erreicht werden. Es zeigte sich jedoch in allen Fällen nach wenigen Tagen ein Druckanstieg in den Destillationsapparaten und
10 der gewünschte Restmonomeregehalt <0,1% wurde im Sumpfablauf der 3. Destillationsstufe nicht mehr erreicht. Die Destillation wurde unterbrochen und bei der anschließenden Inspektion der Apparate wurde ein deutlicher Feststoffaufbau auf den Kühlflächen der Kondensatoren festgestellt, der sich mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 2d (Destillation von Rohprodukt D: Prepolymer auf Basis von Toluylendiisocyanat), bei dem der Druckanstieg am schnellsten erfolgte, durch einfaches
15 Abschmelzen nicht entfernen ließ.

Beispiele 1a-e:

Die in den Vergleichsbeispielen 1a-e und Vergleichsbeispielen 2a-e verwendete Destillationsvorrichtung wurde umgebaut, so dass die Brüden jeder Destillationsstufe nun jeweils
20 einen zweiten Kondensator, den Nachkondensator, durchliefen. Die erste Kondensationsstufe wurde jeweils mit Kühlwasser bei einer Vorlauf-temperatur von 27 °C betrieben und Nachkondensationsstufe jeweils mit Kühlsole bei einer Vorlauf-temperatur von 4 °C. Im Fall des Kurzwegverdampfers wurde also der innenliegende Kondensator mit Kühlwasser und der neu hinzugekommene, externe Nachkondensator mit Kühlsole betrieben.

Die auf diese Weise modifizierte und betriebene Destillationsvorrichtung ermöglichte es, dauerhaft
25 destillierte Sumpfprodukte mit einem Restmonomeregehalt <0,1% herzustellen. Bei Inspektionen der Apparate nach mehrwöchigem Betrieb wurden keine störenden festen Ablagerungen an den Kühlflächen der Kondensatoren festgestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von monomerenarmen Polyisocyanaten umfassend die folgenden Schritte:

- 5 (i) Modifizierung mindestens eines monomeren Diisocyanats unter Erhalt eines Gemisches enthaltend mindestens ein Polyisocyanat und nicht umgesetztes monomeres Diisocyanat,
- (ii) Trennung des in Schritt (i) erhaltenen Gemisches in mindestens einen gasförmigen, monomeres Diisocyanat enthaltenden Strom und einen flüssigen, an monomerem Diisocyanat abgereicherten Strom,
- 10 (iii) teilweise Kondensation des gasförmigen Stroms aus (ii) in mindestens einem Kondensator, wobei ein flüssiges Kondensat und ein nicht kondensierter Brüdenstrom erhalten werden,
- (iv) Nachkondensation des in Schritt (iii) erhaltenen nicht kondensierten Brüdenstroms in mindestens einem Nachkondensator, wobei ein Nachkondensat und ein nicht
- 15 kondensiertes Abgas erhalten werden und
- (v) Zuführen des nicht kondensierten Abgases aus Schritt (iv) zur Saugseite einer Vakuumpumpe,

dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Nachkondensator in Schritt (iv) bei einer Nachkondensatortemperatur betrieben wird, und der mindestens eine Kondensator in Schritt

20 (iii) bei einer Kondensatortemperatur betrieben wird, wobei die Nachkondensatortemperatur um ≥ 1 bis ≤ 168 K niedriger liegt als die Kondensatortemperatur.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das monomere Diisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,5-Diisocyanatopentan (PDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan

25 (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), Toluylendiisocyanat (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI) oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung in

30 Schritt (i) eine intermolekulare Reaktion zwischen Isocyanat-Gruppen, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere in Gegenwart eines basischen Katalysators, unter Bildung von Uretidionpolyisocyanaten, Isocyanuratpolyisocyanaten oder Iminooxadiazindionpolyisocyanaten und/oder eine Reaktion von Isocyanaten mit bereits gebildeten Urethangruppen unter Bildung von Allophanatpolyisocyanaten.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt (ii) erhaltene flüssige, an monomerem Diisocyanat abgereicherte Strom höchstens den 0,5-fachen Gehalt, bevorzugt höchstens den 0,1-fachen Gehalt und besonders bevorzugt höchstens den 0,02-fachen Gehalt des monomeren Diisocyanats, bezogen auf den Gehalt in dem in Schritt (i) erhaltenen Gemisch, enthält.
5
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Kondensat aus Schritt (iii) zumindest teilweise, gegebenenfalls nach weiteren Reinigungsschritten, in Schritt (i) des Verfahrens, also die Modifizierung des mindestens einen monomeren Diisocyanats, zurückgeführt wird.
- 10 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung in Schritt (ii) durch mindestens einen Verdampfer erfolgt, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer oder Kurzwegverdampfer.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung in Schritt (ii) mehrstufig, vorzugsweise in 2 bis 5 Stufen, besonders bevorzugt in 2 bis 4 Stufen, ganz besonders bevorzugt in 3 bis 4 Stufen und am meisten bevorzugt in 3 Stufen ausgeführt wird.
15
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als letzter Verdampfer ein Kurzwegverdampfer eingesetzt wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die teilweise Kondensation in Schritt (iii) bei einer Kondensatortemperatur im Bereich von 16 bis 135 °C , bevorzugt im Bereich von 16 bis 40 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 35 °C erfolgt.
20
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkondensation in Schritt (iv) bei einer Nachkondensatortemperatur im Bereich von -33 bis 130 °C , bevorzugt im Bereich von -20 bis 25 °C und besonders bevorzugt im Bereich von -10 bis 17 °C erfolgt.
25
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Schritt (iv) und Schritt (v) ein Schritt (iv-a) durchgeführt wird, in dem der nicht kondensierte Abgasstrom aus dem Nachkondensator in einem weiteren Wärmetauscher, einer Kühlfalle mit einer Kühlfalltemperatur, die mindestens 1 K, bevorzugt mindestens 5 K und besonders bevorzugt mindestens 10 K unterhalb der Nachkondensatortemperatur liegt, weiter abgekühlt wird.
30

12. Monomerenarmes Polyisocyanat, erhältlich oder erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 5 13. Verwendung eines oder mehrerer monomerenarmer Polyisocyanate gemäß Anspruch 12 als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polymeren wie geschäumten Kunststoffen, Polyurethan-Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen oder Zuschlagstoffen.
14. Polymer, erhältlich oder erhalten durch Umsetzung eines oder mehrerer monomerenarmer Polyisocyanate gemäß Anspruch 12 mit wenigstens einer OH- und/oder NH-Gruppen aufweisenden Komponente.
- 10 15. Verbundkörper umfassend wenigstens ein Polymer gemäß Anspruch 14 in direktem Kontakt mit wenigstens einem Substrat bestehend aus Metall, Kunststoff, Holz oder deren Mischungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/068929

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|--|
| <i>B01D 3/00</i> (2006.01)i; <i>C07C 263/20</i> (2006.01)i; <i>C07C 275/60</i> (2006.01)i; <i>C07D 251/34</i> (2006.01)i; <i>C07D 273/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/73</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/76</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/78</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/10</i> (2006.01)i | | |
| 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) C07D; F17C; C07C; B01D; 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DE 102008012971 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 28 May 2009 (2009-05-28) | 12-15 |
| Y | paragraph [0026]; claims 1,5 | 1-15 |
| Y | Anonymous. "Individuelle Kurzwegverdampferanlagen für Laborbetrieb" 14 July 2016 (2016-07-14), Retrieved from the Internet: https://www.vta-process.de/produkte/laboranlagen/kurzwegverdampfer-anlagen.html [retrieved on 2020-01-08] XP055655858 the whole document | 1-15 |
| Y | WO 2015014732 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 05 February 2015 (2015-02-05) page 39, lines 16-22 | 1-15 |
| X | DE 102004038784 A1 (BASF AG [DE]) 23 February 2006 (2006-02-23) cited in the application paragraphs [0015], [0042]; claim 1 | 12-15 |
| <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 application or patent 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 04 September 2020 | | Date of mailing of the international search report 14 September 2020 |
| Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016 | | Authorized officer Lanz, Sandra Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/068929

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 1241197 A1 (ROHM & HAAS [US]) 18 September 2002 (2002-09-18) cited in the application claim 9; example 1 | 12-15 |
| X | WO 03046040 A1 (BASF AG [DE]; BARTZ THOMAS [DE] ET AL.) 05 June 2003 (2003-06-05) page 9, line 43 - page 10, line 2; claim 10; tables 1,2 & EP 1451239 B1 (BASF AG [DE]) 02 April 2008 (2008-04-02) cited in the application | 12-15 |
| X | WO 2008068198 A1 (BASF SE [DE]; BINDER HORST [DE]; JOKISCH CARL [DE]) 12 June 2008 (2008-06-12) cited in the application example 1 | 12-15 |
| X | EP 1426393 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 09 June 2004 (2004-06-09) cited in the application example 1 | 12-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/068929

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|--------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| DE | 102008012971 | A1 | 28 May 2009 | NONE | |
| WO | 2015014732 | A1 | 05 February 2015 | CN 105637013 A | 01 June 2016 |
| | | | | EP 3027673 A1 | 08 June 2016 |
| | | | | ES 2758076 T3 | 04 May 2020 |
| | | | | JP 2016525619 A | 25 August 2016 |
| | | | | KR 20160040240 A | 12 April 2016 |
| | | | | RU 2016107402 A | 07 September 2017 |
| | | | | SG 11201600626Y A | 30 March 2016 |
| | | | | US 2016208080 A1 | 21 July 2016 |
| | | | | US 2018079890 A1 | 22 March 2018 |
| | | | | WO 2015014732 A1 | 05 February 2015 |
| DE | 102004038784 | A1 | 23 February 2006 | NONE | |
| EP | 1241197 | A1 | 18 September 2002 | BR 0200744 A | 07 January 2003 |
| | | | | CN 1375510 A | 23 October 2002 |
| | | | | EP 1241197 A1 | 18 September 2002 |
| | | | | JP 2002265552 A | 18 September 2002 |
| | | | | MX PA02002226 A | 30 September 2002 |
| | | | | US 2003073800 A1 | 17 April 2003 |
| WO | 03046040 | A1 | 05 June 2003 | AT 391140 T | 15 April 2008 |
| | | | | AU 2002365505 A1 | 10 June 2003 |
| | | | | CA 2467458 A1 | 05 June 2003 |
| | | | | DK 1451239 T3 | 30 June 2008 |
| | | | | EP 1451239 A1 | 01 September 2004 |
| | | | | JP 4096080 B2 | 04 June 2008 |
| | | | | JP 2005510601 A | 21 April 2005 |
| | | | | PL 208234 B1 | 29 April 2011 |
| | | | | US 2005020798 A1 | 27 January 2005 |
| | | | | WO 03046040 A1 | 05 June 2003 |
| WO | 2008068198 | A1 | 12 June 2008 | CN 101547950 A | 30 September 2009 |
| | | | | EP 2099838 A1 | 16 September 2009 |
| | | | | JP 5268934 B2 | 21 August 2013 |
| | | | | JP 2010511662 A | 15 April 2010 |
| | | | | US 2010292396 A1 | 18 November 2010 |
| | | | | WO 2008068198 A1 | 12 June 2008 |
| EP | 1426393 | A2 | 09 June 2004 | BR 0305411 A | 31 August 2004 |
| | | | | CA 2451794 A1 | 05 June 2004 |
| | | | | CN 1511858 A | 14 July 2004 |
| | | | | EP 1426393 A2 | 09 June 2004 |
| | | | | JP 2004182991 A | 02 July 2004 |
| | | | | US 2004110915 A1 | 10 June 2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/068929

| | | |
|---|--|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01D3/00 C07C263/20 C07C275/60 C07D251/34 C07D273/04 C08G18/73 C08G18/76 C08G18/78 C08G18/02 C08G18/10 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D F17C C07C B01D 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, WPI Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | DE 10 2008 012971 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 28. Mai 2009 (2009-05-28) | 12-15 |
| Y | Absatz [0026]; Ansprüche 1,5 ----- | 1-15 |
| Y | Anonymous: "Individuelle Kurzwegverdampferanlagen für Laborbetrieb", 14. Juli 2016 (2016-07-14), XP055655858, Gefunden im Internet: URL:https://www.vta-process.de/produkte/laboranlagen/kurzwegverdampfer-anlagen.html [gefunden am 2020-01-08] das ganze Dokument ----- -/- | 1-15 |
| <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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 |
| 4. September 2020 | | 14/09/2020 |
| 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 Lanz, Sandra |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | WO 2015/014732 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 5. Februar 2015 (2015-02-05) Seite 39, Zeilen 16-22 ----- | 1-15 |
| X | DE 10 2004 038784 A1 (BASF AG [DE]) 23. Februar 2006 (2006-02-23) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0015], [0042]; Anspruch 1 ----- | 12-15 |
| X | EP 1 241 197 A1 (ROHM & HAAS [US]) 18. September 2002 (2002-09-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 9; Beispiel 1 ----- | 12-15 |
| X | WO 03/046040 A1 (BASF AG [DE]; BARTZ THOMAS [DE] ET AL.) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Seite 9, Zeile 43 - Seite 10, Zeile 2; Anspruch 10; Tabellen 1,2 & EP 1 451 239 B1 (BASF AG [DE]) 2. April 2008 (2008-04-02) in der Anmeldung erwähnt ----- | 12-15 |
| X | WO 2008/068198 A1 (BASF SE [DE]; BINDER HORST [DE]; JOKISCH CARL [DE]) 12. Juni 2008 (2008-06-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 ----- | 12-15 |
| X | EP 1 426 393 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9. Juni 2004 (2004-06-09) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 ----- | 12-15 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/068929

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 102008012971 A1 | 28-05-2009 | KEINE | |
| ----- | | | |
| WO 2015014732 A1 | 05-02-2015 | CN 105637013 A | 01-06-2016 |
| | | EP 3027673 A1 | 08-06-2016 |
| | | ES 2758076 T3 | 04-05-2020 |
| | | JP 2016525619 A | 25-08-2016 |
| | | KR 20160040240 A | 12-04-2016 |
| | | RU 2016107402 A | 07-09-2017 |
| | | SG 11201600626Y A | 30-03-2016 |
| | | US 2016208080 A1 | 21-07-2016 |
| | | US 2018079890 A1 | 22-03-2018 |
| | | WO 2015014732 A1 | 05-02-2015 |
| ----- | | | |
| DE 102004038784 A1 | 23-02-2006 | KEINE | |
| ----- | | | |
| EP 1241197 A1 | 18-09-2002 | BR 0200744 A | 07-01-2003 |
| | | CN 1375510 A | 23-10-2002 |
| | | EP 1241197 A1 | 18-09-2002 |
| | | JP 2002265552 A | 18-09-2002 |
| | | MX PA02002226 A | 30-09-2002 |
| | | US 2003073800 A1 | 17-04-2003 |
| ----- | | | |
| WO 03046040 A1 | 05-06-2003 | AT 391140 T | 15-04-2008 |
| | | AU 2002365505 A1 | 10-06-2003 |
| | | CA 2467458 A1 | 05-06-2003 |
| | | DK 1451239 T3 | 30-06-2008 |
| | | EP 1451239 A1 | 01-09-2004 |
| | | JP 4096080 B2 | 04-06-2008 |
| | | JP 2005510601 A | 21-04-2005 |
| | | PL 208234 B1 | 29-04-2011 |
| | | US 2005020798 A1 | 27-01-2005 |
| | | WO 03046040 A1 | 05-06-2003 |
| ----- | | | |
| WO 2008068198 A1 | 12-06-2008 | CN 101547950 A | 30-09-2009 |
| | | EP 2099838 A1 | 16-09-2009 |
| | | JP 5268934 B2 | 21-08-2013 |
| | | JP 2010511662 A | 15-04-2010 |
| | | US 2010292396 A1 | 18-11-2010 |
| | | WO 2008068198 A1 | 12-06-2008 |
| ----- | | | |
| EP 1426393 A2 | 09-06-2004 | BR 0305411 A | 31-08-2004 |
| | | CA 2451794 A1 | 05-06-2004 |
| | | CN 1511858 A | 14-07-2004 |
| | | EP 1426393 A2 | 09-06-2004 |
| | | JP 2004182991 A | 02-07-2004 |
| | | US 2004110915 A1 | 10-06-2004 |
| ----- | | | |