

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 69/14, 69/46	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/26997 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juni 1999 (03.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07579 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. November 1998 (24.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 52 181.9 25. November 1997 (25.11.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜNGER, Hans-Harald [DE/DE]; Robinienstrasse 8, D-67158 Ellerstadt (DE). LUDWIG, Alfons [DE/DE]; Weintalstrasse 28, D-37671 Hörter (DE). NEUBERG, Rainer [DE/DE]; Dürkheimer Strasse 9, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). PIPPER, Gunter [DE/DE]; Schlangenthaler Weg 10, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SAUER, Thomas [DE/DE]; Rebgartenweg 22, D-67246 Dirmstein (DE). WILMS, Axel [DE/DE]; Raiffeisenstrasse 25, D-67256 Weisenheim (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, W. usw.; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: POLYAMIDE PRODUCTION PROCESS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN (57) Abstract A process is disclosed for producing polyamides. The extracted water produced from polyamide extraction is concentrated up to an extract content of maximum 85 wt.% and is mixed with fresh lactam up to a 0.5–13 wt.% water content, at least one adiabatic stress relief being carried out during polymerisation. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, wobei man das Extraktwasser aus der Extraktion von Polyamid auf einen Extraktgehalt von höchstens 85 Gew.-% aufkonzentriert, mit frischem Lactam bis zu einem Wassergehalt von 0,5 bis 13 Gew.-% versetzt und während der Polymerisation mindestens eine adiabatische Entspannung vornimmt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
5 von Polyamiden aus einem Gemisch aus mindestens einem Lactam und
Wasser unter polyamidbildenden Bedingungen, wobei man während der
Polymerisation mindestens eine adiabatische Entspannung vornimmt.

Polyamid, das zum großen Teil durch Polymerisation von Caprolac-
10 tam hergestellt wird, enthält je nach Temperatur im Gleichgewicht
8 bis 15% Caprolactam und dessen Oligomere. Diese stören die wei-
tere Verarbeitung und werden daher meist nach der Granulierung
durch Extraktion mit Wasser, caprolactamhaltigem Wasser oder Al-
kohol oder Behandlung mit Inertgasen oder Vakuumbehandlung ent-
15 fernt.

Bei der Extraktion mit Wasser fällt üblicherweise ein Extraktwas-
ser mit etwa 2 bis 15 Gew.-% Caprolactam und dessen Oligomeren
an, das aus Gründen der Kostenersparnis und des Umweltschutzes
20 aufgearbeitet wird, wobei man das Caprolactam und dessen Oligo-
mere wieder in die Polymerisation zurückführt.

Demgemäß sind beispielsweise in der DD-A-213 936, DE-A-43 21 683
und US-A-4 049 638 Verfahren zur Polycaprolactamherstellung be-
25 schrieben, die den Einsatz von Caprolactam mit bis zu 15 % Was-
sergehalt in der Polymerisation erlauben. Die EP-A-745 631 offen-
bart die Wiederverwendung von wäßrigen Extraktlösungen unter Zu-
satz geringer Mengen einer Di- oder Polycarbonsäure, da sonst der
Extrakt langsamer polymerisiert als Caprolactam.

30 Da der Extrakt auch erhebliche Anteile an cyclischen Oligomeren
enthält, die bei der Polymerisation unverändert bleiben, wurden
verschiedene Verfahren zur Spaltung dieser Oligomeren bzw. Über-
führung in lineare Oligomeren vorgeschlagen. Die Oligomeren wer-
35 den üblicherweise mit Phosphorsäure oder durch hohe Temperaturen
gespalten. So beschreibt die US-A-5 077 381 ein Verfahren zur
Spaltung der Oligomeren bei Temperaturen von 220 bis 290 °C, vor-
zugsweise unter erhöhtem Druck. Die Verwendung von Essigsäure und
ortho-Phosphorsäure zur Oligomerenspaltung ist z. B. in der DD-A-
40 213 936 beschrieben.

Vor der Rückführung in die Polymerisation muß die üblicherweise
etwa 10 Gew.-%ige Extraktlösung zunächst aufgearbeitet, d. h. in
der Regel aufkonzentriert werden. Die Aufarbeitung erfolgt norma-
45 lerweise durch Abdestillieren des Wassers. Die DE-A-25 01 348 be-
schreibt die Aufkonzentrierung unter Ausschluß von Luftsauer-
stoff, wobei vor der Aufkonzentrierung auf mehr als 70 Gew.-% dem

2

Extraktwasser frisches Caprolactam zugesetzt wird. Die EP-A-123 881 offenbart den Zusatz von Caprolactam zu der Extraktlösung vor Beginn der Aufkonzentrierung, wodurch ein Ausfallen von Oligomeren vermindert wird.

5

Die Aufkonzentrierung erfolgt normalerweise in zwei Stufen, wobei in einer ersten Stufe die 10%-ige Lösung mit herkömmlichen Eindampfvorrichtungen auf etwa 75 - 80% Caprolactam und Oligomeren aufkonzentriert wird. Nach dem weiteren Eindampfen der Lösung auf

10 >98 % wird die Lösung sofort polymerisiert. Die wässrige Lösung von Caprolactam und dessen Oligomeren ist bei Konzentrationen oberhalb von 70 bis 80% nicht lagerstabil, da vor allem die Oligomere ausfallen.

15 Bei Anwendung dieses Aufkonzentrierungsverfahrens auf Extraktwasser von pigmentierten Polyamiden ergeben sich jedoch Schwierigkeiten. Dem Polyamid werden nämlich vor der Granulierung, vorzugsweise schon während der Polymerisation, zur Mattierung TiO₂-Pigmente zugesetzt. Diese sind zur Verbesserung der Stabilität gegen UV-Licht und zur Einstellung von bestimmten Eigenschaften, wie Dispergierverhalten und Teilchengröße zusätzlich mit anorganischen Additiven oberflächenbehandelt bzw. beschichtet. Bei der Extraktion des Polyamidgranulats werden diese anorganischen Hilfsstoffe zum Teil mit dem Caprolactam und dessen Oligomeren

20 extrahiert und scheiden sich dann bei der Aufkonzentrierung des Extraktwassers insbesondere an den Oberflächen der Wärmetauscher ab. Dadurch verkürzt sich die Betriebszeit der Eindampfanlage erheblich und zudem besteht die Gefahr, dass sich der Wärmetauscher zusetzt. Vergleichbare Probleme der Belegung von Wärmetauscher-

25 flächen ergeben sich während der Wasserverdampfung in der Polymerisationsstufe, wenn das Konzentrat wieder in die Caprolactampolymerisation zurückgeführt wird, weil auch das Konzentrat diese anorganischen Bestandteile noch enthält.

35 Zur Lösung dieser Probleme schlägt die EP 306 872 vor, Pigmente zu verwenden, die weniger als 0,1 Gew.-% in Wasser bei 100 °C lösliche Bestandteile enthalten. Diese Einschränkung der Auswahl der Pigmente ist jedoch nachteilig.

40 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Aufarbeitung und Weiterverarbeitung des Extraktwassers von Polyamiden, insbesondere pigmentierten Polyamiden, bereitzustellen, das einfach und ohne die erwähnten Probleme durchführbar ist und ein Extraktkonzentrat ergibt, das wieder in die

45 Polymerisation zurückgeführt werden kann.

3

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Aufgabe gelöst wird, wenn man das Extraktwasser auf einen Gehalt von höchstens 85 Gew.-% Extrakt aufkonzentriert und diese Lösung im Verhältnis von 1:1 bis 1:8 mit frischem Lactam versetzt. Das erhaltene Ge-
5 misch enthält dann 0,5 bis 13 Gew.-% Wasser. Es kann in die Polymerisation zurückgeführt werden, ohne dass die erwähnten Probleme auftreten, wenn das Wasser während der Polymerisation durch adiabatische Entspannung entfernt wird.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus mindestens einem Lactam, insbesondere Caprolactam, und gegebenenfalls weiteren Monomeren und gegebenenfalls üblichen Zusatz- und Füllstoffen, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass man

15

- a) das Extraktwasser aus der Extraktion von Polyamid auf einen Extraktgehalt von höchstens 85 Gew.-% aufkonzentriert,
- b) den Wassergehalt des erhaltenen Konzentrates durch Zugabe von
20 frischem Lactam auf 0,5 bis 13 Gew.-% einstellt,
- c) das erhaltene Gemisch der Polymerisation unter polyamidbildenden Bedingungen unterwirft und
- 25 d) während der Polymerisation mindestens eine adiabatische Entspannung zur Verringerung des Wassergehaltes vornimmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Vergleich zum Stand der Technik wesentlich weniger störanfällig, einfacher und kostengün-
30 stiger. Bei Einsatz von Extraktwasser, das aus der Extraktion von pigmenthaltigem Polyamid stammt, wird die Ausscheidung anorganischer Bestandteile aus der Extraktlösung und die Bildung eines Belags aus diesen Bestandteilen, insbesondere an Wärmetauscherflächen, vermieden. Weiter hat sich gezeigt, dass die Polymerisa-
35 tion aufgrund der Zusammensetzung des eingesetzten Gemisches beschleunigt wird.

Die bei der Polyamidextraktion anfallenden Extraktwässer besitzen im Allgemeinen einen Gehalt an organischen und gegebenenfalls an-
40 organischen Bestandteilen von 4 bis 15 Gew.-%. Um in die Polymerisation zurückgeführt werden zu können, müssen diese Extraktwässer zunächst eingedampft werden. Dies erfolgt in an sich bekannter Weise in einer ein- oder mehrstufigen Eindampfanlage mit kurzer Verweilzeit, beispielsweise in einem Robertverdampfer, Fall-
45 filmverdampfer, Dünnschichtverdampfer oder Umlaufverdampfer. Das Eindampfen erfolgt bis zu einem Extraktgehalt von höchstens 85 Gew.-%, weil bei dieser Konzentration noch keine Ausfällungen

der gelösten Bestandteile zu beobachten sind. Vorzugsweise dampft man auf einen Extraktgehalt von 60 bis 85 Gew.-%, insbesondere 70 bis 85 Gew.-%, ein. Die Eindampftemperaturen liegen dabei im Allgemeinen im Bereich von 103 bis 115 °C, vorzugsweise 107 bis 5 112 °C (bei Normaldruck). Im Allgemeinen wird das Eindampfen kontinuierlich durchgeführt.

Besonders bevorzugt wird dem Extraktwasser bereits vor der Aufkonzentrierung frisches Lactam zugesetzt, insbesondere dann, wenn 10 die Extraktion des Polyamids nicht mit caprolactamhaltigem Wasser durchgeführt wurde. Dies hat den Vorteil, dass das Extraktkonzentrat schon während der Aufkonzentrierung gegen Oligomerenabscheidungen stabilisiert ist. Das Gewichtsverhältnis von zugesetztem Caprolactam zu Extraktgehalt wird dabei im Bereich von 15 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,5 bis 1, gewählt.

Das nach der Aufkonzentrierung erhaltene Konzentrat (Extraktlösung) hat im Allgemeinen eine Temperatur im Bereich von 107 bis 112 °C und wird anschließend mit dem zur Polymerisation vorgesehenen Lactam vermischt. Man verwendet soviel Lactam, dass das resultierende Gemisch einen Wassergehalt von 0,5 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,9 bis 3,5 Gew.-% aufweist. Um diesen Wassergehalt einzustellen, 20 wird das Konzentrat mit dem Lactam im Allgemeinen im Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:12, vorzugsweise 1:1 bis 1:10 und insbesondere 1:1 bis 1:8, vermischt. Der hohe Lactamgehalt (im Allgemeinen im Bereich von 79 bis 95 Gew.-%) verbessert die Löslichkeit der in dem Gemisch enthaltenen Oligomeren, so dass keine Ausfällungen zu beobachten sind. Das Gemisch ist daher stabil und kann 30 zumindest mehrere Stunden bis zur Weiterverarbeitung gelagert werden, ohne dass Verstopfungen in den Anlageteilen zu beobachten sind.

35 Das Gemisch wird dann der Polymerisation zugeführt, die im Allgemeinen kontinuierlich und im Wesentlichen nach dem in der DE-A-43 21 683 beschriebenen Verfahren durchgeführt wird. Man polymerisiert vorzugsweise unter solchen Bedingungen, bei denen das Gemisch einphasig und flüssig vorliegt, d. h. bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Im Allgemeinen arbeitet man bei einer 40 Temperatur im Bereich von 230 bis 310 °C, vorzugsweise 240 bis 290 °C, und bei einem Druck im Bereich von 5 bis 40 bar, vorzugsweise 12 bis 20 bar.

45 Das in dem Gemisch enthaltene Wasser beschleunigt unter den Polymerisationsbedingungen die Polymerisation. Um jedoch hochmolekulares Polyamid zu erhalten, muss der Wassergehalt aber beträcht-

5

lich verringert werden. Dies erfolgt durch adiabatische Entspannung des Polymerisationsgemisches, vorzugsweise auf einen Druck im Bereich von 0,1 mbar bis 1,8 bar, insbesondere 1 mbar bis 1,3 bar und besonders bevorzugt Atmosphärendruck. Aufgrund der
5 adiabatischen Entbindung bzw. Verdampfung des Wassers können sich keine Oligomere oder Additive auf Apparaturteilen abscheiden. Sie verbleiben vielmehr in der Polymermatrix gelöst oder suspendiert, so dass ein reibungsloser Ablauf der Polymerisation gewährleistet ist.

10

Gemäß einer ersten Ausführungsform wird das zu polymerisierende Gemisch auf eine Temperatur im Bereich von 230 bis 310 °C und einen Druck im Bereich von 5 bis 40 bar gebracht, so dass die Polymerisation einsetzt. Nachdem die gewünschte Temperatur und der
15 gewünschte Druck erreicht sind, wird mindestens eine adiabatische Entspannung (wie unten noch näher beschrieben) durchgeführt. Das nach dem Entspannen erhaltene Produkt unterwirft man in mindestens einer Reaktionszone einer drucklosen Nachpolymerisation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, gemäß bekannten Verfahren.
20 ren.

Vorzugsweise wird das nach dem Entspannen erhaltene Produkt jedoch in einer ersten Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von 230 bis 310 °C und einem Druck im Bereich von 5 bis
25 40 bar weiterpolymerisiert, anschließend erfolgt eine erneute adiabatische Entspannung und schließlich wird in einer zweiten Reaktionszone wie oben beschrieben nachpolymerisiert. Die Weiterpolymerisation in der ersten Reaktionszone erfolgt im Allgemeinen in einem Reaktionsgefäß, das unten näher beschrieben ist.

30

Gemäß einer weiteren Ausführungsform bringt man das zu polymerisierende Gemisch auf eine Temperatur von 230 bis 310 °C und einem Druck von 5 bis 40 bar, beispielsweise indem man das Gemisch kontinuierlich innerhalb weniger Minuten über einen beheizten Wärmetauscher schickt. Anschließend wird das Produkt in einer ersten
35 Reaktionszone unter Beibehaltung der Druck- und Temperaturbedingungen anpolymerisiert. Die Polymerisation erfolgt im Allgemeinen in einem Reaktionsgefäß mit Einbauten, beispielsweise einem Rohrreaktor mit Mischelementen. Es können geordnete Mischelemente
40 (z. B. sog. Sulzerpackungen) oder ungeordnete Mischelemente wie Füllkörper (z. B. Raschig-Ringe, Kugeln oder Pallringe) eingesetzt werden. In dieser Reaktionszone findet eine exotherme Polymerisation der Reaktionsmischung statt, wobei aus den zuvor genannten Gründen die Einphasigkeit des Reaktionssystems durch entsprechende Druck- und Temperaturbedingungen sichergestellt wird.
45 Durch die frei werdende Reaktionswärme erhöht sich die Temperatur der Reaktionsmischung im Verlauf der Zone um etwa 10 bis 50 °C.

6

Die Verweilzeit liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 3 Stunden, vorzugsweise 1 bis 2 Stunden, so dass der Umsatz mindestens 85 %, bevorzugt mehr als 87 % beträgt.

- 5 Das unter Druck stehende Reaktionsgemisch wird anschließend adiabatisch in eine Abscheidezone entspannt. Der Druck in dieser Abscheidezone liegt in der Regel im Bereich von 0,1 mbar bis 1,5 bar, bevorzugt im Bereich von 10 bis 1300 mbar. Bei der Entspannung kommt es zu einer Flashverdampfung des noch im Polymer be-
- 10 findlichen Wassers unter Nutzung der zuvor in der Polymerschmelze gespeicherten Reaktions- bzw. Eigenwärme. Das Reaktionsgemisch kühlt sich dabei auf Temperaturen im Bereich von 220 bis 300 °C, vorzugsweise 230 bis 270 °C ab. Im Gegensatz zu der herkömmlichen Verdampfung des Wassers an einer Wärmetauscherfläche können bei
- 15 der Flashverdampfung, wie schon erwähnt, aus der Polymermatrix keine Ausscheidungen an Wärmetauscherflächen und sonstigen Apparatsoberflächen stattfinden. Eine Belagbildung durch organische oder anorganische Ausscheidungen wird vermieden. Zudem wird die im Prozess freigesetzte Wärme direkt zur Wasserverdampfung ge-
- 20 nutzt, was eine weitere Energie- und Kostenersparnis bewirkt. Eine Abkühlung des Reaktionsgemisches ist zudem erwünscht, da das Polykondensationsgleichgewicht mit sinkender Temperatur auf die Seite des höhermolekularen Produkts verschoben wird. Der bei der Entspannung freigesetzte Wasserdampf enthält flüchtige Bestand-
- 25 teile wie das Monomer Caprolactam und Oligomere. Durch Rektifikation über eine Kolonne kann der Wasserdampf aus dem System entfernt und die organischen Bestandteile können in den Prozess zurückgeführt werden.
- 30 Das bei Einsatz von Caprolactam nach der Abscheidezone erhaltene Polycaprolactam besitzt ein Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 18000 g/mol, bevorzugt 6000 bis 12000 g/mol. Die Schmelzviskosität liegt bei 1 bis 200 Pa·s (bei 270 °C). Die Polymerschmelze wird entweder unmittelbar im Anschluss an die Abscheidezone in
- 35 eine Nachreaktionszone überführt, in der ein weiterer Molekulargewichtsaufbau stattfindet oder direkt nach üblichen Verfahren stückig gemacht.

- Insbesondere, wenn die Wasserkonzentration in der aufkonzentrier-
- 40 ten, mit Lactam versetzten Extraktionslösung oberhalb von 8 % liegt, ist die Anwendung einer zwei- oder mehrstufigen Flashverdampfung zweckmäßig. Auf diese Weise vermeidet man ein Absinken der Temperatur der Reaktionsmischung unter die Polymerschmelztemperatur bei der adiabatischen Verdampfung.

Die Mischung aus Konzentrat und Lactam mit einem Wassergehalt von mehr als 8 % wird wie oben beschrieben aufgeheizt und in die erste Reaktionszone geleitet, wo sie sich durch die Reaktion weiter erhitzt. Der Druck wird vorzugsweise wieder so gewählt, dass die 5 Reaktionsmischung einphasig flüssig vorliegt.

Das unter Druck stehende Reaktionsgemisch wird anschließend adiabatisch in eine erste Abscheidezone entspannt, wobei der Druck in dieser Abscheidezone im Bereich von 6 bis 15 bar, bevorzugt 8 bis 10 12 bar liegt. Dabei wird ein Teil des im Polymer befindlichen Wassers unter Nutzung der zuvor gespeicherten Reaktions- und Eigenwärme in einer Flashverdampfung entbunden. Das Reaktionsgemisch kühlt sich dabei auf etwa 220 bis 300 °C, vorzugsweise 230 bis 270 °C ab. Die Verweilzeit in der ersten Abscheidezone wählt 15 man im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 60 Minuten, vorzugsweise 20 bis 30 Minuten. Anschließend wird die unter Druck stehende Mischung über einen Wärmetauscher geführt und dabei innerhalb weniger Minuten auf Temperaturen im Bereich von 230 bis 310 °C, vorzugsweise 240 bis 290 °C erhitzt. Der Druck wird wiederum vorzugs- 20 weise so eingestellt, dass die Reaktionsmischung einphasig flüssig vorliegt, er liegt in der Regel im Bereich von 6 bis 20 bar, vorzugsweise 12 bis 18 bar. Die Reaktionsmischung wird dann in eine zweite Abscheidezone erneut adiabatisch entspannt. Der Druck in der zweiten Abscheidezone wird im Bereich von 10 bis 1300 mbar 25 gewählt. Dieses Verfahren des erneuten Aufheizens der Reaktionsmischung mit anschließender Flashverdampfung kann bei Bedarf wiederholt werden. Die in den verschiedenen Abscheidezonen verdampfte Wassermenge und damit verbundene Temperaturabsenkung kann durch den jeweils eingestellten Druck gezielt beeinflusst werden.

30

Als Lactam kann man beispielsweise Caprolactam, Önanthlactam, Capryllactam und Lauryllactam sowie deren Mischungen, bevorzugt Caprolactam, einsetzen.

35 Als weitere Monomereinheiten kann man beispielsweise Dicarbonsäuren, wie Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure sowie Terephthalsäure und Isophthalsäure, Diamine, wie C₄-C₁₂-Alkyldiamine, 40 insbesondere mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Hexamethyldiamin, Tetramethyldiamin oder Octamethyldiamin, ferner m-Xylyldiamin, Bis-(4-aminophenyl)methan, Bis-(4-aminophenyl)propan-2,2 oder Bis-((4-aminocyclohexyl)methan, sowie Mischungen von Dicarbonsäuren und Diaminen, vorteilhaft im äquivalenten Verhältnis, wie Hexamethyldiammoniumadipat, Hexamethyldiammoniumterephthalat oder Tetramethyldiammoniumadipat, bevorzugt Hexamethyldiammoniumadipat und Hexamethyldiammoniumterephthalat, in 45

8

Mengen im Bereich von 0 bis 60, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, einsetzen. Besondere technische Bedeutung haben Polycaprolactam und Polyamide, die aus Caprolactam, Hexamethyldiamin sowie Adipinsäure, 5 Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure aufgebaut sind, erlangt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Caprolactam und Hexamethyldiammoniumadipat ("AH-Salz") ein, wobei man das AH-Salz als wässrige Lösung verwendet. Üblicherweise wählt man das 10 Molverhältnis von Caprolactam zu AH-Salz im Bereich von 99,95:0,05 bis 80:20, bevorzugt von 95:5 bis 85:15.

Als übliche Zusatz- und Füllstoffe kann man Pigmente, wie Titan-
dioxid, Siliciumdioxid oder Talk, Kettenregler, wie aliphatische
15 und aromatische Carbon- und Dicarbonsäuren, wie Propionsäure oder
Terephthalsäure, Stabilisatoren, wie Kupfer(I)halogenide und Al-
kalimetallhalogenide, Nukleierungsmittel, wie Magnesiumsilikat
oder Bornitrid, Katalysatoren, wie phosphorige Säure, sowie Anti-
oxidantien in Mengen im Bereich von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von
20 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, ein-
setzen. Die Additive setzt man in der Regel vor dem Granulieren
und vor, während oder nach, bevorzugt nach der Polymerisation zu.

Das erfindungsgemäß erhaltene Polymer kann dann nach üblichen
25 Verfahren weiter verarbeitet werden, beispielsweise kann es nach
üblichen Methoden stückig gemacht werden, indem man es in Form
von Schmelzprofilen austrägt, anschließend durch ein Wasserbad
leitet und hierbei abkühlt und dann granuliert. Das Granulat kann
man dann nach an sich bekannten Methoden extrahieren und an-
30 schließend oder gleichzeitig zu hochmolekularem Polylactam umset-
zen. Die Extraktion kann beispielsweise mit Wasser oder wässriger
Caprolactamlösung erfolgen. Eine weitere Möglichkeit ist die
Gasphasenextraktion, siehe EP-A-284 968. Die gewünschte Viskosi-
tätzzahl des Endproduktes liegt in der Regel im Bereich von 120
35 bis 350 ml/g. Sie kann in an sich bekannter Weise eingestellt
werden.

Kurzbeschreibung der Figuren:

- 40 Fig. 1 zeigt schematisch eine Ausführungsform des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens mit einstufiger Flashverdampfung;
Fig. 2 zeigt schematisch die in Fig. 1 beschriebene Ausführungs-
form, jedoch mit zweistufiger Flashverdampfung.
- 45 In der Figur 1 ist beispielhaft eine Ausführungsform des erfin-
dungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt. Über 1 wird ein
auf einen Gehalt von 70 bis 85 % aufkonzentrierter Extrakt in ei-

9

nen beheizten Mischbehälter 4 geleitet. Der Extrakt wird dann im Verhältnis 1:6 mit reinem Caprolactam 2 und gegebenenfalls Kettenregler und anderen Additiven 3 in dem beheizten Mischbehälter 4 vermischt, indem die Mischung mittels einer Pumpe 5 umgewälzt wird. Über die Pumpe 5' wird das Gemisch dem Wärmetauscher 6 und der Reaktionszone 7 zugeführt und zugleich der gewünschte Druck von 5 bis 40 bar erzeugt. Die Aufheizung auf Temperaturen von 220 bis 300 °C erfolgt dann in dem Wärmetauscher 6. In der ersten Reaktionszone 7 wird die Reaktionsmischung polymerisiert. Der Druck wird dabei so eingestellt, dass die Lösung bei der verwendeten Temperatur einphasig flüssig vorliegt. Durch die exotherme Polymerisation steigt die Temperatur der Reaktionsmischung bis zum Ende der ersten Reaktionszone 7 um etwa 20 bis 50°C an, wobei die Reaktionsmischung einphasig flüssig bleibt. Der Wassergehalt von 2 bis 7 % beschleunigt die Polymerisation, so dass nach etwa 1 h ein Umsatz von >87 % erreicht wird. Das erzeugte Präpolymer wird dann über ein Ventil 8 der Flashverdampfung unter Entbindung des überwiegenden Teils des Wassers unterzogen. Bei dieser adiabatischen Entspannung kühlt sich das Präpolymer pro 1 % entbundenem Wasser um etwa 6 bis 7 °C ab. Gegebenenfalls nach Zusatz von weiterem Caprolactam und anderen geeigneten Monomeren und sonstigen Additiven durch eine Schleuse 9 wird die Polymerisation in der Regel anschließend bei etwa Atmosphärendruck und einem Wassergehalt von < 0,4 % in der Nachkondensationszone 10 weitergeführt. Der bei 8 entbundene Wasserdampf wird in einer Kolonne 11 von den enthaltenen, flüchtigen organischen Bestandteilen getrennt und bei 12 abgeführt. Die organischen Bestandteile werden bei 13 in den Prozess zurückgeführt. Das aus der Nachkondensationszone 10 ausgetragene Polyamid kann dann auf bekannte Weise weiterverarbeitet werden.

Die Figur 2 zeigt schematisch eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Extraktwasserrückführung bei Extraktwasserkonzentraten mit erhöhtem Wassergehalt. Es wird eine zweistufige Flashverdampfung anstelle der in Figur 1 gezeigten einstufigen verwendet. Das aufkonzentrierte Extraktwasser 1 wird wie oben in einem beheizten Behälter 4 mit Caprolactam 2 und gegebenenfalls Additiven 3 vermischt. Der Wassergehalt im Behälter 4 beträgt >8 %. Dies kann z. B. bei einer geringeren Aufkonzentrierung oder bei vermehrter Extraktwasserrückführung auftreten. Dann wird nach dem Vermischen im Behälter 4, Aufheizen im Wärmetauscher 6 und Polymerisieren in der ersten Reaktionszone 7 die adiabate Entspannung bei 8 in eine erste Abscheidezone 10' auf einen Druck von 6 bis 15 bar vorgenommen. Anschließend wird nochmals mit einer Pumpe 5'' und einem Wärmetauscher 6' auf 230 bis 310 °C und 6 bis 20 bar eingestellt. Bei 8' erfolgt eine weitere adiabate Entspannung in eine Nachkondensationszone 10 auf 10 bis

10

1300 mbar, indem die Polymerisation, gegebenenfalls nach Zusatz weiterer Monomere und/oder Additive, bei 9 weitergeführt wird. Von dem entbundenen Wasserdampf werden in einer Kolonne 11 die flüchtigen organischen Bestandteile abgetrennt, die bei 13 in den
5 Prozess zurückgeführt werden, während der Wasserdampf bei 12 entfernt wird. Das aus der Nachkondensationszone 10 ausgetragene Polyamid kann dann auf bekannte Weise weiterverarbeitet werden.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren
10 veranschaulichen. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich im Rahmen der vorliegenden Anmeldung alle Mengen- bzw. Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

15 22,5 kg/h unextrahiertes Polyamid 6-Granulat, das unter Zusatz von 0,3 % vorbehandeltem Titandioxid als Weißpigment hergestellt wurde, werden im Gegenstrom mit 22,5 kg/h heißem Wasser extrahiert. Die resultierende 10 %-ige wässrige Extraktlösung enthält
20 neben ca. 7,5 % Caprolactam-Monomer und ca. 2,5 % Oligomeren auch Spuren an anorganischen Verbindungen (Silicium-, Mangan-, Phosphor- und Aluminiumverbindungen) in der Größenordnung von 1 bis 8 ppm, die aus der Vorbehandlung des Titandioxids stammen. Die heiße Extraktlösung wird in einer einstufigen Eindampfanlage bei
25 Temperaturen von 108 °C auf einen Gehalt an organischen und anorganischen Bestandteilen von 78 % aufkonzentriert. Wie in Fig. 1 gezeigt, wird die heiße Lösung 1 mit einem Durchsatz von 3,2 kg/h in einen beheizten Mischbehälter 4 gepumpt und dort mit 20 kg/h Frischlactam 2 vermischt. Die Vermischung wird durch Umpumpen der
30 Lösung erzielt. Die Umwälzrate liegt bei 2-3 m³/h. Im Mischbehälter 4 stellt sich eine Temperatur von 90-95 °C und eine Wasserkonzentration von 3,0 % ein. Durch die Umwälzung und insbesondere durch den hohen Lactamüberschuss wird eine stabile einphasige Lösung erhalten, und die Bildung von organischen Ausscheidungen
35 wird vermieden. Die Reaktionslösung wird über eine Pumpe 5' mit einem Durchsatz von 23,2 kg/h einem beheizten Wärmetauscher 6 mit einer Austauschfläche von 6 m² und einer Eingangstemperatur von 270 °C zugeführt und innerhalb von 2 Minuten auf eine Temperatur von 260 °C aufgeheizt. Auf der Druckseite der Pumpe 5' wird ein
40 Druck von 17 bar eingestellt, um die Einphasigkeit des Reaktionssystems sicherzustellen. Die aufgeheizte Reaktionsmischung wird anschließend durch ein beheiztes, zylindrisches Rohr 7 mit einem Innendurchmesser von 120 mm und einer Länge von 2500 mm gepumpt, das mit 5-mm-Raschig-Ringen mit Steg gefüllt ist und eine Mantel-
45 temperatur von 270 °C besitzt. Die Verweilzeit im Rohr beträgt 1,1 h. Die Produkttemperatur am Rohrende liegt bei 275 °C. Das unter einem Druck von ca. 17 bar stehende Reaktionsgemisch wird am

11

Rohrende über ein Regelventil 8 kontinuierlich in ein beheiztes zylindrisches Abscheidegefäß 10 auf Atmosphärendruck entspannt. Das Reaktionsgemisch wird dabei zweiphasig und das enthaltene Wasser wird unter Nutzung der Eigenwärme der Polymerschmelze verdampft. Die Temperatur der Polymerschmelze sinkt daher um 15 °C auf 260 °C ab. Die bei der Entspannung freigesetzten Brüden werden über eine Füllkörperkolonne 11 mit 6 theoretischen Böden geführt und rektifiziert. Der Wasserdampf 12 wird über den Kolonnenkopf aus dem System ausgeschleust, während Caprolactam-Monomer und -Oligomere als Sumpfprodukt 13 in den Abscheider 10 zurückgeführt werden. Der am Kopf entnommene Wasserdampf 12 enthält weniger als 0,1 % Caprolactam. In das gerührte Abscheidegefäß 10 wird über eine Schleuse 9 vorbehandeltes Titandioxid als Weißpigment-Konzentrat in Polyamid 6 zugegeben und gleichmäßig eingemischt. Nach einer Verweilzeit von 10 h im Abscheidegefäß 10, das gleichzeitig als Nachreaktionszone dient, wird das Polymer kontinuierlich mit einer Schmelzepumpe aus dem Sumpf des Nachreaktors über eine Düse in ein Wasserbad in Form von Schmelzprofilen ausgetragen, im Wasserbad verfestigt und granuliert.

20

Das so hergestellte Polymer besitzt eine Viskositätszahl (gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C) von 115 ml/g und einen Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen von 11 %. Der Titandioxidgehalt beträgt 0,3 %. Es wird anschließend im Gegenstrom mit heißem Wasser extrahiert und daraufhin getrocknet und solange getempert, bis eine Viskositätszahl von 130 ml/g erreicht ist.

Die in der Extraktionsstufe anfallenden verdünnten Extraktwässer werden gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren aufkonzentriert und in die Polymerisationsstufe zurückgeführt.

Beispiel 2

22,5 kg/h unextrahiertes Polyamid 6 - Granulat, das unter Zusatz von 0,3 % vorbehandeltem Titandioxid als Weißpigment hergestellt wurde, werden im Gegenstrom mit 22,5 kg/h heißem Wasser extrahiert. Die resultierende 10 %-ige wäßrige Extraktlösung enthält neben ca. 7,5 % Caprolactam-Monomer und ca 2,5 % Oligomeren auch Spuren an anorganischen Verbindungen (Silicium-, Mangan-, Phosphor- und Aluminiumverbindungen), die aus der Vorbehandlung des Titandioxids stammen. Die heiße Extraktlösung wird zur Stabilisierung gegen Oligomerausscheidungen mit 1,2 kg/h Frischlactam verdünnt und anschließend in einer einstufigen Eindampfanlage bei Temperaturen von 109 °C auf einen Gehalt an organischen und anorganischen Bestandteilen von 84 % aufkonzentriert. Die heiße Lösung 1 wird mit einem Durchsatz von 4,4 kg/h in einen beheizten

12

Mischbehälter 4 gepumpt und dort mit weiteren 18,8 kg/h Frischlactam 2 vermischt. Die Vermischung wird durch Umpumpen der Lösung erzielt. Die Umwälzrate beträgt 2-3 m³/h. Im Mischbehälter 4 stellt sich eine Temperatur von 90-95 °C und eine Wasserkonzentration von 3,0 % ein. Durch die Umwälzung und insbesondere durch den hohen Lactamüberschuss wird eine stabile einphasige Lösung erhalten, und die Bildung von organischen Ausscheidungen wird vermieden. Die Reaktionslösung wird über eine Pumpe 5' mit einem Durchsatz von 23,2 kg/h einem beheizten Wärmetauscher 6 mit einer Austauschfläche von 6 m² und einer Eingangstemperatur von 270 °C zugeführt und innerhalb von 2 Minuten auf eine Temperatur von 260 °C aufgeheizt. Auf der Druckseite der Pumpe 5' wird ein Druck von 17 bar eingestellt, um die Einphasigkeit des Reaktionssystems sicherzustellen. Die aufgeheizte Reaktionsmischung wird anschließend durch ein beheiztes, zylindrisches Rohr 7 mit einem Innendurchmesser von 120 mm und einer Länge von 2500 mm gepumpt, das mit 5-mm-Raschig-Ringen mit Steg gefüllt ist und eine Manteltemperatur von 270 °C besitzt. Die Verweilzeit im Rohr 7 beträgt 1,1 h. Die Produkttemperatur am Rohrende liegt bei 275 °C. Das unter einem Druck von ca. 17 bar stehende Reaktionsgemisch wird am Rohrende über ein Regelventil 8 kontinuierlich in ein beheiztes, zylindrisches Abscheidegefäß 10 auf Atmosphärendruck entspannt. Das Reaktionsgemisch wird dabei zweiphasig und das enthaltene Wasser wird unter Nutzung der Eigenwärme der Polymerschmelze verdampft. Die Temperatur der Polymerschmelze sinkt daher um 14 °C auf 261 °C ab. Die bei der Entspannung freigesetzten Brüden werden über eine Füllkörperkolonne 11 mit 6 theoretischen Böden geführt und rektifiziert. Der Wasserdampf 12 wird über den Kolonnenkopf aus dem System ausgeschleust, während Caprolactam-Monomer und -Oligomere als Sumpfprodukt 13 in den Abscheider 10 zurückgeführt werden. Der am Kopf entnommene Wasserdampf 12 enthält weniger als 0,1 % Caprolactam. In das gerührte Abscheidegefäß 10 wird über eine Schleuse 9 vorbehandeltes Titandioxid als Weißpigment-Konzentrat in Polyamid 6 zugegeben und gleichmäßig eingemischt. Nach einer Verweilzeit von 10 h im Abscheidegefäß 10, das gleichzeitig als Nachreaktionszone dient, wird das Polymer kontinuierlich mit einer Schmelzepumpe aus dem Sumpf des Nachreaktors über eine Düse in ein Wasserbad in Form von Schmelzprofilen ausgetragen, im Wasserbad verfestigt und granuliert.

40

Das so hergestellte Polymer besitzt eine Viskositätszahl (gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C) von 117 ml/g und einen Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen von 10,8 %. Der Titandioxidgehalt beträgt 0,3 %. Es wird anschließend im Gegenstrom mit heißem Wasser extrahiert und da-

45

13

raufhin getrocknet und solange getempert, bis eine Viskositätszahl von 127 ml/g erreicht ist.

Die in der Extraktionsstufe anfallenden verdünnten Extraktwässer
5 werden gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren aufkonzentriert und in die Polymerstufe zurückgeführt.

Der in den Beispielen 1) und 2) beschriebene Prozeß wurde kontinuierlich mit geschlossenen Kreisläufen über einen Zeitraum von
10 12 Wochen betrieben, was einer mittleren Anzahl von ca. 50 Rückführzyklen des Extraktkonzentrats in die Polymerisation entspricht. Dabei wurden keinerlei Ausscheidungen von organischen oder anorganischen Bestandteilen während des Prozesses, insbesondere an Wärmetauscherflächen, beobachtet.

15

20

25

30

35

40

45

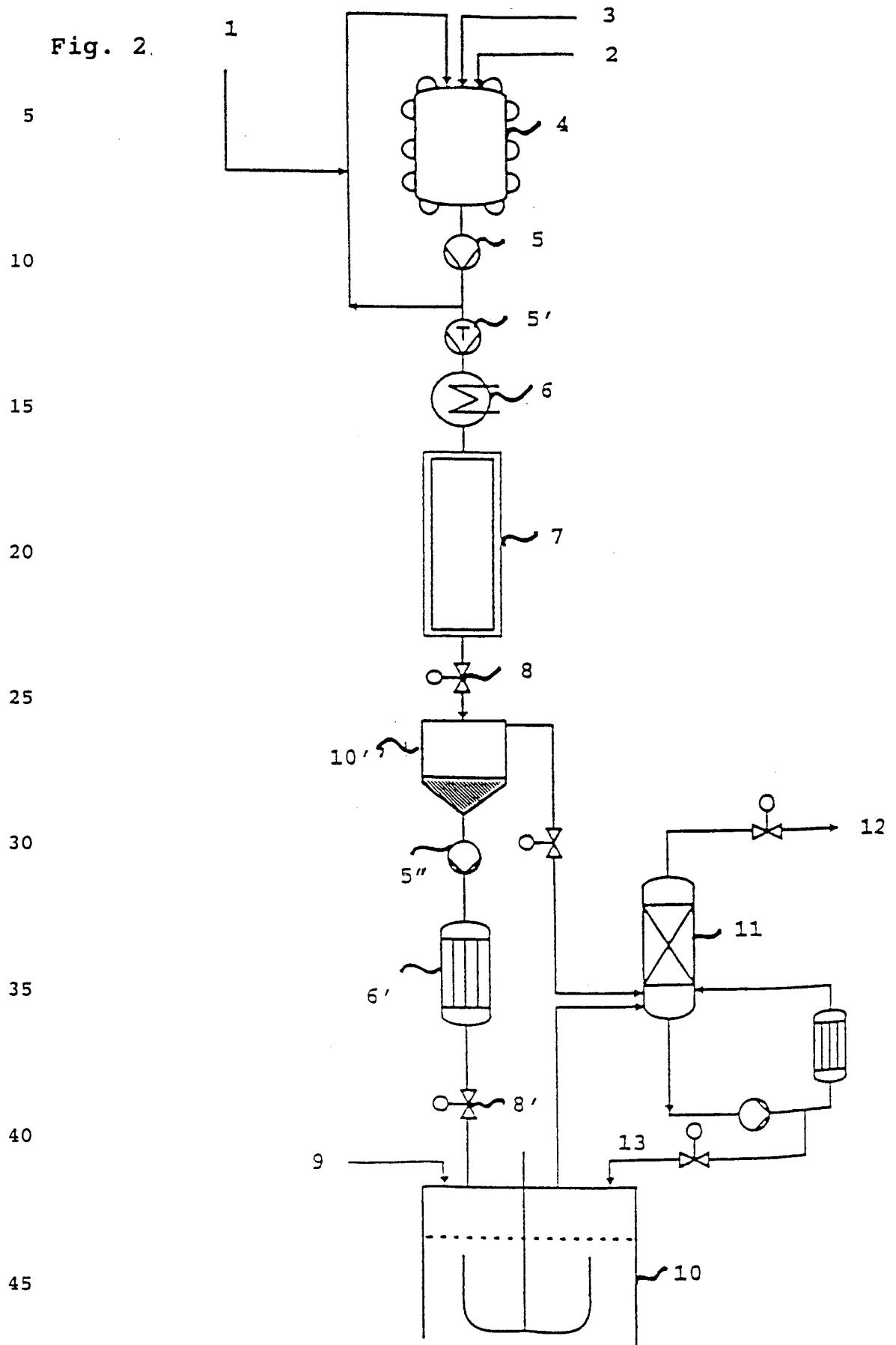
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus mindestens einem Lactam und gegebenenfalls weiteren Monomeren und üblichen Zusatz- und Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) das Extraktwasser aus der Extraktion von Polyamid auf einen Extraktgehalt von höchstens 85 Gew.-% aufkonzentriert,
 - b) den Wassergehalt des erhaltenen Konzentrates durch Zugabe von frischem Lactam auf 0,5 bis 13 Gew.-% einstellt,
 - c) das erhaltene Gemisch der Polymerisation unter polyamidbildenden Bedingungen unterwirft und
 - d) während der Polymerisation mindestens eine adiabatische Entspannung zur Verringerung des Wassergehaltes vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Extraktwasser auf einen Extraktgehalt von 70 bis 85 Gew.-% aufkonzentriert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Extraktwasser aus der Extraktion von pigmenthaltigem Polyamid stammt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Teil des in Stufe b) zugegebenen, frischen Lactams vor der Aufkonzentrierung zugibt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt in Stufe b) auf 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 7 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-%, eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch in Stufe c) auf eine Temperatur im Bereich von 230 bis 310 °C und einen Druck im Bereich von 5 bis 40 bar bringt, anschließend mindestens eine adiabatische Entspannung vornimmt und das nach dem Entspannen erhaltene Produkt in mindestens einer Reaktionszone nachpolymerisiert.

15

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach dem Entspannen erhaltene Produkt in einer ersten Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von 230 bis 310 °C und einem Druck im Bereich von 5 bis 40 bar weiterpolymerisiert, anschließend erneut eine adiabatische Entspannung vornimmt und schließlich in einer zweiten Reaktionszone nachpolymerisiert.
- 5
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das aus Stufe b) erhaltene Gemisch in einer ersten Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von 230 bis 310 °C und einem Druck im Bereich von 5 bis 40 bar polymerisiert, anschließend adiabatisch entspannt und in einer weiteren Reaktionszone nachpolymerisiert.
- 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die adiabatische Entspannung auf einen Druck im Bereich von 0,1 mbar bis 1,5 bar durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das aus Stufe b) erhaltene Gemisch in einer ersten Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von 230 bis 310 °C und einem Druck im Bereich von 5 bis 40 bar polymerisiert, anschließend eine adiabatische Entspannung auf einen Druck im Bereich von 6 bis 15 bar vornimmt, das entspannte Produkt erneut auf eine Temperatur im Bereich von 230 bis 310 °C und einen Druck im Bereich von 5 bis 40 bar bringt, dann einer weiteren adiabatischen Entspannung auf einen Druck im Bereich von 0,1 mbar bis 1,5 bar unterwirft und schließlich nachpolymerisiert.
- 15
- 20
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachpolymerisation bei einer um 5 bis 20 °C niedrigeren Temperatur als die vorausgehende Polymerisation und insbesondere bei 260 bis 270 °C durchführt.
- 25
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lactam Caprolactam verwendet.

Fig. 2.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G69/14 C08G69/46

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 771 834 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 7 May 1997 see example 1 see claims 1,7-9 ----	1-12
A	EP 0 745 631 A (BAYER AG) 4 December 1996 cited in the application ----	1-12
A	EP 0 306 872 A (BASF AG) 15 March 1989 cited in the application -----	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 1999

Date of mailing of the international search report

31/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0771834 A	07-05-1997	JP 9188758 A	22-07-1997
		US 5777067 A	07-07-1998
EP 0745631 A	04-12-1996	DE 19519819 A	05-12-1996
		DE 59600398 D	10-09-1998
		ES 2119531 T	01-10-1998
		JP 8333449 A	17-12-1996
		US 5703204 A	30-12-1997
EP 0306872 A	15-03-1989	DE 3730538 A	30-03-1989
		CA 1329672 A	17-05-1994
		JP 1104618 A	21-04-1989
		US 4879120 A	07-11-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07579

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G69/14 C08G69/46

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 771 834 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 7. Mai 1997 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche 1,7-9 ---	1-12
A	EP 0 745 631 A (BAYER AG) 4. Dezember 1996 in der Anmeldung erwähnt ---	1-12
A	EP 0 306 872 A (BASF AG) 15. März 1989 in der Anmeldung erwähnt -----	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07579

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0771834 A	07-05-1997	JP 9188758 A	22-07-1997
		US 5777067 A	07-07-1998
EP 0745631 A	04-12-1996	DE 19519819 A	05-12-1996
		DE 59600398 D	10-09-1998
		ES 2119531 T	01-10-1998
		JP 8333449 A	17-12-1996
		US 5703204 A	30-12-1997
EP 0306872 A	15-03-1989	DE 3730538 A	30-03-1989
		CA 1329672 A	17-05-1994
		JP 1104618 A	21-04-1989
		US 4879120 A	07-11-1989