

(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
3. September 2015 (03.09.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/128021 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 73/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/077480

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2014 (12.12.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14156697.6 26. Februar 2014 (26.02.2014) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder: MÜLLER, Christoph; Joseph-Haydn-Str. 3-5,
68165 Mannheim (DE). REISSNER, Thomas;
Struvestraße 17, 68199 Mannheim (DE). ALTENHOFF,
Ansgar Gereon; Rahmengasse 6, 69120 Heidelberg (DE).
KUNST, Andreas; Welsersstr. 24, 67063 Ludwigshafen
(DE). MÜLLER, Christian; Neckarpromenade 25, 68167
Mannheim (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, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING POLYAMINES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMINEN

(57) Abstract: The present invention relates to a process for preparing polyamines having a mean molecular weight of ≥ 203 g/mol, in which the deviation from the mean molecular weight per °C of change in the reaction temperature is < 19% of the mean molecular weight, by polycondensation of diamines in the liquid phase in the presence of heterogeneous catalysts based on transition metals of the eighth to eleventh transition groups of the Periodic Table of the Elements and hydrogen at temperatures of 100 to 250°C and pressures in the range from 60 to 150 bar, to the polyamines obtainable by this process, and to the use of the polyamines.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyaminen mit einem mittleren Molekulargewicht von ≥ 203 g/mol, bei dem die Abweichung vom mittlerem Molekulargewicht pro geänderten °C der Reaktionstemperatur < 19% des mittleren Molekulargewichtes ist, durch Polykondensation von Diaminen in der Flüssigphase in Gegenwart von heterogenen Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetallen der achten bis elften Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, und Wasserstoff bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 250°C, und Drücken im Bereich von 60 bis 150 bar, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polyamine, sowie die Verwendung der Polyamine.



WO 2015/128021 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyaminen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyaminen mit einem mittleren Molekulargewicht von ≥ 203 g/mol, bei dem die Abweichung vom mittlerem Molekulargewicht pro geänderten °C der Reaktionstemperatur $< 19\%$ des mittleren Molekulargewichtes ist, durch Polykondensation von Diaminen in der Flüssigphase in Gegenwart von heterogenen Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetallen der achten bis elften Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und Wasserstoff bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 250°C und Drücken im Bereich von 60 bis 150 bar, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polyamine, sowie die Verwendung der Polyamine.

15 Polymere, die ein definiert eingestelltes mittleres Molekulargewicht aufweisen, sind zur Herstellung unterschiedlicher Kunststoffe sehr gefragt, da ihr enges, definiertes Molekulargewicht zu neuen gut charakterisierbaren und/oder einstellbaren Stoffeigenschaften für die hergestellten Polymere führt. Verfahren, mit denen das mittlere Molekulargewicht in einem Prozess eng eingestellt werden kann, sind daher für den Endanwender der Polymere von größtem Interesse, um gezielte Eigenschaften der Polymere zu variieren.

20 Aus DE 2 439 275 ist bekannt, Ethylendiamin in Gegenwart von Übergangsmetallen der achten bis elften Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Katalysatoren zu den Ethylendiamin-Oligomeren Diethylentriamin (DETA) und Triethylentetramin (TETA) umzusetzen. Als Katalysatoren explizit genannt werden Kupfer und Nickel oder Kupfer, Nickel und Kobalt enthaltende Katalysatoren. Allgemein lassen sich z.B. folgende Übergangsmetalle wirkungsvoll verwenden: Ni, Co, Pd, Ru, Pt. Die Umsetzung erfolgt bei 100 bis 150°C, bevorzugt in Gegenwart von Wasserstoff. Der Wasserstoffdruck ist in weiten Grenzen variierbar. Er kann bis 250 bar betragen. Die Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Polyamine, die einen abgereicherten Leichtsiederanteil und eine Abweichung vom gewünschten mittleren Molekulargewicht pro geänderten °C von bevorzugt < 19 Gew.-% aufweisen werden in DE 2 439 275 nicht beschrieben.

35 DE 2 540 871 stellt eine weitere Ausgestaltung von DE 2 439 275 dar. Anstelle von Ethylendiamin wird 1,3-Propylendiamin verwendet und unter ähnlichen Bedingungen wie in DE 2 439 275 zu Dipropylentriamin und Tripropylentetramin umgesetzt. Gearbeitet wird bei 50 bis 250°C, bevorzugt 120 bis 180°C, Drücken von 1 bis 500 bar, bevorzugt 25 bis 200 bar. Es werden die gleichen Katalysatoren wie in DE 2 439 275 beansprucht. In den beiden Ausführungsbeispielen wird ein Katalysator eingesetzt, der 4 Gew.-% Cu, 8 Gew.-% Co und 9 Gew.-% Ni enthält. DE 2 540 871 beschreibt jedoch nicht ein Verfahren, mit dem man gezielt Polyamine mit einen abgereicherten Leichtsiederanteil, die deutlich höhere und enge, definierte mittlere Molekulargewichte aufweisen, herstellen kann.

WO 2006/082 203 A1 beschreibt die kontinuierliche Herstellung von Dipropylentriamin durch Umsetzung von 1,3-Propylendiamin an Heterogenkatalysatoren in einer Reaktionskolonne. In WO 2006/082203 wird jedoch nicht die Herstellung von Polyaminen beschrieben. Des Weiteren wird bei Drücken im Bereich von 0 bis 20 bar gearbeitet.

5

WO 92/17 437 (BP Chemicals, Prior.28.03.1991) offenbart die Umsetzung von 1,6-Hexamethyldiamin bei 130 bis 150°C und Normaldruck in Gegenwart von Raney-Nickel. Als Hauptprodukte werden Dimere und Trimere erhalten. Ein Verfahren zur Herstellung von Polyaminen wird in WO 92/17437 nicht beschrieben.

10

Als nächstliegender Stand der Technik wird DE 2 605 212 angesehen. Hier wird beschrieben, dass man die Umsetzung von 1,2- bzw. 1,3-Propylendiamin bis zu beliebigem Umsatz führen kann. Der Vergleich der Beispiele 1 und 2 zeigt, dass der Umsatz der Diamine zu Hochsiedern (Polymeren) mit der Temperatur ansteigt. So wird aus 1,3-Propylendiamin bei 160°C und einem Wasserstoffdruck von 50 bar in Gegenwart von reduziertem Cobaltoxid 72Gew.-% Polyamin (Beispiel 1), bei 180°C unter sonst gleichen Bedingungen mehr als 90 Gew.-% Polyamin (Beispiel 2) erhalten. Angaben wie man Polyamine mit einem engen, definierten mittleren Molekulargewicht erhalten kann, werden in DE 2 605 212 nicht beschrieben.

15

DE 2 842 264 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyhexamethylenpolyaminen durch Umsetzung von Hexamethyldiamin in Gegenwart eines Palladium-Katalysators aus der Gruppe metallisches Palladium oder Palladiumverbindungen. Gearbeitet wird bei 50 bis 300°C, vorzugsweise 120 bis 250°C. Wasserstoff wird bei der erfindungsgemäßen Umsetzung nicht verwendet. DE 2 842 264 beschreibt, dass der Polymerisationsgrad durch die Reaktionsbedingungen, wie Reaktionstemperatur, Verweilzeit oder Katalysatormenge gesteuert werden kann. So werden Produkte mit niedrigem Polymerisationsgrad erhalten, wenn die Menge an Katalysator hoch ist, mit hohem Polymerisationsgrad, wenn die Katalysatormenge niedrig ist (Seite 19, zweiter Absatz). Nachteilig an DE 2 842 264 sind die langen Reaktionszeiten von bis zu 98 Stunden (Beispiel 13) und die hohen Katalysatormengen (Beispiel 1: 30 Stunden Reaktionszeit und 5,3 g Palladiumschwarz, bezogen auf 116 g Hexamethyldiamin). Die Reaktionszeit lässt sich zwar durch hohe Temperaturen deutlich verringern (Beispiel 5: 0,5 Stunden bei 220°C). Hohe Temperaturen führen aber zur erhöhter Bildung von Nebenprodukten (Seite 17, zweiter Absatz).

25

30

In der noch nicht veröffentlichten Anmeldung EP 13157314.9 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyaminen durch Polykondensation an einem Cobalt-Festbettkatalysator beschrieben, bei dem auch der Druck konstant um die 50 bar gehalten wird, wobei hierfür zusätzlicher Wasserstoff oder Inertgas aufgedrückt wird und das entstehende Ammoniak samt Gas aus dem Verfahren entfernt wird. Jedoch wird hier weder beschrieben, dass durch kleine Temperaturschwankungen bereits extreme Abweichungen im mittleren eingestellten Molekulargewicht entstehen noch dass diese Temperaturschwankungen unerheblich werden je

40

höher der Druck bei der Polykondensation liegt. Desweiteren wird nicht beschrieben wie Leichtsieder gezielt abgereichert werden.

5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Verfahren zur Herstellung von Poly-
aminen bereit zu stellen, bei dem bereits kleine Temperaturschwankungen zu keinen nen-
nenswerten Abweichungen im eingestellten Molekulargewicht führen, bei deren Herstellung
keine großen Mengen an Katalysator eingesetzt werden müssen oder aufwendige apparative
Maßnahmen erforderlich sind, um ein enges, definiertes mittleres Molekulargewicht zu errei-
chen und damit die Stoffeigenschaften des erhaltenen Polyamins gezielt einstellen zu kön-
10 nen und deren Leichtsieder (monomere Diamine und Oligomere der Diamine) weitestgehend
abgereichert sind.

Leichtsiederkomponenten sind monomere Diamine und Oligomere von Diaminen mit einen
Siedepunkt kleiner $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt von $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 10
15 mbar. Abgereichert bedeutet, Konzentrationen von $< 5\text{ Gew.}\%$, bevorzugt $< 1\text{ Gew.}\%$, be-
sonders bevorzugt $< 0,1\text{ Gew.}\%$ im erhaltenen Wertprodukt-Strom der Polyamine.

Die Leichtsieder (monomere Diamine und Oligomere der Diamine) werden bei Drücken von
0,5 bis 1000 mbar, bevorzugt 0,5-500 mbar, besonders bevorzugt 0,5-50 mbar und Tempe-
20 raturen von $150\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $165\text{--}265\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $180\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitestge-
hend abgereichert, wobei weitestgehend abgereichert einen Leichtsiederanteil von $< 5\text{ Gew.}\%$
%, bevorzugt $< 1\text{ Gew.}\%$, besonders bevorzugt $< 0,1\text{ Gew.}\%$ bedeutet.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyaminen mit einem
25 mittleren Molekulargewicht von $\geq 203\text{ g/mol}$, bei dem die Abweichung vom mittleren Moleku-
largewicht pro geänderter $^{\circ}\text{C}$ der Reaktionstemperatur $< 19\%$ des mittleren Molekularge-
wichts ist, durch Polykondensation von Diaminen in der Flüssigphase in Gegenwart von
Wasserstoff und Katalysatoren auf der Basis von Metallen der 8. bis 11. Nebengruppe des
Periodensystems der Elemente, wobei der Druck während der Polykondensation durch kon-
30 tinuierlich zugeführtes Inertgas und/oder Wasserstoff konstant gehalten wird und das Inert-
gas und/ oder der Wasserstoff und das entstehende Ammoniak aus dem Reaktor während
der Reaktion entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensation bei 100 bis
250 $^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von 60 bis 150 bar durchgeführt wird.

35 Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die erhalte-
nen Polyamine einen Leichtsiederanteil von $< 5\text{ }\%$ aufweisen.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Polykon-
densation bei 130 bis 180 $^{\circ}\text{C}$ und 75 bis 200 bar durchgeführt wird.

40

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das verwen-
dete Gas ausschließlich Wasserstoff ist.

Weiterhin bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Diamine ausgewählt sind aus der Gruppe von Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,2-Butylendiamin, 1,5-Diaminopentan, 1,2-Diaminopentan, 1,5-Diamino-2methylpentan, 1,6-Diaminohexan, 1,2-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,2-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,2-Diaminooctan, 1,9-Nonamethylendiamin, 1,10-Decamethylendiamin, 1,2-Diaminodekan, 1,11-Undecamethylendiamin, 1,2-Diaminoundekan, 1,12-Dodecamethylendiamin, 1,2-Diaminododekan, 2,2-Dimethylenpropan, 1,3-diamin, 4,7,10-Trioxatridekan-1,3-diamin, 4,9-Dioxydedekan-1,12-diamin, 3-(Methylamino)propylamin und Mischungen hieraus.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die Temperatur im Bereich von 150 bis 180°C und der Druck im Bereich von 75 bis 100 bar liegt und als Diamin 1,3-Propandiamin eingesetzt wird

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator für die Polykondensation solche eingesetzt werden, deren Katalysatorvorläufer ein oder mehrere Oxide der Elemente Cu, Co und /oder Ni enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polyamine mit einem mittleren Molekulargewicht von ≥ 203 g/mol, bei dem die Abweichung vom mittlerem Molekulargewicht pro geänderten °C der Reaktionstemperatur $< 19\%$ des mittleren Molekulargewichts ist, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyamine als oder als Baustein für einen

- a) Haftvermittler, beispielsweise für Druckfarben für Laminatfolien;
- b) Hilfsmittel (Adhäsion), beispielsweise zur Herstellung von mehrlagigen Komposit-Folien, wobei nicht nur unterschiedliche Polymerschichten, sondern auch Metallfolien kompatibelisiert werden;
- c) Haftvermittler für Klebstoffe, beispielsweise in Verbindung mit Polyvinylalkohol, -butyrat, und -acetat und Styrol-Copolymeren, oder als Kohäsionspromotor für Etikettenklebstoffe;
- d) Primer in Lackanwendungen zur Verbesserung der Haftung auf Substraten wie Glas, Holz, Kunststoff und Metall;
- e) Stoff zur Verbesserung der Nasshaftung, beispielsweise in Standard-Dispersionsfarben sowie zur Verbesserung der Instantan-Regenbeständigkeit von Anstrichfarben beispielsweise für Fahrbahn-Markierungen;
- f) Komplexierungsmittel, insbesondere mit hohem Bindevermögen für Schwermetallen wie Hg, Pb, Cu, Ni;
- g) Flockungsmittel, beispielsweise in der Wasserbehandlung/Wasseraufbereitung;

5

- h) Penetrationshilfsmittel, beispielsweise für aktive Metallsalz-Formulierungen im Holzschutz;
- i) Korrosionsinhibitoren, beispielsweise für Eisen und Buntmetalle und in Bereichen der Benzinherstellung, der sekundären Ölförderung
- 5 j) Stoff zur Immobilisierung von Proteinen und Enzymen; Mikroorganismen bzw. als Immobilisieren der Träger von Enzymen und Mikroorganismen
- k) Stoff zur Blockierung und Abdichtung, beispielsweise Erdöl- und Erdgasindustrie;
- l) als Fixiermittel, beispielsweise in der Textilindustrie, insbesondere als formaldehydfreier Co-Fixierer;
- 10 m) Zusatzstoff im Kosmetikbereich, beispielsweise für Haarfestiger und -spülungen;
- n) Hilfsmittel in der Papierindustrie, beispielsweise zur Entwässerungsbeschleunigung, Störstoffeliminierung, Ladungsneutralisation und Papierbeschichtung als vielseitiges;
- o) Stoff zur Trennung von Öl und Wasser, beispielsweise in der Metallverarbeitenden Industrie;
- 15 p) Zusatz für Deponieabdichtungen;
- q) Flockungsmittel;
- r) Schwimmbeckenalgizid;
- s) Stoff zur Herstellung von Bitumen-Chemikalien durch Umsatz mit Fettsäuren;
- t) Anti-Quellmittel (anti-swelling agent), damit Ton verzögert Wasser aufnimmt;
- 20 u) Emulgator oder Emulsionsbrecher;
- v) Surfactant im Bereich Industrial Cleaning (IC) und Home -, Textile- und Personal Care;
- w) Holzschutzmittel;
- x) Stoff zur Herstellung von Komplexbildner (Polycarboxylaten);
- 25 y) Stoff zur Herstellung von Hilfsmitteln für den Erzabbau und Mineralienaufarbeitung;
- z) Dispergiermittel für Pigmente, Keramik, Ruß, Kohlenstoff, Kohlefasern, Metallpulver;
- aa) Stoff für die Gaswäsche als Absorptionsmittel von CO₂, NO_x, SO_x, Cl₂ und Aldehyden und zur Neutralisation von sauren Bestandteilen;
- 30 ab) Stoff zur Wasserenthärtung;
- ac) Kristallisationsinhibitor;
- ad) Rheologie-Modifizierer (Verdicker);
- ae) Hilfsmittel für die Gewinnung und Verarbeitung von Öl, Kohle und Erdgas;
- 35 af) Stoff zur Herstellung von synthetischem Gummi und Gummichemikalien;
- ag) Additiv in Kühlmitteln, Schmiermitteln und Kühlschmierstoffen;
- ah) Hilfsstoffe im Bereich der Bauchemie;
- ai) Bestandteil von Galvanisierbädern;
- aj) Stoff zur Herstellung von nichtviralen Genvektoren;
- 40 ak) Härter für Epoxy;
- al) Formulierungsmittel von Pflanzenschutzmitteln;

6

- am) Vernetzer zur Profilmodifikation (engl. conformance control) und selektiven Wasserabsperrmaßnahmen (engl. water shut-off) im Bereich der Öl- und Gasförderung;
- an) Biozid zur Verhinderung und Behandlung von Biofilmen;
- ao) Stoff zur Herstellung von Flammschutzmitteln;
- 5 ap) Starter für Polyole, als Vernetzer und Fänger von Aldehyden im Bereich der Polyurethane oder
- aq) Stoff zur Herstellung von Polyharnstoffen.

10 In der vorliegenden Erfindung ist nun gefunden worden, dass die Polykondensation von Diaminen gemäß dem Stand der Technik zur Herstellung von Polyaminen stark temperaturabhängig ist. Kleine Änderungen der Reaktionstemperatur führen zu großen Änderungen des Molekulargewichts. Dies ist nachteilig, weil durch diese Temperaturempfindlichkeit schon kleine, übliche Temperaturschwankungen im Prozess zu Polyaminen mit stark unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. feste, anstelle von flüssigen Produkten) führen.

15

Bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren wird in der Regel bei 40 bis 50 bar gearbeitet. Wie in Figur 1 zu sehen ist, bewirkt bereits eine Temperaturabweichung um $\pm 1^\circ\text{C}$ bei 50 bar, eine Abweichung in dem einzustellenden mittleren Molekulargewicht um ca. 140 g/mol, was einer 20%igen Abweichung vom einzustellenden mittleren Zielmolekulargewicht von 700 g/mol entspricht. Führt man dagegen die Reaktion bei 75 bar durch, so zeigt Figur 1, dass die Änderung des mittleren Molekulargewichts nur noch um 53 g/mol, was einer 11%igen Abweichung vom mittleren Zielmolekulargewicht von 450 g/mol entspricht, abweicht. Wird dagegen die Reaktion wie in Figur 1 gezeigt bei 100 bar durchgeführt, so ist die Abweichung nur noch geringfügig und liegt bei $<2\%$ von mittlerem Zielmolekulargewicht von 310 g/mol. Figur 1 belegt daher, dass eine Anhebung des Drucks zu einer Verminderung der Molekulargewichtsänderung durch Temperaturschwankungen führt. Für diese besondere Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens muss daher sowohl der Druck als auch die Temperatur optimal aufeinander abgestimmt sein. Insbesondere bevorzugt ist daher zur Herstellung von Polypropylenpolyamin einen Druck im Bereich von 75 bis 100bar und eine

20

25

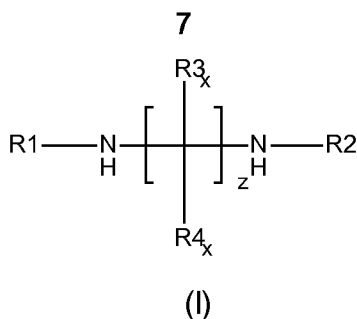
30

Als Ausgangsverbindungen werden bevorzugt Diamine (nachfolgend auch als „Monomere“ bezeichnet) eingesetzt.

35 Besonders bevorzugt werden aliphatische Alkylendiamine mit 2 oder mehr C-Atomen in der Alkylenkette eingesetzt.

Besonders bevorzugte aliphatische Alkylendiamine können durch Formel I beschrieben werden

40



und die Reste folgende Bedeutung haben:

- 5 R1 und R2 sind gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₇- bis C₁₂-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl oder C₃- bis C₈-Cycloalkyl, indem eine CH₂-Gruppe durch O, NH oder NR₁₀ ersetzt ist;

- 10 R_{3x} und R_{4x} sind gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₇- bis C₁₂-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl oder C₃- bis C₈-Cycloalkyl, indem eine CH₂-Gruppe durch O, NH oder NR₁₀ ersetzt ist;

R₁₀ ist lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₇- bis C₁₂-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl oder C₃- bis C₈-Cycloalkyl;

- 15 z ist ein Wert von 2 bis 20, bevorzugt von 3 bis 20;

und x ein Index, der alle Werte von 1 bis z annehmen kann.

- 20 Bevorzugt sind R₁, R₂, R_{3x} und R_{4x} Wasserstoff und z ein Wert von 3 bis 8.

Ganz besonders bevorzugte aliphatische Alkylendiamine sind

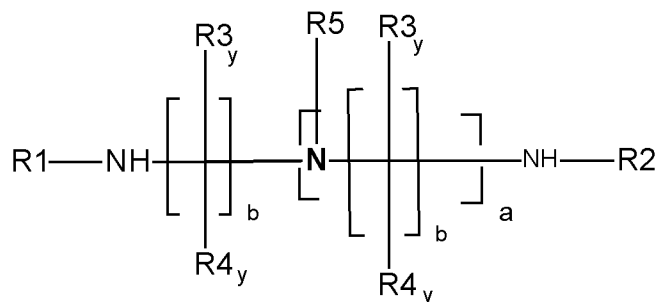
- Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,2-Butylendiamin, 1,5-Diaminopentan, 1,2-Diaminopentan, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 1,6-Diaminohexan, 1,2-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,2-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,2-Diaminooctan, 1,9-Nonamethylendiamin, 1,10-Decamethylendiamin, 1,2-Diaminodekan, 1,11-Undecamethylendiamin, 1,2-Diaminoundekan, 1,12-Dodecamethylendiamin, 1,2-Diaminododekan, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin, 4,7,10-Trioxatridekan-1,13-diamin, 4,9-Dioxadodekan-1,12-diamin und 3-(Methylamino)propylamin, oder Mischungen hieraus.

Insbesondere ganz besonders bevorzugt ist das Verfahren, wenn Ethylendiamin nur in Mischungen mit den obigen aliphatischen Alkylendiaminen eingesetzt wird. Insbesondere ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn Ethylendiamin als alleiniges einzusetzendes Diamin ausgenommen ist.

Weitere bevorzugte Diamine sind oligomere Polyalkylenamine aus 2 bis 5 Amineinheiten bestehen, oder Mischungen hieraus.

8

Besonders bevorzugte oligomere Polyalkylenamine können durch Formel II beschrieben werden



(II)

5

und die Reste folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3_y, R4_y und R5 sind gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₇- bis C₁₂-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl oder C₃- bis C₈-Cycloalkyl, indem eine CH₂-Gruppe durch O, NH oder NR₁₀ ersetzt ist;

10

R₁₀ die oben genannte Bedeutung hat;

a) ist ein Wert von 2 bis 5;

15

b) ein Wert von 2 bis 12 ist;

und y ein Index, der alle Werte zwischen 1 und b annehmen kann.

Ganz besonders bevorzugte Polyalkylenamine sind

20

N,N-Bis(3-aminopropyl)methylamin, Diethylentriamin (DETA), Triethyltetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA), Di-1,3-propylentriamin, Tri-1,3-propylentetramin und Tetra-1,3-propylenpentamin, Di-1,2-propylentriamin, Tri-1,2-propylentetramin und Tetra-1,2-propylenpentamin, Dihexamethylentriamin, Trihexamethylentetramin und Tetrahexamethylenpentamin.

25

Weitere bevorzugte Diamine sind cyclische Diamine, in denen die Aminogruppen entweder direkt oder indirekt an einen oder mehrere miteinander verbundene unsubstituierte oder substituierte cycloaliphatische, heteroaliphatische, aromatische oder heteroaromatische Ringe geknüpft sind.

30

Besonders bevorzugte cyclische Diamine sind alicyclische Diamine.

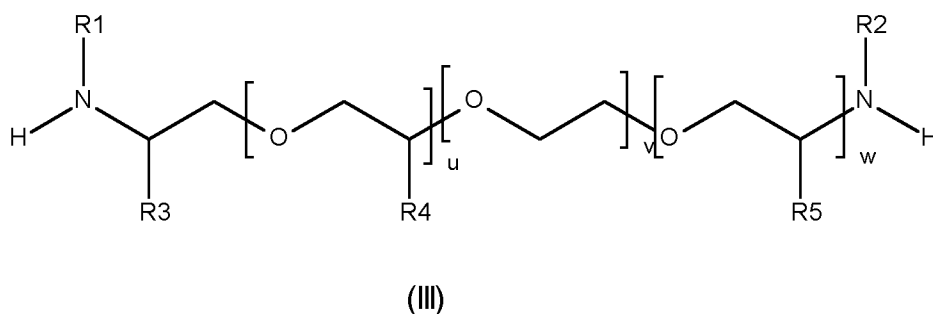
Bevorzugte alicyclische Diamine sind 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, [Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan], [Bis-(4-

amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan] oder [Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan], 3-(Cyclohexylamino)propylamin, Bis(Aminoethyl)piperazin und Bis(Aminomethyl)piperazin.

Besonders bevorzugte aromatische cyclische Diamine, aromatische Diamine, bei denen die Aminogruppe nicht direkt am aromatischen Kern substituiert ist.

Bevorzugte aromatische Diamine sind die isomeren Bis(Aminomethyl)-benzole, insbesondere Meta-Xylendiamin (MXDA), oder die isomeren Bis(Aminomethyl)-benzole, Isomere von Aminobenzylamin (2-Aminobenzylamin, 4-Aminobenzylamin), 4-(2-Aminoethyl)anilin, m-Xylylenediamin, o-Xylylenediamin, oder 2,2'-Biphenyldiamine, oder Oxydianiline, wie z.B. 4,4'-Oxydianilin, Isomere von Diaminofluoren, Isomere von Diaminophenanthren und 4,4'-Ethyldianilin.

Weitere bevorzugte Diamine sind Polyetheramine der Formel III



und die Reste folgende Bedeutung haben:

R1 und R2 sind gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₇- bis C₁₂-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl oder C₃- bis C₈-Cycloalkyl, indem eine CH₂-Gruppe durch O, NH oder NR₁₀ ersetzt ist;

R3, R4 und R5 sind gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₇- bis C₁₂-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl oder C₃- bis C₈-Cycloalkyl, indem eine CH₂-Gruppe durch O, NH oder NR₁₀ ersetzt ist;

R₁₀ ist lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₇- bis C₁₂-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl oder C₃- bis C₈-Cycloalkyl;

u, v und w sind unabhängig voneinander ein Wert von 0 bis 100.

Bevorzugt nehmen u und w einen Wert von 0 und v ein Wert > 0 ist an und die Substituenten R1 bis R5 sind bevorzugt Wasserstoff (Polyetheramine auf Basis von Ethylenglykol).

Weiterhin bevorzugt nimmt v einen Wert von 0 an und $(u+w)$ ein Wert von > 0 und die Substituenten R1 und R2 sind bevorzugt Wasserstoff und die Substituenten R3 bis R5 sind bevorzugt Methyl (Polyetheramine auf Basis von Propylenglykol).

- 5 Weiterhin bevorzugt nimmt v einen Wert von > 0 an und $(u+w)$ ein Wert von > 0 und die Substituenten R1 bis R2 sind bevorzugt Wasserstoff und die Substituenten 3 bis R5 sind bevorzugt Methyl (Block-Polyetheramine mit einem mittleren Block auf Basis von Polyethylenglykol und äußeren Blöcken auf Basis von Propylenglykol).
- 10 Ganz besonders bevorzugt Polyetherdiamine sind 4,7,10-Trioxatridekan-1,13-diamin, 4,9-Dioxadodekan-1,12-diamin und sogenannte Jeffamine® der Fa. Huntsman, insbesondere Jeffamin D230, Jeffamin D400, Jeffamin D2000, Jeffamin D4000, Jeffamin ED600, Jeffamin ED900, Jeffamin ED2003, Jeffamin EDR148 und Jeffamin EDR176 (Bezeichnungen aus der Produktbroschüre der Fa. Alfa Chemicals Ltd mit der Referenznummer „Hunt32“).
- 15

Bevorzugt können in das Verfahren 80 mol% und mehr, besonders bevorzugt 90 mol% und mehr, ganz besonders bevorzugt 95 mol% und mehr und insbesondere bevorzugt 99 mol% und mehr der oben genannten bifunktionelle Monomere eingesetzt werden.

- 20 Ganz besonders bevorzugt werden neben Diaminen keine weiteren Monomere in das Verfahren eingesetzt.

Katalysatoren

- 25 Als Katalysatoren für die Umsetzung von Diaminen zu Polyaminen können insbesondere Katalysatoren eingesetzt werden, die ein oder mehrere Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), bevorzugt Co, Ni, Ru, Cu oder Pd, besonders bevorzugt Co, Ni und/oder Cu enthalten (nachfolgend auch als katalytisch aktive Metalle bezeichnet).
- 30 Die oben genannten Katalysatoren können in üblicher Weise mit Promotoren, beispielsweise mit Chrom, Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Titan, Zinn, Metallen der Alkaligruppe, Metallen der Erdalkaligruppe und/oder Phosphor dotiert sein.
- 35 Als Katalysatoren können bevorzugt sogenannte Skelett-Katalysatoren (auch als Raney®-Typ bezeichnet, nachfolgend auch: Raney-Katalysator) eingesetzt werden, die durch Auslaugen (Aktivierung) einer Legierung aus Katalysator, reaktivem Metall und einer weiteren Komponente (bevorzugt Al) erhalten werden. Bevorzugt werden Raney-Nickel-Katalysatoren oder Raney-Cobalt-Katalysatoren eingesetzt.
- 40 Als Katalysatoren werden weiterhin bevorzugt Pd- oder Pt-Trägerkatalysatoren eingesetzt. Bevorzugte Trägermaterialien sind Aktivkohle, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 und SiO_2 .

Ganz besonders bevorzugt werden in das erfindungsgemäße Verfahren Katalysatoren eingesetzt, die durch Reduktion von sogenannten Katalysatorvorläufern hergestellt werden.

- 5 Der Katalysatorvorläufer enthält eine aktive Masse, die eine oder mehrere katalytisch aktive Komponenten, ggf. Promotoren und optional ein Trägermaterial enthält.

Bei den katalytisch aktiven Komponenten handelt es sich um sauerstoffhaltige Verbindungen der oben genannten katalytisch aktiven Metalle, beispielsweise und deren Metalloxide bzw.
10 Hydroxide, wie CoO, NiO, CuO und/oder deren Mischoxide.

Im Rahmen dieser Anmeldung wird der Begriff katalytisch aktive Komponenten für oben genannte sauerstoffhaltige Metallverbindungen verwendet, soll aber nicht implizieren, dass diese sauerstoffhaltigen Verbindungen an sich bereits katalytisch aktiv sind. Die katalytisch aktiven Komponenten weisen in der Regel erst nach erfolgter Reduktion eine katalytische Aktivität in der erfindungsgemäßen Umsetzung auf.
15

Besonders bevorzugt sind Katalysatorvorläufer enthalten ein oder mehrere Oxide der Elemente Cu, Co und Ni, wie die
20 in EP-A-0636409 offenbarten Oxidgemische, die vor der Reduktion mit Wasserstoff 55 bis 98 Gew.-% Co, berechnet als CoO, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, berechnet als H_3PO_4 , 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan, berechnet als MnO_2 , und 0,2 bis 15 Gew.-% Alkali, berechnet als M_2O (M = Alkali), enthalten, oder

25 in EP-A-0742045 offenbarte Oxidgemische, die vor der Reduktion mit Wasserstoff 55 bis 98 Gew.-% Co, berechnet als CoO, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, berechnet als H_3PO_4 , 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan, berechnet als MnO_2 , und 0,05 bis 5 Gew.-% Alkali, berechnet als M_2O (M = Alkali) enthalten, oder

30 in EP-A-696572 offenbarte Oxidgemische, die vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO_3 , und 0
35 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 bzw. MnO_2 , enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 8, offenbarte Katalysator mit der Zusammensetzung 31,5 Gew.-% ZrO_2 , 50 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO und 1,5 Gew.-% MoO_3 , enthalten oder

40 in EP-A-963975 offenbarte Oxidgemische, die vor der Reduktion mit Wasserstoff 22 bis 45 Gew.-% ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO,

wobei das molare Ni : Cu-Verhältnis größer 1 ist, 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al₂O₃ bzw. MnO₂, und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 17, offenbarte Katalysator A mit der Zusammensetzung 33 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO₂, 28 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, 11 Gew.-% Cu, berechnet als CuO und 28 Gew.-% Co, berechnet als CoO, enthalten.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind 50 bis 100 mol%, besonders bevorzugt 60 bis 99 mol% und ganz besonders bevorzugt 75 bis 98 mol% der in der katalytisch aktiven Masse enthaltenen katalytisch aktiven Metalle ein oder mehrere Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu, Co und Ni.

Insbesondere ganz besonders bevorzugt sind Cobaltvollkontaktkatalysatoren wie sie in EP 0636409 und EP 0742045 beschrieben sind.

Das molare Verhältnis der Atome der Komponenten der aktiven Masse zueinander kann mittels bekannten Methoden der Elementaranalyse, beispielsweise der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), der Atomemissionsspektrometrie (AES), der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder der ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) gemessen werden. Das molare Verhältnis der Atome der Komponenten der aktiven Masse zueinander kann aber auch rechnerisch bestimmt werden, beispielsweise dadurch, dass die Einwaagen der verwendeten Verbindungen, die die Komponenten der aktiven Masse enthalten, bestimmt werden und die Anteile der Atome der Komponenten der aktiven Masse aufgrund der bekannten Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen bestimmt werden, so dass das atomare Verhältnis aus den Einwaagen und der stöchiometrischen Formel der eingesetzten Verbindung berechnet werden kann. Natürlich kann die stöchiometrische Formel der eingesetzten Verbindungen auch experimentell bestimmt werden, beispielsweise durch ein oder mehrere der oben genannten Methoden.

Je nach durchgeführtem Verfahren (Suspensionspolymerisation, Wirbelschichtverfahren, Festbettpolymerisation) werden die Katalysatoren als Pulver, Splitt oder Formkörper (bevorzugt Extrudate oder Tabletten) eingesetzt.

Die Katalysatoren bzw. Katalysatorvorläufer werden bevorzugt in Form von Formkörpern in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

Als Formkörper eignen sich solche mit beliebiger Geometrie bzw. Form. Bevorzugte Formen sind Tabletten, Ringe, Zylinder, Sternstränge, Wagenräder oder Kugeln. Besonders bevorzugt sind Tabletten, Ringe, Zylinder, Kugeln oder Sternstränge. Ganz besonders geeignet ist die Strangform.

Tränkung

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Katalysatoren in Form von Formkörpern in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt, die durch Tränkung (Imprägnierung) von Trägermaterialien hergestellt werden, die oben genannte Geometrie aufweisen oder die nach der Tränkung zur Formkörpern, die die oben genannte Geometrie aufweisen verformt werden.
- 10 Als Trägermaterialien kommen beispielsweise Kohlenstoff, wie Graphit, Ruß, Graphen, Kohlenstoffnanoröhrchen und/oder Aktivkohle, Aluminiumoxid (gamma, delta, theta, alpha, kappa, chi oder Mischungen daraus), Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Zeolithe, Alumosilicate oder deren Gemische in Betracht.
- 15 Die Tränkung der obengenannten Trägermaterialien kann nach den üblichen Verfahren erfolgen (A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York, 1983), beispielsweise durch Aufbringung einer Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen. Als Metallsalze kommen in der Regel wasserlösliche Metallsalze, wie die Nitrate, Acetate oder Chloride der entsprechenden katalytisch aktiven Komponenten oder Dotierelemente in Betracht, wie Co-Nitrat oder Co-Chlorid. Im Anschluss wird das
- 20 getränkte Trägermaterial in der Regel getrocknet und ggf. calciniert.
- Die Calcinierung wird im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, insbesondere bei 450 bis 550°C ausgeführt.
- 25 Die Tränkung kann auch nach der sogenannten "incipient wetness-Methode" erfolgen, bei der das Trägermaterial entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.
- 30 Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und ggf. zu calcinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft dann anzuwenden, wenn das Trägermaterial in größerer Menge mit Metallsalzen beaufschlagt werden soll. Zur Aufbringung mehrerer Metallkomponenten auf das Trägermaterial, kann die Tränkung gleichzeitig mit allen Metallsalzen oder in beliebiger Reihenfolge der einzelnen Metallsalze
- 35 nacheinander erfolgen.
- Bevorzugt werden Trägermaterialien eingesetzt, die bereits die zu vor beschriebene bevorzugte Geometrie der Formkörper aufweisen.
- 40 Es ist jedoch auch möglich Trägermaterialien einzusetzen, die als Pulver oder Splitt vorliegen, und getränkten Trägermaterialien einer Formgebung zu unterziehen.

So kann beispielsweise das imprägnierte und getrocknete bzw. calcinierten Trägermaterial konditioniert werden.

5 Die Konditionierung kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass man das getränkte Trägermaterial durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt.

10 Nach der Vermahlung kann das konditionierte, getränkte Trägermaterial mit Formhilfsmitteln wie Graphit, oder Stearinsäure vermischt werden und zu Formkörpern weiterverarbeitet werden.

Gängige Verfahren der Formgebung sind beispielsweise im Ullmann [Ullmann's Encyclopedia Electronic Release 2000, Kapitel: "Catalysis and Catalysts", Seiten 28-32] und von Ertl et al. [Ertl, Knözinger, Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997, Seiten 98 ff] beschrieben.

15 Gängige Verfahren der Formgebung sind beispielsweise Extrusion, Tablettieren, d.h. mechanisches Verpressen oder Pelletieren, d.h. Kompaktieren durch kreisförmige und/oder rotierende Bewegungen.

20 Durch den Prozess der Formgebung können Formkörper mit der oben genannten Geometrie erhalten werden.

25 Nach der Konditionierung bzw. Formgebung erfolgt in der Regel eine Temperung. Die Temperaturen bei der Temperung entsprechen üblicherweise den Temperaturen bei der Calcinierung.

Mischfällung

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Formkörper in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt, die durch eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt werden und die so ausgefällten Katalysatorvorläufer einer Formgebung unterzogen werden.

35 Dazu wird in der Regel eine lösliche Verbindung der entsprechenden aktiven Komponente, der Dotierelemente und ggf. eine lösliche Verbindung eines Trägermaterials in einer Flüssigkeit in der Wärme und unter Rühren so lange mit einem Fällungsmittel versetzt, bis die Fällung vollständig ist.

40 Als Flüssigkeit wird in der Regel Wasser eingesetzt.

Als lösliche Verbindung der aktiven Komponenten kommen üblicherweise die entsprechenden Metallsalze, wie die Nitrate, Sulfate, Acetate oder Chloride, der voranstehend genannten Metalle in Betracht.

- 5 Als lösliche Verbindungen eines Trägermaterials werden in der Regel wasserlösliche Verbindungen von Ti, Al, Zr, Si etc., beispielsweise die wasserlöslichen Nitrate, Sulfate, Acetate oder Chloride dieser Elemente, verwendet.

- 10 Als lösliche Verbindungen der Dotierelemente werden in der Regel wasserlösliche Verbindungen der Dotierelemente, beispielsweise die wasserlöslichen Nitrate, Sulfate, Acetate oder Chloride dieser Elemente, eingesetzt.

Üblicherweise werden bei den Fällungsreaktionen die löslichen Verbindungen durch Zugabe eines Fällungsmittels als schwer- oder unlösliche, basische Salze gefällt.

- 15 Als Fällungsmittel werden bevorzugt Laugen, insbesondere Mineralbasen, wie Alkalimetallbasen eingesetzt. Beispiele für Fällungsmittel sind Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid.

- 20 Als Fällungsmittel können auch Ammoniumsalze, beispielsweise Ammoniumhalogenide, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydroxid oder Ammoniumcarboxylate eingesetzt werden.

Die Fällungsreaktionen können z.B. bei Temperaturen von 20 bis 100°C, besonders 30 bis 90°C, insbesondere bei 50 bis 70°C, durchgeführt werden.

- 25 Die bei den Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im Allgemeinen chemisch uneinheitlich und enthalten in der Regel Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und/oder Hydrogencarbonate der eingesetzten Metalle. Es kann sich für die Filterbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von
30 Luft, sich selbst überlässt.

Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden üblicherweise verarbeitet, indem sie gewaschen, getrocknet, calciniert und konditioniert werden.

- 35 Nach dem Waschen werden die Niederschläge im Allgemeinen bei 80 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 150°C, getrocknet und anschließend calciniert.

Die Calcinierung wird im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, insbesondere bei 450 bis 550°C ausgeführt.

- 40 Nach der Calcinierung werden die durch Fällungsreaktionen erhaltenen pulverförmigen Katalysatorvorläufer üblicherweise konditioniert.

Die Konditionierung kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass man den Fällungskatalysator durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt.

Nach der Vermahlung kann der durch Fällungsreaktionen erhaltenen Katalysatorvorläufer mit Formhilfsmitteln wie Graphit, oder Stearinsäure vermischt werden und zu Formkörpern weiterverarbeitet werden.

Gängige Verfahren der Formgebung sind beispielsweise im Ullmann [Ullmann's Encyclopedia Electronic Release 2000, Kapitel: "Catalysis and Catalysts", Seiten 28-32] und von Ertl et al. [Ertl, Knözinger, Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997, Seiten 98 ff] beschrieben.

Gängige Verfahren der Formgebung sind beispielsweise Extrusion, Tablettieren, d.h. mechanisches Verpressen oder Pelletieren, d.h. Kompaktieren durch kreisförmige und/oder rotierende Bewegungen.

Durch den Prozess der Formgebung können Formkörper mit der oben genannten Geometrie erhalten werden.

Nach der Konditionierung bzw. Formgebung erfolgt in der Regel eine Temperung. Die Temperaturen bei der Temperung entsprechen üblicherweise den Temperaturen bei der Calcinierung.

Auffällung

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform können die Formkörper durch Auffällung hergestellt werden.

Unter Auffällung wird eine Herstellmethode verstanden, bei der ein schwer lösliches oder unlösliches Trägermaterial in einer Flüssigkeit suspendiert wird und nachfolgend lösliche Verbindungen, wie lösliche Metallsalze, der entsprechenden Metalloxide zugegeben werden, welche dann durch Zugabe eines Fällungsmittels auf den suspendierten Träger aufgefällt werden (z.B. beschrieben in EP-A2-1 106 600, Seite 4, und A. B. Stiles, Catalyst Manufacture, Marcel Dekker, Inc., 1983, Seite 15).

Als schwer- bzw. unlösliche Trägermaterialien kommen beispielsweise Kohlenstoffverbindungen, wie Graphit, Ruß und/oder Aktivkohle, Aluminiumoxid (gamma, delta, theta, alpha, kappa, chi oder Mischungen daraus), Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Zeolithe, Alumosilicate oder deren Gemische in Betracht.

Das Trägermaterial liegt in der Regel als Pulver oder Splitt vor.

Als Flüssigkeit, in der das Trägermaterial suspendiert wird, wird üblicherweise Wasser eingesetzt.

Als lösliche Verbindungen kommen die voranstehend genannten löslichen Verbindungen der aktiven Komponenten bzw. der Dotierelemente in Betracht.

Die Fällungsreaktionen können z.B. bei Temperaturen von 20 bis 100°C, besonders 30 bis 90°C, insbesondere bei 50 bis 70°C, durchgeführt werden.

5

Die bei den Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im Allgemeinen chemisch uneinheitlich und enthalten in der Regel Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und/oder Hydrogencarbonate der eingesetzten Metalle. Es kann sich für die Filterbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überlässt.

10

Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden üblicherweise verarbeitet, indem sie gewaschen, getrocknet, calciniert und konditioniert werden.

15

Nach dem Waschen werden die Niederschläge im Allgemeinen bei 80 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 150°C, getrocknet und anschließend calciniert.

Die Calcinierung wird im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, insbesondere bei 450 bis 550°C ausgeführt.

20

Nach der Calcinierung werden die durch Fällungsreaktionen erhaltenen pulverförmigen Katalysatorvorläufer üblicherweise konditioniert.

25

Die Konditionierung kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass man den Fällungskatalysator durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt.

Nach der Vermahlung kann der durch Fällungsreaktionen erhaltenen Katalysatorvorläufer mit Formhilfsmitteln wie Graphit, oder Stearinsäure vermischt werden und zu Formkörpern weiterverarbeitet werden.

30

Gängige Verfahren der Formgebung sind beispielsweise im Ullmann [Ullmann's Encyclopedia Electronic Release 2000, Kapitel: "Catalysis and Catalysts", Seiten 28-32] und von Ertl et al. [Ertl, Knözinger, Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997, Seiten 98 ff] beschrieben.

35

Gängige Verfahren der Formgebung sind beispielsweise Extrusion, Tablettieren, d.h. mechanisches Verpressen oder Pellettieren, d.h. Kompaktieren durch kreisförmige und/oder rotierende Bewegungen.

40

Durch den Prozess der Formgebung können Formkörper mit der oben genannten Geometrie erhalten werden.

Nach der Konditionierung bzw. Formgebung erfolgt in der Regel eine Temperung. Die Temperaturen bei der Temperung entsprechen üblicherweise den Temperaturen bei der Calcinierung.

5 Reduktion

Formkörper, die die durch Tränkung oder Fällung (Auffällung bzw. Mischfällung) hergestellt wurden, enthalten in der Regel die katalytisch aktiven Komponenten nach erfolgter Calcinierung in der Regel in Form ihrer sauerstoffhaltige Verbindungen, beispielsweise um deren
10 Metalloxide bzw. Hydroxide, wie CoO, NiO, CuO und/oder deren Mischoxide (Katalysatorvorläufer).

Die Katalysatorvorläufer, die wie voranstehend beschrieben durch Imprägnierung oder Fällung (Auffällung oder Mischfällung) hergestellt wurden, werden im Allgemeinen nach der
15 Calcinierung bzw. Konditionierung reduziert. Durch die Reduktion wird der Katalysatorvorläufer in der Regel in seine katalytisch aktive Form umgewandelt.

Die Reduktion des Katalysatorvorläufers kann bei erhöhter Temperatur in einem bewegten oder unbewegten Reduktionsofen durchgeführt werden.
20 Als Reduktionsmittel wird üblicherweise Wasserstoff oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas eingesetzt.

Der Wasserstoff kommt im Allgemeinen technisch rein zum Einsatz. Der Wasserstoff kann auch in Form eines Wasserstoff enthaltenden Gases, d.h. in Beimengungen mit anderen
25 Inertgasen, wie Stickstoff, Helium, Neon, Argon oder Kohlendioxid zum Einsatz kommen. Der Wasserstoffstrom kann auch als Kreisgas in die Reduktion zurückgeführt werden, ggf. vermischt mit Frisch-Wasserstoff und ggf. nach Entfernen von Wasser durch Kondensation.

Die Reduktion des Katalysatorvorläufers erfolgt bevorzugt in einem Reaktor, in dem die
30 Formkörper als Festbett angeordnet sind. Besonders bevorzugt erfolgt die Reduktion des Katalysatorvorläufers in demselben Reaktor in dem die nachfolgende Umsetzung erfolgt. Weiterhin kann die Reduktion des Katalysatorvorläufers in einem Wirbelschichtreaktor in der Wirbelschicht erfolgen.

35 Die Reduktion des Katalysatorvorläufers erfolgt in der Regel bei Reduktionstemperaturen von 50 bis 600°C, insbesondere von 100 bis 500°C, besonders bevorzugt von 150 bis 450°C. Der Wasserstoffpartialdruck beträgt in der Regel von 1 bis 300 bar, insbesondere von 1 bis 200 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 100 bar, wobei sich die Druckangaben hier und im Folgenden auf den absolut gemessenen Druck beziehen. Die Dauer der Reduktion be-
40 trägt bevorzugt 1 bis 20 Stunden, und besonders bevorzugt 5 bis 15 Stunden.

Während der Reduktion kann ein Lösungsmittel zugeführt werden, um entstehendes Reaktionswasser abzuführen und/oder um beispielsweise den Reaktor schneller aufheizen zu können und/oder während der Reduktion die Wärme besser abführen zu können. Das Lösungsmittel kann hierbei auch überkritisch zugeführt werden.

5

Geeignete Lösungsmittel können die zuvor beschriebenen Lösungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser; Ether wie Methyltertbutylether, Ethyltertbutylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran. Besonders bevorzugt sind Wasser oder Tetrahydrofuran. Als geeignete Lösungsmittel kommen ebenfalls geeignete Mischungen in Betracht.

10

Der so erhaltene Formkörper kann nach der Reduktion unter inerten Bedingungen gehandhabt werden. Bevorzugt kann der Formkörper unter einem Inertgas wie Stickstoff gehandhabt und gelagert werden oder unter einer inerten Flüssigkeit, zum Beispiel einem Alkohol, Wasser oder dem Produkt der jeweiligen Reaktion, für die der Katalysator eingesetzt wird.

15

Gegebenenfalls muss der Katalysator vor Beginn der eigentlichen Reaktion dann von der inerten Flüssigkeit befreit werden.

Die Lagerung des Katalysators unter inerten Substanzen ermöglicht eine unkomplizierte und ungefährliche Handhabung und Lagerung des Formkörpers.

20

Der Formkörper kann nach der Reduktion aber auch mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom wie Luft oder einem Gemisch von Luft mit Stickstoff in Kontakt gebracht werden. Dadurch wird ein passivierter Formkörper erhalten. Der passivierte Formkörper weist im Allgemeinen eine schützende Oxidschicht auf. Durch diese schützende Oxidschicht wird die

25

Handhabung und Lagerung des Katalysators vereinfacht, so dass beispielsweise der Einbau des passivierten Formkörpers in den Reaktor vereinfacht wird. Ein passivierter Formkörper wird bevorzugt vor dem Inkontaktbringen mit den Edukten wie oben beschrieben durch Behandlung des passivierten Katalysators mit Wasserstoff oder einem Wasserstoff enthaltenden Gas reduziert. Die Reduktionsbedingungen entsprechen im Allgemeinen den Reduktionsbedingungen, die bei der Reduktion der Katalysatorvorläufer angewandt werden. Durch die Aktivierung wird in der Regel die schützende Passivierungsschicht aufgehoben.

30

Auch für die Herstellung und Verwendung von heterogenen Katalysatoren, die für die Polykondensation von Diaminen zu Polyaminen verwendet werden, kann auf die Angaben in PF 75 089, Seiten 11 bis 20 zurückgegriffen werden.

35

Wasserstoff

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Wasserstoff als Gas zugeführt.

40

Der Wasserstoff kommt im Allgemeinen technisch rein zum Einsatz. Der Wasserstoff kann auch in Form eines Wasserstoffs enthaltenden Gases, d.h. mit Beimengungen anderer Inertgase, wie Stickstoff, Helium, Neon, Argon oder Kohlendioxid zum Einsatz kommen. Als

Wasserstoff enthaltende Gase können beispielsweise Reformerabgase, Raffineriegase usw. verwendet werden, wenn und soweit diese Gase keine Kontaktgifte für die eingesetzten Katalysatoren, wie zum Beispiel CO enthalten. Bevorzugt wird jedoch reiner Wasserstoff bzw. im Wesentlichen reiner Wasserstoff in das Verfahren eingesetzt, beispielsweise Wasserstoff mit einem Gehalt von mehr als 99 Gew.-% Wasserstoff, bevorzugt mehr als 99,9 Gew.-% Wasserstoff, besonders bevorzugt mehr als 99,99 Gew.-% Wasserstoff, insbesondere mehr als 99,999 Gew.-% Wasserstoff.

Wenn die Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff erfolgt, so können hohe Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten und/oder Polymerisationsgrade erzielt werden ohne das an einem eingestellten Druck- oder Temperaturprofil etwas geändert werden müsste. Weiterhin weisen die erhaltenen Polyamine einen geringeren Verfärbungsgrad auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das zugeführte Gas mindestens 50 mol% Wasserstoff, besonders bevorzugt mindestens 75 mol% Wasserstoff und ganz besonders bevorzugt mindestens 99 mol% Wasserstoff.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das zugeführte Gas aus Wasserstoff.

Wasserstoff wird dem Polymerisationsreaktor unterhalb oder oberhalb der Zufuhrstelle für Diamin, bevorzugt unterhalb kontinuierlich zugeleitet. Zusammen mit dem gebildeten Ammoniak verlässt der Wasserstoff den Reaktor. Der Ammoniak wird beispielsweise durch Kühlung auskondensiert und aus dem Verfahren abgetrennt. Der Wasserstoff kann ebenfalls aus dem Verfahren ausgeschleust oder in den Reaktor zurückgeführt werden. Der Druck im Reaktor wird gegebenenfalls durch Nachpressen von Wasserstoff konstant gehalten.

Lösungsmittel

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in Substanz oder in einer Flüssigkeit als Lösungsmittel durchgeführt werden.

Geeignete Flüssigkeiten sind beispielsweise Flüssigkeiten, die unter Bedingungen der Umsetzung sich weitestgehend inert verhalten.

Bevorzugte Flüssigkeiten sind C4- bis C12-Dialkylether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether oder tert-Butylmethylether, oder cyclische C4- bis C12-Ether, wie Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran oder Dioxan, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether oder Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, 2,2,4-Trimethylpentan, Octan, Cyclohexan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, Xylol, Toluol oder Ethylbenzol, oder Amide, wie Formamid, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon. Geeignete Flüssigkeiten können auch Mischungen der vorstehend genannten Flüssigkeiten sein.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Umsetzung ohne Lösungsmittel in Substanz durchgeführt.

- 5 Wenn ein Lösungsmittel eingesetzt wird, liegt die Konzentration an eingesetzten Monomere zu Beginn der Umsetzung im Allgemeinen im Bereich von 0.1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%.

10 Reaktor

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Gearbeitet werden kann in Suspensions- und Festbettreaktoren.

15 Suspension

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator im zu polymerisierenden Reaktionsgemisch suspendiert.

- 20 Die Polymerisation in Suspensionsfahrweise kann bevorzugt in einem Rührreaktor, Strahlschlaufenreaktor, Strahldüsenreaktor, Blasensäulenreaktor, bzw. in einer Kaskade derartiger gleicher oder verschiedener Reaktoren durchgeführt werden.
Besonders bevorzugt wird die Polymerisation in Suspensionsfahrweise in einem Rührreaktor durchgeführt.

25

Die Absetzgeschwindigkeit des Katalysators in den flüssigen Diaminen oder dem gewählten Lösungsmittel sollte niedrig sein, damit der Katalysator gut in Suspension gehalten werden kann.

- 30 Die Partikelgröße der eingesetzten Katalysatoren beträgt bei der Suspensionsfahrweise daher bevorzugt zwischen 0,1 und 500 µm, insbesondere 1 und 100 µm.

Festbett

- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation in einem Reaktor durchgeführt, in dem der Katalysator als Festbett angeordnet ist.
Geeignete Festbettreaktoren sind beispielsweise in dem Artikel „Catalytic Fixed-Bed Reactors“ (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Published Online: 15 JUN 2000, DIO: 10.1002/14356007.b04_199) beschrieben.

40

Bevorzugt wird das Verfahren in einem Schachtreaktor, Rohrbündelreaktor oder Rohrreaktor durchgeführt.

Besonders bevorzugt wird das Verfahren in einem Rohrreaktor durchgeführt.

- 5 Die Reaktoren können jeweils als einzelner Reaktor, als Serie von einzelnen Reaktoren und/oder in Form von zwei oder mehr parallelen Reaktoren eingesetzt werden.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Festbettanordnung eine Katalysatorschüttung im eigentlichen Sinn, d. h. lose, geträgerte oder ungeträgerte Formkörper, die bevorzugt in der zuvor beschriebenen Geometrie oder Form vorliegen.

Dazu werden die Formkörper in den Reaktor eingebracht.

- 15 Damit die Formkörper in dem Reaktor verbleiben und nicht durch diesen hindurchfallen, wird üblicherweise ein Gitterboden oder ein gas- und flüssigkeitsdurchlässiges Blech eingesetzt, auf dem die Formkörper aufliegen.

- 20 Die Formkörper können sowohl am Eingang als am Ausgang des Reaktors von einem Inertmaterial umgeben sein. Als Inertmaterial werden in der Regel Formkörper eingesetzt, die eine ähnliche Geometrie aufweisen, wie die zuvor beschriebenen Katalysatorformkörper, sich jedoch in der Reaktion inert verhalten, z.B. Pallringe, Kugeln aus einem inerten Material (z.B. Keramik, Steatit, Aluminium).

- 25 Die Formkörper können aber auch mit Inertmaterial durchmischt werden und als Mischung in den Reaktor eingebracht werden.

- Die Katalysatorschüttung (Formkörper + ggf. Inertmaterial) weist bevorzugt eine Schüttdichte (nach EN ISO 6) im Bereich von 0,1 bis 3 kg/l, bevorzugt von 1,5 bis 2,5 kg/l und insbesondere bevorzugt 1,7 bis 2,3 kg/l auf.

- 30 Verfahrensparameter

Die Polykondensation wird bei Temperaturen von 100 bis 250°C, bevorzugt 120 bis 200°C, besonders bevorzugt 130 bis 180°C, insbesondere bevorzugt 150 bis 180°C durchgeführt.

- 35 Die Polykondensation wird bei einem Druck durchgeführt, bei dem Monomere und Oligomere bei der Reaktionstemperatur weitgehend in flüssigem Zustand vorliegen. Die Polykondensation erfolgt bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 60 bis 150 bar, bevorzugt 70 bis 150 bar, besonders bevorzugt 75 bis 100 bar. Mit steigendem Wasserstoff-Partialdruck werden Polyamine mit engerem mittlerem Molekulargewicht erhalten. Wird kein Polyamin mit engem mittlerem Molekulargewicht benötigt, kann auch bei Wasserstoff-Partialdrücken unterhalb von 60 bar gearbeitet werden.
- 40

Die Katalysator-Belastung bei kontinuierlicher Fahrweise beträgt 0,1 bis 1,5, bevorzugt 0,3 bis 1,4, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,3 kg Edukt pro Liter Katalysator und Stunde.

- 5 Die Verweilzeit bei diskontinuierlicher oder semi-kontinuierlicher Fahrweise liegt typischerweise bei 0,5 bis 3, vorzugsweise bei 0,5 bis 2,5 besonders bevorzugt bei 0,5 bis 1,5 Stunden.

Zufuhr der Monomere

- 10 Bei einem diskontinuierlichen Verfahren werden die Diamine bevorzugt im Reaktor vorgelegt. Dazu können die Diamine mit geeigneten Fördervorrichtungen, z.B. Flüssigkeitspumpen, Vakuumförderer oder pneumatischen Förderern, in den Reaktor gefördert werden. Geeignete Vorrichtungen zum Befüllen eines Reaktors, in Abhängigkeit des Aggregatzustands der zu fördernden Substanz sind dem Fachmann bekannt.

15

Die Diamine werden bevorzugt im flüssigen Zustand in den Reaktor befördert. Hierzu kann es erforderlich sein die Diamine auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt zu erwärmen und/oder unter einem Druck zu arbeiten, bei dem die Diamine im flüssigen Zustand vorliegen. Weiterhin kann es bevorzugt sein die Diamine in einem der zuvor genannten Lösungsmittel zu lösen.

20

Bei einem kontinuierlichen Reaktor werden bevorzugt die Diamine im flüssigen Zustand in den Reaktor gepumpt.

- 25 Der Strom der Einsatzstoffe im Reaktor kann von oben nach unten (Rieselfahrweise) oder von unten nach oben (Sumpffahrweise) erfolgen.

Gas-Zufuhr

- 30 Die Menge an zugeführtem Gas liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 1000 Liter Gas pro Stunde pro Liter freies Reaktorvolumen, besonders bevorzugt 5 bis 500, ganz besonders bevorzugt 10 bis 300 und insbesondere bevorzugt 50 bis 200 Liter Gas pro Stunde pro Liter freies Reaktorvolumen, wobei das freie Reaktorvolumen als Differenz zwischen dem Reaktorleervolumen und dem Volumen der Katalysatorfüllung (inklusive der Einbauten) zu verstehen ist. Das freie Reaktorvolumen entspricht dem Volumen einer Flüssigkeit, die benötigt wird den mit Katalysator befüllten Reaktor (inklusive aller Einbauten) auszufüllen.

35

Wenn die Gas-Zufuhr im voranstehend genannten Bereich liegt, können sowohl eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit als auch hohe Molekulargewichte erzielt werden.

- 40 Die Zuführung des Gases erfolgt bevorzugt kontinuierlich, d.h. im Wesentlichen ohne Unterbrechung.

Die Zuführung kann aber auch periodisch oder aperiodisch mit periodischen oder aperiodischen Unterbrechungen erfolgen, wobei es dann vorteilhaft ist, dass die durchschnittlichen Unterbrechungen kürzer sind als die durchschnittlichen Phasen der Zufuhr. Bevorzugt sind die durchschnittlichen Unterbrechungen kürzer als 15 Minuten, bevorzugt kürzer als 2 Minuten und besonders bevorzugt kürzer als 1 Minute.

Bevorzugt erfolgt die Zufuhr des Gases gleichmäßig über die Dauer der Umsetzung, d.h. ohne größere zeitliche Schwankungen. Bei einem diskontinuierlichen oder einem Semi-batch-Verfahren kann der Zufuhrstrom an Gas mit zunehmender Reaktionsdauer zunehmen, wobei die obere Grenze des bevorzugten Bereichs bevorzugt jedoch nicht überschritten werden sollte. Dadurch wird die Menge der Monomere, die ggf. mit dem Gas aus dem Reaktor mitgeschleppt wird, verringert.

Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Gaszufuhr kontinuierlich, d.h. im Wesentlichen ohne Unterbrechung.

In einem diskontinuierlichen Verfahren erfolgt die Zufuhr des Gases bevorzugt getrennt von der Zufuhr der Diamine.

In einem diskontinuierlichen Verfahren kann die Zufuhr des Gases gleichzeitig zusammen mit den Diaminen über eine oder mehrere getrennte Zuleitungen erfolgen.

Gas-Dispergierung

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird das zugeführte Gas in der Flüssigphase dispergiert.

Als Dispergierung wird die feine und möglichst homogene Verteilung des Gases in der flüssigen Phase verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann eine Dispergierung des Gases in der flüssigen Phase erzielt werden, in dem das Gas über geeignete Zutrittsöffnungen in den Reaktor geleitet wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann eine Dispergierung des Gases in der flüssigen Phase erzielt werden, in dem eine durch Strömung erzeugte Schubspannungen auf das zugeführte Gas einwirkt und an dem zugeführten Gas eine ausreichende Deformation gegen die stabilisierende Wirkung der Grenzflächenspannung hervorruft, so dass eine Zerteilung des Gasstroms in Blasen erfolgt. Der Energieeintrag zur Erzeugen einer Schubspannung, die auf das Gas bzw. die Gasblasen wirkt, kann beispielsweise durch das Eintragen von Energie in das Dispersionsmedium, beispielsweise durch das Erzeugen einer Strömung im Dispersionsmedium, d.h., der flüssigen Phase, erfolgen. Bevorzugt wird eine turbulente Strömung erzeugt. Eine Strömung, kann wie nachfolgend beschrieben, beispielsweise durch Rühren oder Zirkulierung der flüssigen Phase erfolgen.

Das größte zusammenhängende Gasvolumen in der Flüssigphase sollte bevorzugt maximal 1 %, besser 0,1 % des Rührkesselvolumens nicht überschreiten (Oberhalb der Flüssigphase, im oberen Bereich des Reaktors, kann ein größeres Gasvolumen vorhanden sein). Bevorzugt ist, dass der Durchmesser der Gasblasen, und somit der größte zusammenhängende Gasraum in der Flüssigphase im Bereich von 0,1 mm bis 100 mm Durchmesser, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 mm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 mm liegt.

Die Dispergierung des Gases in der flüssigen Phase hat den Vorteil, dass das bei der Umsetzung der Diamine zu Polyamin entstehende Ammoniak in die Gasphase überführt und aus dem Reaktor entfernt werden kann. Durch Entfernung des entstehenden Ammoniaks zusammen mit dem zugeführten Gas können Polyamine mit hohen Molekulargewicht und niedrigem Verzweigungsgrad erzielt werden.

Zutrittsöffnungen

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Einleitung des Gases durch eine oder mehrere Zutrittsöffnung.

Bevorzugte Zutrittsöffnungen sind ein Gaseinleitungsrohr, ein Verteilerring oder eine Düse. Der Begriff Düse bezeichnet in üblicher Weise ein sich in Strömungsrichtung verjüngendes Rohr.

Um eine Vergleichmäßigung der Verteilung des Gas-Flüssigphasengemisches zu erzielen, ist es weiterhin bevorzugt, Verteilervorrichtungen, wie beispielsweise Sinter- oder Lochplatten im Bereich der Zuführöffnungen einzusetzen. Die Lochplatten bzw. Sinterböden können über den gesamten Querschnitt oder ein Teil der Querschnittsfläche des Reaktors verteilt sein.

Ganz besonders bevorzugt wird die Verteilung des Gases in der Flüssigkeit dadurch verbessert, in dem die Zutrittsöffnungen gleichmäßig über den Querschnitt des Reaktors verteilt werden, wie beispielsweise bei einem Verteilerring.

Ausschleusen

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das zugeführte Gas zusammen mit Ammoniak, welcher bei der Umsetzung der Diamine zu Polyamin gebildet wird, aus dem Reaktor entfernt.

Die Entfernung von Ammoniak aus dem Reaktor hat den Vorteil, dass hohe Polymerisationsgrade und eine gute Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden können.

Das zugeführte Gas und der bei der Umsetzung entstehende Ammoniak kann im Wesentlichen getrennt oder zusammen mit der flüssigen Phase aus dem Reaktor entfernt werden.

Das Gas, das dem Reaktor hinzugeführt und entfernt wird, wird in NL (Normlitern) gemäß DIN 1343 gemessen und liegt im Bereich von 1 bis 1000 NL pro freies Reaktorvolumen, wobei das freie Reaktorvolumen als Differenz zwischen dem Reaktorleervolumen und dem Volumen der Katalysatorfüllung (inklusive der Einbauten) zu verstehen ist. Das freie Reaktorvolumen entspricht dem Volumen einer Flüssigkeit, die benötigt wird den mit Katalysator befüllten Reaktor (inklusive aller Einbauten) auszufüllen.

Getrennte Ausschleusung des Gasstroms

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform werden das Gas und der Ammoniak im Wesentlichen getrennt von der flüssigen Phase aus dem Reaktor entfernt.

Das zugeführte Gas wird bevorzugt zusammen mit dem entstehenden Ammoniak an einem Gasauslass aus dem Reaktor ausgeschleust. Der Gasauslass ist bevorzugt ein Ventil, da die Umsetzung der Diamine bevorzugt bei höheren Drucken durchgeführt wird. Der Gasauslass kann aber auch eine einfache Öffnung sein, beispielsweise eine Rohrleitung. Soll das zugeführte Gas zusammen mit dem entstehenden Ammoniak getrennt von der Flüssigphase ausgeschleust werden, so können Maßnahmen getroffen werden, dass die Flüssigphase nicht zusammen mit dem Gas aus dem Reaktor ausgeschleust wird. Hierzu kann der Gasauslass in dem oberen Bereich des Reaktors in dem Gasraum oberhalb des Pegels der Flüssigphase angebracht werden. Es kann aber auch eine Membran, eine Sinterplatte oder eine Fritte, die nur durchlässig für die Gasphase ist, vor den Gasauslass angebracht werden, um die Flüssigphase in dem Reaktor zurückzuhalten.

- 20 25 Der aus dem Reaktor entfernte Gasstrom kann in geeigneter Weise entsorgt oder aufgearbeitet werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der aus dem Reaktor entfernte Gasstrom wieder in den Reaktor zurückgeführt.

- 30 Dies hat den Vorteil, dass die Materialeinsatzkosten reduziert werden können.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird Ammoniak aus dem Gasstrom vor dessen Rückführung abgetrennt.

- 35 Dies erfolgt bevorzugt in dem Ammoniak aus dem Gasstrom auskondensiert wird, so dass ein Gasstrom erhalten wird, der im Wesentlichen Ammoniak frei ist, und ein flüssiger Strom erhalten wird, der Ammoniak enthält.

- 40 Weiterhin ist es bevorzugt ggf. mitgeschlepptes oder mitgerissenes Diamin oder Oligomere des Diamins aus dem Gasstrom vor dessen Rückführung abzutrennen.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird zunächst mitgeschlepptes oder mitgerissenes Diamin oder Oligomere des Diamins aus dem Gasstrom abgetrennt und anschließend erfolgt die Abtrennung von Ammoniak aus dem Gasstrom.

- 5 Zur Abtrennung von ggf. mitgerissenen oder mitausgeschleppten Flüssigkeitsmengen, beispielsweise Diamine, Oligomere von Diamin und oder Lösungsmittel, wird das ausgeschleuste Gas in einen Phasenscheider bzw. Flüssigkeitsabscheider eingeleitet. In dem Phasenscheider wird die mitgerissene flüssige Phase von der Gasphase, enthaltend Ammoniak und zugeführtes Gas getrennt.

10

Die in dem Phasenscheider abgeschiedene flüssige Phase, die im Wesentlichen aus nicht umgesetzten Monomeren oder niederen Oligomeren besteht, kann bevorzugt in den Reaktor zurückgeführt werden oder in eine nachfolgende Reaktion eingesetzt werden. Dies hat den Vorteil, dass Ausbeuteverluste, bezogen auf das eingesetzte Diamin, verringert werden können. Es ist bevorzugt, dass der zurückgeführte Strom aus Diamin, Oligomeren des Diamins und ggf. Lösungsmittel im Wesentlichen frei von Ammoniak ist. Dies wird im Allgemeinen bereits nach dem Flüssigkeitsabtrenner erreicht. Sollten der zurückgeführte Strom dennoch Ammoniak enthalten, so kann Ammoniak aus der in dem Phasenscheider abgeschiedenen flüssigen Phase entfernt werden, beispielsweise durch Destillation oder Entgasung (Strip-

15

20

Die Abtrennung von Ammoniak aus dem ausgeschleusten Gasstrom kann bevorzugt dadurch erfolgen, dass der Gasstrom durch eine Kühlvorrichtung auf eine Temperatur gekühlt wird, bei dem Ammoniak in den flüssigen Zustand übergeht, und das zugeführte Gas in der Gasphase verbleibt. Die Kühlvorrichtung ist bevorzugt ein Kondensator.

25

In der Regel wird Ammoniak aus dem Gasstrom auskondensiert, so dass ein Gasstrom erhalten wird, der im Wesentlichen Ammoniak frei ist, und ein flüssiger Strom erhalten wird, der Ammoniak enthält, und man ggf. das von Ammoniak abgetrennte Gas in den Reaktor zurückführen kann.

30

Der Kondensator kann aus nahezu allen dem Fachmann bekannten Kondensatoren ausgestaltet werden, wie z.B. Plattenkondensator, Rohrbündelkondensator oder Schlangenkühler. Bevorzugt ist der Kondensator als Rohrbündelkondensator ausgestaltet. Der Kondensator kann stehend oder liegend betrieben werden, die Kondensation kann im Mantelraum oder in den Rohren stattfinden.

35

Nach der Kühlvorrichtung enthält der Gasstrom in der Regel nur noch das zugeführte Gas, da das im Gasstrom enthaltende Ammoniak auskondensiert wurde.

40

Der nicht kondensierte Gasstrom wird bevorzugt in den Reaktor zurückgeführt. Es ist bevorzugt, dass der zurückgeführte Strom im Wesentlichen kein Ammoniak enthält. Dies wird im

Allgemeinen bereits nach der Kühlvorrichtung erreicht. Sollten die Ammoniakgehalte dennoch höher sein, so kann der Gasstrom erneut gekühlt werden, beispielsweise bei niedrigeren Temperaturen.

- 5 In einer weniger bevorzugten Ausführungsform wird zunächst Ammoniak zusammen mit der mitgerissenen bzw. mitgeschleppten flüssigen Phase vom Gasstrom abgetrennt in dem der Gasstrom gekühlt wird, so dass sich Ammoniak verflüssigt, und die flüssige Phase von der Gasphase abgetrennt wird.
- 10 Die Abtrennung von Ammoniak aus dem ausgeschleusten Gasstrom kann dann bevorzugt dadurch erfolgen, dass der Gasstrom durch eine Kühlvorrichtung auf eine Temperatur gekühlt wird, bei dem Ammoniak in den flüssigen Zustand übergeht, und das zugeführte Gas in der Gasphase verbleibt. Die Kühlvorrichtung ist bevorzugt ein Kondensator. Die Kühlvorrichtung ist bevorzugt ein Kondensator.
- 15 Der Kondensator kann aus nahezu allen dem Fachmann bekannten Kondensatoren ausgestaltet werden, wie z.B. Plattenkondensator, Rohrbündelkondensator oder Schlangenkühler. Bevorzugt ist der Kondensator als Rohrbündelkondensator ausgestaltet. Der Kondensator kann stehend oder liegend betrieben werden, die Kondensation kann im Mantelraum oder in
- 20 den Rohren stattfinden.
- Die abgetrennte flüssige Phase enthält neben Ammoniak ggf. noch mitgeschleppte oder mitgerissene Mengen an Diamin, Oligomere von Diamin und ggf. Lösungsmittel.
- 25 Bevorzugt wird Ammoniak aus der flüssigen Phase Diamin bzw. Oligomere des Diamins abgetrennt, beispielsweise durch Destillation, Entgasung (Strippung) oder Abdampfen des Ammoniaks. Die nach der Abtrennung des Ammoniaks verbleibende flüssige Phase kann in den Reaktor zurückgeführt werden oder in eine nachfolgende Umsetzung eingesetzt. Die flüssige Phase aus Diamin, Oligomeren von Diamin und ggf. Lösungsmittel, die zurückge-
- 30 führt oder wiederverwendet wird, ist bevorzugt im Wesentlichen frei von Ammoniak.
- Die nicht kondensierte Gasphase, enthaltend Inertgas und/oder Wasserstoff, kann aus dem Reaktor ausgeschleust werden oder bevorzugt in den Reaktor zurückgeführt werden.
- 35 Ausschleusung zusammen mit Reaktionsaustrag
- In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform werden das zugeführte Gas und der entstehende Ammoniak zusammen mit einem Teil der Flüssigphase aus dem Reaktor ausgeschleust.
- 40 Diese Fahrweise ist bei kontinuierlicher Fahrweise bevorzugt, insbesondere bei Verwendung eines Festbettreaktors.

Bevorzugt wird die Flüssigphase zusammen mit dem in der Flüssigphase dispergiertem Gas und dem entstandenen Ammoniak durch einen Flüssigkeitsauslass aus dem Reaktor ausgeschleust. Der Flüssigkeitsauslass ist in der Regel eine Rohrleitung an dessen Ende sich ein Ventil befindet.

Wird der Katalysator nicht als Festbett, sondern als Suspension eingesetzt, so ist es bevorzugt den Katalysator vor der weiteren Aufarbeitung von dem Reaktorausstrag abzutrennen. Dazu kann der Reaktorausstrag beispielsweise filtriert werden. Bei einem kontinuierlichen Verfahren kann der Katalysator beispielsweise durch Querstromfiltration erfolgen. Der Katalysator kann auch durch Zentrifugation oder Sedimentation aus dem Reaktor abgetrennt werden.

Entspannungsverdampfung

Es ist weiterhin bevorzugt, dass der Reaktorausstrag am Reaktorauslass entspannt wird, so dass noch in der Flüssigphase befindliches Ammoniak, welches noch im flüssigen Zustand vorliegt, weitestgehend vollständig in die Gasphase überführt wird.

Hierzu wird der Reaktorausstrag in der Regel durch ein Ventil in einen Raum mit geringerem als im Reaktor herrschenden Druck überführt, bei dem allerdings nicht umgesetztes Diamin-Monomer noch in der flüssigen Phase verbleibt. Bevorzugt liegt der verminderte Druck im Behälter, in dem der Reaktionsausstrag entspannt wird, um ca. 10 bis 50% niedriger, als der Druck im Reaktor.

Bevorzugt wird die Gasphase, die Ammoniak und das zugeführte Gas enthalten, von der flüssigen Phase, die Polyamin, Oligomere des Diamins und Diamin und ggf. Lösungsmittel enthält, abgetrennt. Die flüssige Phase wird bevorzugt, wie nachfolgend beschrieben, in den Reaktor zurückgeführt. Es ist bevorzugt, dass die zurückgeführte flüssige Phase, enthaltend Diamin, Oligomere des Diamins und ggf. Lösungsmittel im Wesentlichen frei von Ammoniak ist. Dies wird im Allgemeinen bereits nach der Entspannungsverdampfung erreicht. Sollten die Ammoniakgehalte dennoch höher sein, so kann Ammoniak aus der in dem Phasenscheider abgeschiedenen flüssigen Phase entfernt werden, beispielsweise durch Destillation oder Entgasung (Strippung).

Der Anteil der Komponenten, die nach der Entspannungsverdampfung gasförmig vorliegen, werden bevorzugt in einem Kühler partiell kondensiert, wobei die Kondensation bevorzugt so betrieben wird, dass Ammoniak im Wesentlichen vollständig kondensiert wird. Das zugeführte Gas, wie z.B. Inertgas und oder Wasserstoff, werden vorzugsweise nicht kondensiert.

Ammoniak wird bevorzugt aus dem Verfahren ausgeschleust.

Das nicht kondensierte Gas, welches im Wesentlichen aus Inertgas und/oder Wasserstoff besteht, wird bevorzugt in das Verfahren zurückgeführt. Das zurückgeführte Gas enthält vorzugsweise im Wesentlichen kein Ammoniak.

5 Aufarbeitung - Destillationseinrichtung K1

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Reaktionsaustrag in eine Destillationseinrichtung entspannt.

10 Die Destillationseinrichtung wird im Allgemeinen so betrieben, dass Ammoniak und zugeführtes Gas am Kopf der Destillationseinrichtung abgezogen werden und die restliche Flüssigphase (Monomer, Oligomere und Polymere) am Sumpf der Destillationseinrichtung abgezogen wird (Variante 1).

15 Die Destillationseinrichtung K1 kann aber auch so betrieben werden, dass am Kopf Ammoniak und das zugeführte Gas abgezogen werden, aus einem Abzug im mittleren Bereich der Destillationseinrichtung monomeres und oligomeres Diamin abgezogen wird und höhermolekulares Polyamin am Sumpf der Destillationseinrichtung abgezogen wird (Variante 2).

20 Die genauen Betriebsbedingungen der Destillationseinrichtung können entsprechend der Trennleistung der verwendeten Destillationseinrichtung vom Fachmann anhand der bekannten Dampfdrücke und Verdampfungsgleichgewichte der in die Destillationseinrichtung eingeleiteten Komponenten nach herkömmlichen Berechnungsmethoden routinemäßig ermittelt werden.

25

Variante 1

Der Reaktorausstrag wird vorzugsweise in den mittleren Bereich, einer Destillationseinrichtung K1 entspannt.

30

Die Destillationseinrichtung K1 ist besonders bevorzugt eine Bodenkolonnen. Bei einer Bodenkolonnen befinden sich im Inneren der Kolonnen Zwischenböden, auf denen der Stoffaustausch stattfindet. Beispiele für unterschiedliche Bodentypen sind Siebböden, Tunnelböden, Dualflowböden, Glockenböden oder Ventilböden.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die destillativen Einbauten aber auch als geordnete Packung vorliegen, beispielsweise als Blechpackung, wie Mellapak 250 Y oder Montz Pak, Typ B1-250, oder als strukturierte Keramikpackung oder als ungeordnete Packung, z.B. aus Pallringen, IMTP-Ringen (Fa. Koch-Glitsch), Raschig-Superringen, etc.

40 Am Kopf der Destillationseinrichtung K1 wird in der Regel ein gasförmiger Strom aus dem zugeführten Gas und Ammoniak erhalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird aus dem am Kopf anfallenden Gasstrom Ammoniak abgetrennt. Die Abtrennung von Ammoniak aus dem ausgeschleusten Gasstrom kann bevorzugt dadurch erfolgen, dass der Gasstrom durch eine Kühlvorrichtung auf eine Temperatur gekühlt wird, bei der Ammoniak in den flüssigen Zustand übergeht, und das zugeführte Gas in der Gasphase verbleibt. Die Kühlvorrichtung ist bevorzugt ein Kondensator.

Der Kondensator der Destillationseinrichtung K1 wird im Allgemeinen bei einer Temperatur betrieben, bei der das Ammoniak bei dem entsprechenden Kopfdruk weitestgehend vollständig kondensiert wird.

Der kondensierte Ammoniak wird bevorzugt aus dem Verfahren ausgeschleust. Das nicht kondensierte Gas, welches im Wesentlichen aus Inertgas und/oder Wasserstoff besteht, wird bevorzugt in das Verfahren zurückgeführt. Bevorzugt enthält das zurückgeführte Gas weniger als 5 Gew.-% Ammoniak.

Die Destillationseinrichtung K1 erfordert in der Regel keinen zusätzlichen Verdampfer am Sumpf der Destillationseinrichtung, da die Differenz zwischen den Siedepunkten von Ammoniak und monomerem Diamin in der Regel so hoch ist, dass eine gute Trennung von Ammoniak und monomeren Diamin ohne zusätzliche Sumpfheizung gelingt.

Es ist jedoch auch möglich den Sumpf der Destillationseinrichtung zu beheizen, beispielsweise mit einem Sumpfverdampfer.

Die Temperatur im Sumpf der Destillationseinrichtung sollte dann so eingestellt werden, dass bei dem in der Destillationseinrichtung herrschenden Kopfdruk Ammoniak weitestgehend vollständig verdampft, während monomeres Diamin in der flüssigen Phase verbleibt.

Der Sumpfaustrag der Destillationseinrichtung K1 enthält im wesentlichen Diamin, Oligomere des Diamins, Polyamin und ggf. Lösungsmittel.

Ein Teil des Sumpfaustrags kann

- a) dem Reaktor zurückgeführt werden, oder
- b) in eine weitere Destillationseinrichtung K2 eingeleitet werden, in der monomeres Diamin und leichtsiedendes Oligomer von höhersiedendem Polyamin getrennt wird, oder
- c) dem Reaktor als Reaktionsprodukt entnommen werden.
- d) Ein Teil des Sumpfaustrags aus der Destillationseinrichtung K1 kann in den Reaktor zurückgeführt werden, wo eine weitere Kondensation stattfindet. So können Polymere mit einem besonders hohen Molekulargewicht erzielt werden.

Es ist bevorzugt, dass der zurückgeführte Sumpfaustrag im Wesentlichen kein Ammoniak enthält. Dies wird im Allgemeinen bereits nach der Entspannungsverdampfung (Destillation) erreicht. Sollten die Ammoniakgehalte dennoch höher sein, so kann der Ammoniakgehalt verringert werden, beispielsweise durch Destillation oder Entgasung (Strippung).

5

a) Der Sumpfaustrag aus der Destillationseinrichtung K1 kann in eine weitere Destillationseinrichtung K2 eingeleitet werden, die so betrieben wird, dass am Kopf der Destillationseinrichtung monomeres Diamin und leichtsiedendes Oligopolyamin anfällt und am Sumpf der Destillationseinrichtung Polyamin abgezogen wird. Die Destillationseinrichtung K2 wird nachfolgend näher beschrieben.

10

b) Ein Teil des Sumpfproduktes aus der Destillationseinrichtung K1 kann als Reaktionsprodukt aus dem Verfahren ausgeschleust werden.

15 Variante 2

Die Destillationseinrichtung K1 kann auch so betrieben werden, dass am Kopf der Destillationseinrichtung Ammoniak und das zugeführte Gas anfallen, im mittleren Bereich eine Fraktion als Seitenabzug entnommen wird, die monomeres Diamin und nieder siedende Oligomere enthält und am Sumpf der Destillationseinrichtung K1 Polyamin anfällt.

20

Der Reaktorausstrag wird, wie bei der zuvor beschriebenen Variante 1, vorzugsweise in den mittleren Bereich, einer wie zuvor beschriebenen Destillationseinrichtung K1 entspannt.

25 Am Kopf der Destillationseinrichtung K1 wird in der Regel ein gasförmiger Strom aus dem zugeführten Gas und Ammoniak erhalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird aus dem am Kopf anfallenden Gasstrom Ammoniak abgetrennt. Die Abtrennung von Ammoniak aus dem ausgeschleusten Gasstrom kann bevorzugt dadurch erfolgen, dass der Gasstrom durch eine Kühlvorrichtung auf eine Temperatur gekühlt wird, bei dem Ammoniak in den flüssigen Zustand übergeht, und das zugeführte Gas in der Gasphase verbleibt. Die Kühlvorrichtung ist bevorzugt ein Kondensator.

30

35 Der Kondensator der Destillationseinrichtung K1 wird im Allgemeinen bei einer Temperatur betrieben, bei der das Ammoniak bei dem entsprechenden Kopfdruck weitestgehend vollständig kondensiert wird.

Der kondensierte Ammoniak wird bevorzugt aus dem Verfahren ausgeschleust.

40 Das nicht kondensierte Gas, welches im Wesentlichen aus Inertgas und/oder Wasserstoff besteht, wird bevorzugt in das Verfahren zurückgeführt.

Die Destillationseinrichtung K1 erfordert in der Regel keinen zusätzlichen Verdampfer am Sumpf der Destillationseinrichtung, da die Differenz zwischen den Siedepunkten von Ammoniak und monomerem Diamin in der Regel so hoch ist, dass eine gute Trennung von Ammoniak und monomeren Diamin ohne zusätzliche Sumpfheizung gelingt.

- 5 Es ist jedoch auch möglich den Sumpf der Destillationseinrichtung zu beheizen, beispielsweise mit einem Sumpfverdampfer.

Die Temperatur im Sumpf der Destillationseinrichtung sollte so eingestellt sein, dass bei dem in der Destillationseinrichtung herrschenden Kopfdruck Ammoniak weitestgehend vollständig verdampft, während monomeres Diamin in der flüssigen Phase verbleibt.

10

Als Seitenabzug der Destillationseinrichtung K1 wird bevorzugt eine Fraktion abgezogen, die im Wesentlichen Oligomere des Diamins und Diamin enthält.

Der Seitenabzug kann

15

- a) aus dem Verfahren ausgeschleust werden, oder
- b) in das Verfahren zurückgeführt werden (bevorzugte Variante).

Wenn der Seitenabzug in das Verfahren zurückgeführt wird, dann ist es bevorzugt, dass der Seitenabzug im Wesentlichen kein Ammoniak enthält. Dies wird im Allgemeinen bereits nach der Entspannungsverdampfung (Destillation) erreicht. Sollten die Ammoniakgehalte dennoch höher sein, so kann der Ammoniakgehalt verringert werden, beispielsweise durch Destillation oder Entgasung (Strippung).

20

- 25 Der Sumpfaustrag der Destillationseinrichtung K1 enthält im wesentlichen Diamin, Oligomere des Diamins, Polyamin und ggf. Lösungsmittel.

Ein Teil des Sumpfaustrags kann, wie unter Variante 1 beschrieben

30

- a) dem Reaktor zurückgeführt werden, oder
- b) in eine weitere Destillationseinrichtung K2 eingeleitet werden, in der monomeres Diamin und leichtsiedendes Oligomer von höhersiedendem Polyamin getrennt wird, oder
- c) dem Reaktor als Reaktionsprodukt entnommen werden.

35

Aufarbeitung - Destillationseinrichtung K2

Der Sumpfaustrag aus Destillationseinrichtung K1 kann in eine weitere Destillationseinrichtung K2 eingeleitet werden, die so betrieben wird, dass am Kopf der Destillationseinrichtung monomeres Diamin und leichtsiedende Oligomere und am Sumpf der Destillationseinrichtung polymeres Polyamin anfällt. Die Destillationseinrichtung K2 kann aber auch so betrieben werden, dass am Kopf überwiegend monomeres Diamin, an einem Seitenabzug überwiegend oligomeres Diamin und am Sumpf polymeres Diamin abgezogen werden kann.

40

Der Sumpfaustrag aus der Destillationseinrichtung K1 wird vorzugsweise in den mittleren Bereich, einer Destillationseinrichtung K2 zugeführt.

5 Bevorzugt weist die Destillationseinrichtung K2 Einbauten zur Erhöhung der Trennleistung auf. Die destillativen Einbauten können beispielsweise als geordnete Packung vorliegen, beispielsweise als Blechpackung wie Mellapak 250 Y oder Montz Pak, Typ B1-250. Es kann auch eine Packung mit geringerer oder erhöhter spezifischer Oberfläche vorliegen, oder es
10 verwendet werden. Vorteilhaft bei der Verwendung dieser destillativen Einbauten ist der geringe Druckverlust und der geringe spezifische Flüssig-Hold-up im Vergleich zu beispielsweise Ventilböden. Die Einbauten können in ein oder mehreren Betten vorliegen. Der Sumpf der Destillationseinrichtung K2 ist vorzugsweise mit einem Sumpfverdampfer
15 ausgestattet.

Die Temperatur im Sumpf der Destillationseinrichtung sollte so eingestellt sein, dass bei dem in der Destillationseinrichtung herrschenden Kopfdruck Ammoniak monomeres Diamin weitestgehend vollständig und ein Teil der Oligomeren verdampft, während polymeres Polyamin in der flüssigen Phase verbleibt.

20 Am Kopf der Destillationseinrichtung K2 wird in der Regel ein gasförmiger Strom abgezogen, der im Wesentlichen aus monomerem Diamin und anderen Leichtsiedern besteht.

Bevorzugt wird der am Kopf anfallende Gasstrom einem Kondensator zugeführt, der mit der
25 Destillationseinrichtung K2 verbunden ist.

Der Kondensator der Destillationseinrichtung K2 wird im Allgemeinen bei einer Temperatur betrieben, bei der das Diamin bei dem entsprechenden Kopfdruck weitestgehend vollständig kondensiert wird.

30 Das Kondensat der Destillationseinrichtung K2, welches im Wesentlichen aus monomerem Diamin und anderen Leichtsiedern besteht, kann ausgeschleust werden oder in das Verfahren zurückgeführt werden.

35 Das zurückgeführte Diamin enthält vorzugsweise im Wesentlichen kein Ammoniak. Dies hat den Vorteil, dass Polyamine mit hohem Molekulargewicht und geringen Verzweigungsgraden erhalten werden können. Weiterhin kann die Reaktionszeit bis zum Erreichen eines gewissen Umsetzungsgrads verringert werden (Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit). Sollte der Ammoniakgehalt höher sein, so kann das Diamin einer weiteren Destillation
40 oder Entgasung, beispielsweise einer Strippung, unterzogen werden.

Ein Teil des als Kondensat anfallenden Diamins kann als Rücklauf in die Destillationseinrichtung zurückgeführt werden.

- 5 Ein Teil des Sumpfaustrags kann dem Reaktor zurückgeführt werden, oder dem Reaktor als Reaktionsprodukt entnommen werden. Bevorzugt wird das Sumpfprodukt der Destillationseinrichtung K2 als Reaktionsprodukt ausgeschleust.

- 10 In der Destillationseinrichtung K2 kann auch ein Seitenabzug entnommen werden, der eine Fraktion aus leichtsiedenden Oligomeren enthält. Diese Oligomere können ausgeschleust werden, oder zusammen mit dem am Kopf ausgeschleusten Diamin in den Reaktor zurückgeführt werden.

Bevorzugte Verfahrensvarianten

- 15 K2 kann auch auf einen Verdampfer und / oder Kombination mehrerer Verdampfer reduziert werden.

- 20 Die Destillationseinheit K2 kann auch als Strippkolonne betrieben werden, so dass Leichtsieder (monomeres Diamin und Oligomere) am Kopf der Kolonne mit Hilfe eines Strippmittels abgezogen werden und am Sumpf polymere Polyamine anfallen. Als Strippmittel kommen Stoffe infrage, deren Siedepunkt kleiner als der Siedepunkt der abzutrennenden Leichtsieder (z.B. bevorzugt Stickstoff, Methanol, monomeres Diamin, Ammoniak, Wasserstoff) ist und die nicht mit Diaminen, oligomeren Diaminen und Polyaminen reagieren.

- 25 Auf weitere Einbauten im Falle einer Strippkolonne kann verzichtet werden, um Druckverluste gering zu halten.

In den Figuren 2 bis 7 werden besondere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

- 30 Variante D-1

- 35 In Figur 2 ist ein diskontinuierliches Verfahren dargestellt, bei dem Monomer in einem Rührkesselreaktor R 1 vorgelegt wird, welcher den Katalysator in suspendierter oder fest angeordneter Form, z.B. in einem Metallnetz enthält. Dann wird kontinuierlich Inertgas und/oder Wasserstoff zugeleitet. Die Einleitung erfolgt bevorzugt durch ein Gaseinleitungsrohr, einen Gasverteilterring oder eine Düse, welches bevorzugt unterhalb eines Rührers angeordnet ist. Der eingeleitete Gasstrom wird durch den Energieeintrag des Rührers in kleine Gasblasen zerschlagen und im Reaktor homogen verteilt. Ein Gemisch aus gebildetem Ammoniak und Inertgas und/oder Wasserstoff wird kontinuierlich durch eine Auslassöffnung im oberen Bereich des Reaktors aus dem Reaktor ausgeschleust.
- 40

Wird die diskontinuierliche Polykondensation nicht in Gegenwart eines fest angeordneten, sondern eines suspendierten Katalysators durchgeführt, so wird im Rahmen der Wertprodukt-Aufarbeitung beim Auslassen des Produkts zunächst der Suspensionskatalysator abgetrennt, z. B. durch Filtration oder Zentrifugieren.

5

Der bei der diskontinuierlichen Polykondensation erhaltene Reaktionsaustrag kann in eine Destillationseinrichtung K1 geleitet werden, in der am Kopf ein Strom aus Diamin und Oligomeren des Diamins abgetrennt wird. Im Sumpf der Destillationseinrichtung wird Polyamin erhalten.

10

Der bei der diskontinuierlichen Polykondensation erhaltene Reaktionsaustrag kann alternativ in eine Destillationseinrichtung K1 geleitet werden, in der am Kopf ein Strom aus Diamin und als Seitenabzug eine Fraktion, die im Wesentlichen aus Oligomeren des Diamins besteht abgetrennt wird. Im Sumpf der Destillationseinrichtung wird Polyamin abgezogen.

15

Variante D-2

In Figur 3 wird eine Variante des Verfahrens dargestellt, in der der ausgeschleuste Gasstrom nach der Ausschleusung entspannt wird. Zur Abtrennung von mitgerissener Flüssigkeit wird der abgezogene Gasstrom in einen Flüssigkeitsabscheider eingeleitet. Die im Flüssigkeitsabscheider abgeschiedene Flüssigkeit wird aus dem Verfahren ausgeschleust. Nach dem Flüssigkeitsabscheider wird bevorzugt das aus dem Reaktor ausgeschleuste Gemisch aus Ammoniak und Inertgas und/oder Wasserstoff gekühlt, wobei der Ammoniak verflüssigt wird und vom Inertgas und/oder Wasserstoff abgetrennt werden kann. Das Inertgas/ und/oder Wasserstoff kann wieder komprimiert, wenn notwendig mit Frisch-Inertgas und/oder Wasserstoff versetzt und in die Polymerisationsstufe zurückgeführt werden.

25

Variante D-3

In Figur 4 wird eine weitere Variante dargestellt, in der die in dem Flüssigkeitsabscheider abgeschiedene Flüssigkeit, die im Wesentlichen aus Diamin, Oligomeren des Diamins und ggf. Lösungsmittel besteht, in das Verfahren zurückgeführt wird. Sollte das Gemisch aus Diaminen und/oder Oligomeren der Diamine Nebenprodukte enthalten, so können diese, beispielsweise durch Destillation, von den Diaminen und deren Oligomeren vor ihrer Rückführung abgetrennt werden. So kann bei der erfindungsgemäßen Polykondensation von 1,3-Propandiamin beispielsweise N-Propyl-1,3-Propandiamin als Nebenprodukt entstehen, das destillativ abtrennbar ist.

35

40

Variante K-1

5 In Figur 5 ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyaminen dargestellt. Diamin wird zusammen mit Inertgas und/oder Wasserstoff über einen Katalysator geleitet, der in einem inertisierten Druckreaktor R1 fest angeordnet ist.

Der Reaktionsaustrag wird auf eine Destillationseinrichtung K1 geleitet. Über Kopf der Destillationseinrichtung K1 geht ein Gemisch aus Ammoniak und Wasserstoff, welches aus dem Verfahren ausgeschleust wird.

10 Das Sumpfprodukt der Destillationseinrichtung K1 wird auf eine Destillationseinrichtung K2 geführt. Über Kopf der Destillationseinrichtung K2 wird nicht umgesetztes Diamin abgetrennt und in den Reaktor R1 zurückgeführt. Aus einem Seitenabzug der Destillationseinrichtung K2 werden ggf. Oligomere abgezogen, die ausgeschleust und /oder in den Reaktor R1 zurückgeführt werden. Das Sumpfprodukt der Destillationseinrichtung K2 enthält Polyamin.

15

Variante K-2

20 In Figur 6 ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyaminen dargestellt. Diamin wird zusammen mit Inertgas und/oder Wasserstoff über einen Katalysator geleitet, der in einem inertisierten Druckreaktor R1 fest angeordnet ist.

25 Der Reaktionsaustrag wird auf eine Destillationseinrichtung K1 geleitet. Über Kopf der Destillationseinrichtung K1 geht ein Gemisch aus Ammoniak und Wasserstoff, aus dem der Ammoniak auskondensiert wird. Inertgas und/oder Wasserstoff können in den Reaktor R1 zurückgeführt werden.

30 Das Sumpfprodukt der Destillationseinrichtung K1 wird auf eine Destillationseinrichtung K2 geführt. Über Kopf der Destillationseinrichtung K2 wird nicht umgesetztes Diamin und niedersiedendes Oligomer abgetrennt und in den Reaktor R1 zurückgeführt. Aus einem Seitenabzug der Destillationseinrichtung K2 werden ggf. Oligomere abgezogen, die ausgeschleust und /oder in den Reaktor R1 zurückgeführt werden. Das Sumpfprodukt der Destillationseinrichtung K2 enthält Polyamin.

Variante K-3

35

In Figur 7 ist eine Variante des kontinuierlichen Verfahrens dargestellt.

40 Diamin wird zusammen mit Inertgas und/oder Wasserstoff über einen Katalysator geleitet, der in einem inertisierten Druckreaktor R1 fest angeordnet ist. Unter den Reaktionsbedingungen entsteht ein Reaktionsaustrag, der auf eine Destillationseinrichtung K1 geleitet wird. Die Destillationseinrichtung K1 wird so betrieben, dass als Kopfprodukt ein Gemisch aus Ammoniak sowie Inertgas und/oder Wasserstoffgemisch erhalten, aus einem Seitenabzug

ein Gemisch aus Diamin und Oligomeren des Diamins und als Sumpfprodukt Polyamin entnommen. Die Destillationseinrichtung K2 in Figur 5 oder 6 entfällt.

5 Erfindungsgemäß wird der Polymerisationsaustrag bevorzugt so aufgearbeitet, dass nicht umgesetztes Diamin und oligomere Diame mit einen Siedepunkt kleiner $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt von $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 10 mbar destillativ von den Polymeren abgereichert werden. Das Gemisch aus nicht umgesetzten Diaminen und Oligomeren kann ohne weitere Aufarbeitung in den Reaktor zurückgeführt werden.

10 Zur Abtrennung wird bevorzugt eine durch Strippmittel unterstützte Destilliereinrichtung verwendet, um Konzentrationen von Leichtsiedern von $< 5\text{ Gew.}\%$, bevorzugt $< 1\text{ Gew.}\%$, besonders bevorzugt $< 0,1\text{ Gew.}\%$ im Sumpfprodukt der Polyamine zu erhalten.

15 Die Leichtsieder werden bei Drücken von 0,5 bis 1000 mbar, bevorzugt 0,5-500 mbar, besonders bevorzugt 0,5-50 mbar und Temperaturen von $150\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $165\text{--}265\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $180\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitestgehend abgereichert,

20 Als Strippmittel kommen Substanzen in Frage, deren Siedepunkt kleiner als der Siedepunkt der abzutrennenden Leichtsieder (z.B. bevorzugt Stickstoff, Methanol, monomeres Diamin, Ammoniak, Wasserstoff) ist und die nicht mit den Diaminen, oligomeren Diaminen und Polyaminen reagieren. Bevorzugt wird als Strippmittel Stickstoff eingesetzt.

25 Die Menge an Strippmittel in Bezug auf die Masse des Sumpfproduktes aus K1 kann variieren $< 1000\text{ NL Strippmittel / kg Sumpfprodukt K1}$, bevorzugt $< 600\text{ NL/kg}$ und ganz besonders bevorzugt $< 300\text{ NL/kg}$.

30 Die erfindungsgemäßen Destillationen oder Verdampfungen können in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Hierfür sind Apparaturen geeignet, wie sie beispielsweise in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4.Auflage, Band 8, John Wiley and Sons, New York 1996, Seiten 334 bis 348 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen und Füllkörperkolonnen.

35 Als einstufige Verdampfer kommen Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Flashverdampfer, Mehrphasenwendelrohrverdampfer, Naturumlaufverdampfer oder Zwangsumlauf-entspannungsverdampfer in Frage.

Polyamine

40 Mittels des oben beschriebenen Verfahrens lassen sich Polyamine (nachfolgend auch „Polymere“) mit besonderen Eigenschaften herstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch Homo- und Copolymere, die durch erfindungsgemäße Umsetzung der oben genannten Diamin-Monomere erhältlich sind.

Die Polymere können aus Wiederholungseinheiten aus nur einer Sorte von Diamin-Monomer hergestellt werden (nachfolgend als Homopolymere bezeichnet). Die Polymere können aber auch aus Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Sorten Diamin-Monomer hergestellt werden (nachfolgend als Copolymere bezeichnet).

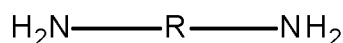
Bevorzugte Polymere sind Polymere aus mindestens einem Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,2-Butylendiamin, 1,5-Diaminopentan, 1,2-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan, 1,2-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,2-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,2-Diaminooctan, 1,9-Nonamethylendiamin, 1,10-Decamethylendiamin, 1,11-Undecamethylendiamin, 1,12-Dodecamethylendiamin, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin und 3-(Methylamino)propylamin.

Weitere bevorzugte Polymere sind Polymere aus mindestens einem Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N,N-Bis(3-aminopropyl)methylamin, Diethylentriamin (DETA), Triethyltetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA), Di-1,3-propylenetriamin, Tri-1,3-propylenetetramin, Tetra-1,3-propylenpentamin, Di-1,2-propylenetriamin, Tri-1,2-propylenetetramin, Tetra-1,2-propylenpentamin, Dihexamethylentriamin, Trihexamethylentetramin und Tetrahexamethylenpentamin.

Weitere bevorzugte Polymere sind Polymere aus mindestens einem Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, [Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan], [Bis-(4-amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan], [Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan], 3-(Cyclohexylamino)propylamin, Piperazin und Bis(Aminomethyl)piperazine.

Ebenfalls bevorzugte Polymere sind Polymere aus mindestens einem Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und sogenannte Jeffamine® der Fa. Huntsman, insbesondere Jeffamin D230, Jeffamin D400, Jeffamin D2000, Jeffamin D4000, Jeffamin ED600, Jeffamin ED900, Jeffamin ED2003, Jeffamin EDR148 und Jeffamin EDR176 (Bezeichnungen aus der Produktbroschüre der Fa. Alfa Chemicals Ltd mit der Referenznummer „Hunt32“).

Die mittels dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Polymere enthalten Diamin-Monomere der Formel

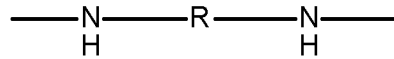


,

wobei als Monomere die zuvor genannten Diamine eingesetzt werden können.

Die Polymere enthalten Wiederholungseinheiten der Formel

5



Die Wiederholungseinheiten können linear verknüpft sein oder Verzweigungen aufweisen.

10

Bei der linearen Verknüpfung (L) sind zwei Wiederholungseinheiten über ein sekundäre Amin (-NH-) verknüpft.

Als Verzweigung (D) wird eine Verknüpfung bezeichnet, in denen drei Wiederholungseinheiten über ein tertiäres Amin (-N<) verknüpft sind.

15

Die Polymere können primäre Aminendgruppen (-NH₂) aufweisen (T).

Aus dem Anteil der linearen Verknüpfungen (L), der primären Aminendgruppen (TO) und der Verzweigungen (D), kann der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB) berechnet werden.

20

DB ist wie folgt definiert:

25

$$\text{DB} = (\text{D} + \text{T})/(\text{D} + \text{T} + \text{L}),$$

wobei

D (dendritisch) der Anzahl tertiärer Aminogruppen im Polymer entspricht,

30

L (linear) der Anzahl sekundärer Aminogruppen im Polymer entspricht, und

T (terminal) der Anzahl primärer Aminogruppen im Polymer entspricht.

Der Verzweigungsgrad kann durch Bestimmung der primären, sekundären und tertiären Aminzahlen ermittelt werden. Die Bestimmung der primären, sekundären oder tertiären Aminzahl kann gemäß ASTM D2074-07 erfolgen.

35

Der Verzweigungsgrad kann auch qualitativ mittels ¹⁵N-NMR bestimmt werden.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polyamine kein bzw. nur ein schwaches Signal in dem für tertiäre N-Atome typischen Bereich auf. Dies kann als Indikator für einen geringen

40

Verzweigungsgrad gewertet werden.

Die Verknüpfung der Wiederholungseinheiten kann somit zu unverzweigten oder verzweigten Polymerketten erfolgen oder zu unverzweigten oder verzweigten polymeren Ringen. Bei Ringen sind zumindest zwei Endgruppen derselben linearen oder verzweigten Ketten verknüpft, so dass sich eine Ringstruktur ausbildet. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei primäre Amingruppen derselben Kette zu einem Ring verknüpft werden, sinkt mit der Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen den sich verknüpfenden primären Amingruppen.

Die erfindungsgemäßen Polymere können bevorzugt mindestens eine, oder eine beliebige Kombination vom 2 oder mehr der nachfolgend genannten Eigenschaften a) bis i) aufweisen:

a) Verzweigungsgrad

Die Polymere weisen in der Regel einen hohen Anteil von linear verknüpften Wiederholungseinheiten auf.

Der Verzweigungsgrad (DB) liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 0,5 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,3

Polymere mit einem niedrigen Verzweigungsgrad weisen gute Verarbeitungseigenschaften auf. Sie eignen sich besonders gut für Folgereaktionen, in den das Polymer chemisch modifiziert wird (Alkoxylierung z. B. mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Umsetzung mit Isocyanaten, Umsetzung mit Acrylnitril, Umsetzung mit Epichlorhydrin, Umsetzung mit Ethylen-dichlorid, Umsetzung mit Estern/Säuren, Quarternisierung mit Methylchlorid oder Dimethylsulphat), da bei der Umsetzung von erfindungsgemäßen Polyaminen in der Regel ein geringerer Viskositätsanstieg erfolgt, im Vergleich zu verzweigten Polyaminen.

b) Polymerisationsgrad

Die mittlere Zahl der Wiederholungseinheiten P_n der Monomere in den Polymeren liegt im Allgemeinen zwischen 4 und 50 000.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Polymere ein hohes mittleres Molekulargewicht auf, d.h. einen Polymerisationsgrad P_n von 4 oder mehr, bevorzugt 10 oder mehr, insbesondere bevorzugt 15 oder mehr und ganz besonders bevorzugt 20 oder mehr.

Bevorzugt liegt die Zahl der Wiederholungseinheiten im Bereich von 4 bis 1000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 500, insbesondere bevorzugt im Bereich von 15 bis 100 und ganz besonders bevorzugt im Bereich vom 20 bis 50.

Polymere mit einem hohen mittleren Polymerisationsgrad P_n weisen gute mechanische- und/oder Verarbeitungseigenschaften auf.

b1) mittleres Molekulargewicht

- Die erfindungsgemäßen Polymere weisen ein mittleres Molekulargewicht von ≥ 203 g/mol auf. Dies kann aus dem Polymerisationsgrad von 4 und mehr und dem kleinsten eingesetzten bevorzugten Monomeregemisch (3 x Ethylendiamin (60,1 g/mol) und 1 x 1,3-Propandiamin = 74,1 g/mol) wie folgt berechnet werden: $\text{Polymerisationsgrad} = \frac{\text{Molekulargewicht des Polymers}}{(\text{durchschnittliches Molekulargewicht der Wiederholungseinheit} - \text{Molekulargewicht der Abspaltgruppe Ammoniak})} = \frac{203 \text{ g/mol}}{(50,8 \text{ g/mol} - 3 \times 17,03 \text{ g/mol})}$.
- Das durchschnittliche Molekulargewicht der Wiederholungseinheit kann wie folgt berechnet werden: $\text{Durchschnittliches Molekulargewicht der Wiederholungseinheit} = \frac{(3 \times 60,1 \text{ g/mol} + 74,1 \text{ g/mol})}{4} = 50,8 \text{ g/mol}$.
- Bevorzugt ist ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1000000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 100000 g/mol, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 245 bis 10000 g/mol.

c) Polydispersität

- Die Polydispersität (P_w/P_n) der Polymere liegt im Allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 20, bevorzugt von 1,5-7,5, wobei P_n das Zahlenmittel des Polymerisationsgrad und P_w das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrad ist.
- Bevorzugt liegt die Polydispersität (P_w/P_n) der Polymere im Bereich von 1,2 bis 5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,3 bis 4 ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 5.
- Solche Polymere weisen ein gutes Eigenschaftsprofil auf und lassen sich gut verarbeiten.

d) Metallgehalt

- Die Polymere weisen bevorzugt einen geringen Metallgehalt auf.
- Bevorzugt beträgt der Metallgehalt weniger als 500 ppm, besonders bevorzugt weniger als 100 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 10 ppm und insbesondere bevorzugt weniger als 1 ppm. Solche Polymere weisen eine geringe Reaktivität auf. Eine geringe Reaktivität bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymere in Folgereaktionen, beispielsweise der Umsetzung mit Diisocyanaten zu Polyharnstoffen, gering ist. Weiterhin weisen Polymere mit einem niedrigen Metallgehalt eine erhöhte Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen, wie Licht, ultravioletter Strahlung, Temperatur oder Feuchtigkeit auf.

e) Phosphorgehalt

- Die Polymere weisen bevorzugt einen geringen Phosphorgehalt auf.

Bevorzugt beträgt der Phosphorgehalt weniger als 500 ppm, besonders bevorzugt weniger als 100 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 10 ppm und insbesondere bevorzugt weniger als 1 ppm.

- 5 Polymere mit einem niedrigen Phosphorgehalt weisen in der Regel eine erhöhte Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen, wie Licht, ultravioletter Strahlung, Temperatur oder Feuchtigkeit auf.

f) Farbzahl

10

Die Polymere weisen zudem bevorzugt eine geringe Farbzahl auf.

Die Farbzahl beträgt bevorzugt weniger als 200 Hazen, besonders bevorzugt weniger als 150 Hazen, ganz besonders bevorzugt weniger als 100 Hazen und noch mehr bevorzugt weniger als 80 Hazen.

15

Bevorzugt liegt die Farbzahl nach Hazen im Bereich von 0 bis 200, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 150, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 20 bis 60.

20 Die Farbzahl nach Hazen wird in der Regel gemäß ASTM D1209 oder DIN 53409 gemessen.

Eine geringe Farbzahl ermöglicht die Anwendung der Polymere in Bereichen, in denen die Farbe als Qualitätsmerkmal angesehen wird. Dies sind die meisten industriellen Anwendungen, insbesondere Anwendungen im Lacken, Farben oder Klebstoffen.

25

g) OH-Zahl

30 Im Gegensatz zu Polyaminen, die durch homogen katalysierte Umsetzung von Diaminen und Diolen bzw. durch Umsetzung von Aminoalkoholen hergestellt werden, weisen die Polymere bevorzugt eine geringe OH-Zahl auf und sind wenig verzweigt. Eine geringe OH-Zahl hat den Vorteil, dass die Polymere eine höhere Ladungsdichte und eine geringere Wasserlöslichkeit aufweisen.

35 Eine höhere Ladungsdichte kann vorteilhaft bei der Verwendung der Polymere als solches oder als Baustein für einen

- a) Haftvermittler, beispielsweise für Druckfarben für Laminatfolien;
b) Hilfsmittel (Adhäsion), beispielsweise zur Herstellung von mehrlagigen Komposit-Folien, wobei nicht nur unterschiedliche Polymerschichten, sondern auch Metallfolien kompatibelisiert werden;
- 40

- c) Haftvermittler für Klebstoffe, beispielsweise in Verbindung mit Polyvinylalkohol, -butyrat, und -acetat und Styrol-Copolymeren, oder als Kohäsionspromotor für Etikettenklebstoffe;
- d) Primer in Lackanwendungen zur Verbesserung der Haftung auf Substraten wie Glas, Holz, Kunststoff und Metall;
- e) Stoff zur Verbesserung der Nasshaftung, beispielsweise in Standard-Dispersionsfarben sowie zur Verbesserung der Instantan-Regenbeständigkeit von Anstrichfarben beispielsweise für Fahrbahn-Markierungen;
- f) Komplexierungsmittel, insbesondere mit hohem Bindevermögen für Schwermetalle wie Hg, Pb, Cu, Ni;
- g) Flockungsmittel, beispielsweise in der Wasserbehandlung/Wasseraufbereitung;
- h) Penetrationshilfsmittel, beispielsweise für aktive Metallsalz-Formulierungen im Holzschutz;
- i) Korrosionsinhibitoren, beispielsweise für Eisen und Buntmetalle und in Bereichen der Benzinherstellung, der sekundären Ölförderung
- j) Stoff zur Immobilisierung von Proteinen und Enzymen; Mikroorganismen bzw. als Immobilisieren der Träger von Enzymen und Mikroorganismen
- k) Stoff zur Blockierung und Abdichtung, beispielsweise Erdöl- und Erdgasindustrie;
- l) als Fixiermittel, beispielsweise in der Textilindustrie, insbesondere als formaldehydfreier Co-Fixierer;
- m) Zusatzstoff im Kosmetikbereich, beispielsweise für Haarfestiger und -spülungen;
- n) Hilfsmittel in der Papierindustrie, beispielsweise zur Entwässerungsbeschleunigung, Störstoffeliminierung, Ladungsneutralisation und Papierbeschichtung;
- o) Stoff zur Trennung von Öl und Wasser, beispielsweise in der Metallverarbeitenden Industrie;
- p) Zusatz für Deponieabdichtungen;
- q) Flockungsmittel;
- r) Schwimmbeckengalizid;
- s) Stoff zur Herstellung von Bitumen-Chemikalien durch Umsatz mit Fettsäuren;
- t) Anti-Quellmittel (anti-swelling agent), damit Ton verzögert Wasser aufnimmt;
- u) Emulgator oder Emulsionsbrecher;
- v) Surfactant im Bereich Industrial Cleaning (IC) und Home -, Textile- und Personal Care;
- w) Holzschutzmittel;
- x) Stoff zur Herstellung von Komplexbildnern (Polycarboxylaten);
- y) Stoff zur Herstellung von Hilfsmitteln für den Erzabbau und Mineralienaufarbeitung;
- z) Dispergiermittel für Pigmente, Keramik, Ruß, Kohlenstoff, Kohlefasern, Metallpulver;
- aa) Stoff für die Gaswäsche als Absorptionsmittel von CO₂, NO_x, SO_x, Cl₂ und Aldehyden und zur Neutralisation von sauren Bestandteilen;
- ab) Stoff zur Wasserenthärtung;
- ac) Kristallisationsinhibitor;

- ad) Rheologie-Modifizierer (Verdicker);
- ae) Hilfsmittel für die Gewinnung und Verarbeitung von Öl, Kohle und Erdgas;
- af) Stoff zur Herstellung von synthetischem Gummi und Gummichemikalien;
- 5 ag) Additiv in Kühlmitteln, Schmiermitteln und Kühlschmierstoffen;
- ah) Hilfsstoffe im Bereich der Bauchemie;
- ai) Bestandteil von Galvanisierbädern;
- aj) Stoff zur Herstellung von nichtviralen Genvektoren;
- ak) Härter für Epoxy;
- 10 al) Formulierungsmittel von Pflanzenschutzmitteln;
- am) Vernetzer zur Profilmodifikation (engl. conformance control) und für selektive Wasser-
absperurmaßnahmen (engl. water shut-off) im Bereich der Öl- und Gasförderung;
- an) Biozid zur Verhinderung und Behandlung von Biofilmen;
- ao) Stoff zur Herstellung von Flammenschutzmitteln;
- 15 ap) Starter für Polyole, als Vernetzer und Fänger von Aldehyden im Bereich der
Polyurethane oder
- aq) Stoff zur Herstellung von Polyharnstoffen.

20 Die OH-Zahl beträgt bevorzugt weniger als 5 mg KOH/g, besonders bevorzugt weniger als 2
mg KOH/g, ganz besonders bevorzugt weniger als 1 mg KOH/g und insbesondere bevorzugt
weniger als 0,5 mg KOH/g.

Die Bestimmung der OH-Zahl kann mittels DIN 53240 erfolgen.

25 h) Chloridgehalt

Die Polymere weisen bevorzugt einen geringen Chloridgehalt auf.

Bevorzugt beträgt der Chloridgehalt weniger als 500 ppm, besonders bevorzugt weniger als
100 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 10 ppm und insbesondere bevorzugt weni-
ger als 1 ppm.

30

Polymere mit einem geringen Chloridgehalt sind in der Regel weniger korrosiv und können
Anwendungen im Bereich des Korrosionsschutz finden.

35 i) Anteil an desaminierten Produkten

Die Polymere weisen bevorzugt einen geringen Desaminierungsgrad auf.

Der Anteil an desaminierten Polymeren beträgt bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, besonders
bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt weniger als 1 Gew.-%.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Polymere nach der Herstellung und vor
der Konfektionierung mindestens eine oder eine beliebige Kombination mindestens zwei der
nachfolgend genannten Eigenschaften auf:

- a) einen Verzweigungsgrad von 0 bis 0,5, bevorzugt 0,01 bis 0,3; und/oder
- b) einen mittleren Polymerisationsgrad P_n von 5 oder mehr, bevorzugt im Bereich von 10 bis 500; und/oder
- 5 c) eine Polydispersität im Bereich von 1,2 bis 5, bevorzugt 1,5 bis 5; und/oder
- d) einen Metallgehalt von weniger als 10 ppm, bevorzugt weniger als 1 ppm; und/oder
- e) einen Phosphorgehalt von weniger als 10 ppm, bevorzugt weniger als 1 ppm; und/oder
- f) eine Farbzahl von weniger als 80 Hazen, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60 Hazen auf; und/oder
- 10 g) eine OH-Zahl von weniger als 5 mg KOH/g, bevorzugt weniger als 2 mg KOH/g.
- h) und Chloridgehalt von weniger als 500 ppm
- i) einen Anteil an desaminierten Polymeren von weniger als 3 Gew.-%.

15 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die oben genannten Polymere alle der zuvor genannten Eigenschaften a), b), c) d), e), f), und g) auf.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die oben genannten Polymere alle der zuvor genannten Eigenschaften a), b), c) d), e), f), g), und h)) auf.

20 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die oben genannten Polymere alle der zuvor genannten Eigenschaften a), b), c) d), e), f), g), h) und i) auf.

Die oben genannten Polymere eignen sich bevorzugt für folgende Anwendungen als solches oder als Baustein für einen

25

- a) Haftvermittler, beispielsweise für Druckfarben für Laminatfolien;
- b) Hilfsmittel (Adhäsion), beispielsweise zur Herstellung von mehrlagigen Komposit-Folien, wobei nicht nur unterschiedliche Polymerschichten, sondern auch Metallfolien kompatibelisiert werden;
- 30 c) Haftvermittler für Klebstoffe, beispielsweise in Verbindung mit Polyvinylalkohol, -butyrat, und -acetat und Styrol-Copolymeren, oder als Kohäsionspromotor für Etikettenklebstoffe;
- d) Primer in Lackanwendungen zur Verbesserung der Haftung auf Substraten wie Glas, Holz, Kunststoff und Metall;
- 35 e) Stoff zur Verbesserung der Nasshaftung, beispielsweise in Standard-Dispersionsfarben sowie zur Verbesserung der Instantan-Regenbeständigkeit von Anstrichfarben beispielsweise für Fahrbahn-Markierungen;
- f) Komplexierungsmittel, insbesondere mit hohem Bindevermögen für Schwermetalle wie Hg, Pb, Cu, Ni;
- 40 g) Flockungsmittel, beispielsweise in der Wasserbehandlung/Wasseraufbereitung;
- h) Penetrationshilfsmittel, beispielsweise für aktive Metallsalz-Formulierungen im Holzschutz;

- i) Korrosionsinhibitoren, beispielsweise für Eisen und Buntmetalle und in Bereichen der Benzinherstellung, der sekundären Ölförderung
- j) Stoff zur Immobilisierung von Proteinen und Enzymen; Mikroorganismen bzw. als Immobilisieren der Träger von Enzymen und Mikroorganismen
- 5 k) Stoff zur Blockierung und Abdichtung, beispielsweise Erdöl- und Erdgasindustrie;
- l) als Fixiermittel, beispielsweise in der Textilindustrie, insbesondere als formaldehydfreier Co-Fixierer;
- m) Zusatzstoff im Kosmetikbereich, beispielsweise für Haarfestiger und -spülungen;
- 10 n) Hilfsmittel in der Papierindustrie, beispielsweise zur Entwässerungsbeschleunigung, Störstoffeliminierung, Ladungsneutralisation und Papierbeschichtung;
- o) Stoff zur Trennung von Öl und Wasser, beispielsweise in der Metallverarbeitenden Industrie;
- p) Zusatz für Deponieabdichtungen;
- q) Flockungsmittel;
- 15 r) Schwimmbeckenalgizid;
- s) Stoff zur Herstellung von Bitumen-Chemikalien durch Umsatz mit Fettsäuren;
- t) Anti-Quellmittel (anti-swelling agent), damit Ton verzögert Wasser aufnimmt;
- u) Emulgator oder Emulsionsbrecher;
- v) Surfactant im Bereich Industrial Cleaning (IC) und Home -, Textile- und
- 20 Personal Care;
- w) Holzschutzmittel;
- x) Stoff zur Herstellung von Komplexbildnern (Polycarboxylaten);
- y) Stoff zur Herstellung von Hilfsmitteln für den Erzabbau und Mineralienaufarbeitung;
- z) Dispergiermittel für Pigmente, Keramik, Ruß, Kohlenstoff, Kohlefasern,
- 25 Metallpulver;
- aa) Stoff für die Gaswäsche als Absorptionsmittel von CO₂, NO_x, SO_x, Cl₂ und Aldehyden und zur Neutralisation von sauren Bestandteilen;
- ab) Stoff zur Wasserenthärtung;
- ac) Kristallisationsinhibitor;
- 30 ad) Rheologie-Modifizierer (Verdicker);
- ae) Hilfsmittel für die Gewinnung und Verarbeitung von Öl, Kohle und Erdgas;
- af) Stoff zur Herstellung von synthetischem Gummi und Gummichemikalien;
- ag) Additiv in Kühlmitteln, Schmiermitteln und Kühlschmierstoffen;
- ah) Hilfsstoffe im Bereich der Bauchemie;
- 35 ai) Bestandteil von Galvanisierbädern;
- aj) Stoff zur Herstellung von nichtviralen Genvektoren;
- ak) Härter für Epoxy;
- al) Formulierungsmittel von Pflanzenschutzmitteln;
- am) Vernetzer zur Profilmodifikation (engl. conformance control) und für selektive Wasser-
- 40 abspermaßnahmen (engl. water shut-off) im Bereich der Öl- und Gasförderung;
- an) Biozid zur Verhinderung und Behandlung von Biofilmen;
- ao) Stoff zur Herstellung von Flammenschutzmitteln;

- ap) Starter für Polyole , als Vernetzer und Fänger von Aldehyden im Bereich der Polyurethane oder
- aq) Stoff zur Herstellung von Polyharnstoffen.

5 Die vorliegende Erfindung ermöglicht

- den Einsatz einer Vielzahl von Monomeren, so dass eine große Vielzahl an Homo- und Co-Polymeren erzielt werden kann (durch die Wahl der Monomere können die Eigenschaften der hergestellten Polymere maßgeschneidert werden),

10

- der Einsatz von Monomeren, die kommerziell und/oder kostengünstig verfügbar sind und/oder die ohne hohen sicherheitstechnischen Einsatz gehandhabt werden können, oder die bezüglich ihrer toxikologischen Eigenschaften vorteilhaft sind,

15

- die Herstellung von Polyaminen aus bifunktionellen Monomeren, die im Wesentlichen linear und wenig verzweigt sind,

- die Herstellung von Polyaminen, die einen geringen Metallgehalt aufweisen,
- die Herstellung von Polyaminen, die einen geringen Phosphorgehalt aufweisen,
- die Herstellung von Polyaminen, die im Wesentlichen farblos sind oder nur einen geringen Verfärbungsgrad aufweisen,

20

- die Herstellung von Polyaminen, die einen hohen mittleren Polymerisationsgrad aufweisen,
- die Herstellung von Polyaminen, die eine niedrige OH-Zahl und damit verbunden eine hohe Ladungsdichte aufweisen,

- die Herstellung von Polyaminen mit einem geringerem Desaminierungsgrad,

25

- die Herstellung von Polyaminen, die einen geringen Chlorid-Gehalt aufweisen,
- die Herstellung von Polyaminen, die sowohl einen niedrigen Verzweigungsgrad als auch einen hohen mittleren Polymerisationsgrad aufweisen, und/oder
- die Herstellung von Polyaminen, mit engem definiertem mittlerem Molekulargewicht.
- evtl. die Herstellung von Polyaminen mit niedrigem Leichtsiederanteil

30

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorteile aufweisen:

- vergleichsweise geringe Verweilzeiten bzw. Reaktionszeiten,
- der zur Polymerisation verwendete Katalysator kann in einfacher Weise von Polymer abgetrennt werden und für weitere Polymerisationen wiederverwendet werden,
- hohe Standzeit und Aktivität des Katalysators im Verfahren, so dass die Frequenz aufwendiger Katalysatorwechsel verringert werden kann,
- ein hoher Polymerisationsgrad bzw. ein hoher Umsatz an Diaminen kann bei geringen Verweilzeiten erzielt werden,
- die Rückführung von nichtumgesetztem Diamin kann ermöglicht werden, und/oder
- das Verfahren kann kontinuierlich betrieben werden.

35

40

6. Ausführungsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

5

Polymerisation von 1,3-Propandiamin (1,3-PDA) zu Polypropylenpolyamin: Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts (M_w) vom Wasserstoff-Partialdruck und der Polymerisationstemperatur

10

Die Polymerisation wurde in einem 1L-Reaktor (Länge 1,5 m, Durchmesser 3 cm), der aus 1.4514 (Edelstahl) bestand, durchgeführt. Der Reaktor war mit 0,6 Liter eines Cobalt-Vollkontakts gefüllt, hergestellt nach EP-A-0636409 (Beispiel Katalysator A). In Sumpffahrweise wurden 0.42 kg 1,3-Propandiamin und 60 NL Wasserstoff pro Stunde bei 162°C und 50 bar Wasserstoff-Gesamtdruck über den Katalysator geleitet. Die Katalysator-Belastung

15

betrug 0.65 kg pro Liter Katalysator und Stunde. Der Reaktionsaustrag wurde kondensiert. 1,3-Propandiamin, Dimere und Trimere wurden an einem Verdampfer bei 175°C und 0,005 bar destillativ aus dem Polymergemisch abgetrennt. Das mittlere Molekulargewicht des Polymergemischs betrug 509 g/mol.

20

Beispiel 2 (Vergleich)

Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt die Temperatur bei 163 °C. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 690 g/mol.

25

Beispiel 3 (Vergleich)

Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt die Temperatur bei 164 °C. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 795 g/mol.

30

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt der Druck bei 75 bar und die Temperatur bei 164°C. Die Katalysator-Belastung betrug 0.7 kg pro Liter Katalysator und Stunde. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 361 g/mol.

35

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt der Druck bei 75 bar und die Temperatur liegt bei 165°C. Die Katalysator-Belastung betrug 0.7 kg pro Liter Katalysator und Stunde. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 444 g/mol.

40

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

5 Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt der Druck bei 75 bar und die Temperatur liegt bei 166°C. Die Katalysator-Belastung betrug 0.7 kg pro Liter Katalysator und Stunde. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 467 g/mol.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

10

Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt der Druck bei 100 bar und die Temperatur liegt bei 161°C. Die Katalysator-Belastung betrug 0.7 kg pro Liter Katalysator und Stunde. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 310 g/mol.

15

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

20 Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt der Druck bei 100 bar und die Temperatur liegt bei 162°C. Die Katalysator-Belastung betrug 0.7 kg pro Liter Katalysator und Stunde. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 315 g/mol.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

25 Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt der Druck bei 100 bar und die Temperatur liegt bei 163°C. Die Katalysator-Belastung betrug 0.7 kg pro Liter Katalysator und Stunde. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 320 g/mol.

30 Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

Es wird wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch liegt der Druck bei 100 bar und die Temperatur liegt bei 164°C. Die Katalysator-Belastung betrug 0.7 kg pro Liter Katalysator und Stunde. Das dadurch erzielte mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches betrug 323 g/mol.

35

In weiteren Polymerisationsversuchen zeigte sich, dass schon eine Abweichung der Polymerisations-Temperatur um 1° C zu einer Änderung des mittleren Molekulargewichts um 140 g/mol führt. Mit zunehmendem Wasserstoff-Gesamtdruck gingen die Schwankungen des mittleren Molekulargewichts jedoch zurück: Bei 1° C Abweichung und 75 bar Wasserstoff beträgt die Abweichung 53 g/mol, bei 100 bar nur 5 g/mol (Figur 1).

40

Durch Steigerung des Wasserstoff-Drucks lässt sich der Einfluss von Abweichungen der Reaktionstemperatur auf das mittlere Molgewicht ausgleichen.

- 5 Aus Beispiel 1 in DOS 26 05 212, das bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar (analog zu einer Einstellung des erfindungsgemäßen Beispiels 1) durchgeführt wurde, ging der positive Einfluss höherer Wasserstoffdrucke nicht hervor.

Beispiel 11 (erfindungsgemäß)

10 PPI-Destillation

- Die destillative Aufarbeitung des Rohmaterials auf Basis 1,3-Diaminopropan wurde in einer Apparatur mit Dünnschichtverdampfer durchgeführt, mit dem Ziel, den Massenanteil des Trimers unter 0,1 % abzusenken. Hierzu wurde flüssiges Rohmaterial von oben auf die senkrecht stehende Glasverdampferfläche (0,016 m²) des Dünnschichtverdampfers gegeben, während Stickstoff im Gegenstromprinzip den Apparat von unten nach oben durchströmte. Ein Flüssigkeitsfilm wurde mit Hilfe eines Rührsystems mit beweglichen Rührblättern an der Innenwand der Verdampferfläche gebildet. Der notwendige Energieeintrag zur Teilverdampfung des zugeführten Rohstroms wurde durch einen mit heißem Öl durchströmten Doppelmantelraum von außen in den Flüssigkeitsfilm eingebracht. Die bei den herrschenden Bedingungen entstehende Gasphase wurde in Reihe geschalteten Kühlern mit abnehmender Kühlmitteltemperatur zugeführt, um kondensierbare Bestandteile zu verflüssigen. Die auf diese Weise erhaltenen Leichtsiederströme bestehend aus überwiegend Monomer, Dimer, Trimer und Tetramer kann man als Eduktbestandteil in den Reaktionsteil zurückführen. Somit stellt der Leichtsiederstrom der Destillation kein Ausbeuteverlust innerhalb des Gesamtverfahrens dar. Die nicht verdampfenden Flüssigkeitsbestandteile werden als Wertprodukt am unteren Ende des Dünnschichtverdampfers aufgefangen.

Zusammensetzung	Rohmaterial
Monomer	20%
Dimer	15%
Trimer	13%
Tetramer	10%
Pentamer	3%
Höhere	39%

Druck	TÖl	mRohmaterial	VN ₂	mWertprodukt	w(Trimer)
[mbar]	[°C]	[g/h]	[l/h]	[g/h]	[Gew.-ppm]
15	215	36	10	14,8	552
15	215	36	5	16,0	871

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyaminen mit einem mittleren Molekulargewicht von ≥ 203 g/mol, bei dem die Abweichung vom mittleren Molekulargewicht pro geänderter °C der Reaktionstemperatur $< 19\%$ des mittleren Molekulargewichtes ist, durch Polykondensation von Diaminen in der Flüssigphase in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren auf der Basis von Metallen der 8. bis 11. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wobei der Druck während der Polykondensation durch kontinuierlich zugeführtes Inertgas und/oder Wasserstoff konstant gehalten wird und das Inertgas und/oder der Wasserstoff und das entstehende Ammoniak aus dem Reaktor während der Reaktion entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensation bei 100 bis 250°C und einem Druck von 60 bis 150 bar durchgeführt wird.
2. Das Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Polyamine einen Leichtsiederanteil von $< 5\%$ aufweisen.
3. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensation bei 130 bis 180 °C und 75 bis 200 bar durchgeführt wird.
4. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Gas ausschließlich Wasserstoff ist.
5. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Diamine ausgewählt sind aus der Gruppe von Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,2-Butylendiamin, 1,5-Diaminopentan, 1,2-Diaminopentan, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 1,6-Diaminohexan, 1,2-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,2-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,2-Diaminooctan, 1,9-Nonamethylendiamin, 1,10-Decamethylendiamin, 1,2-Diaminodekan, 1,11-Undecamethylendiamin, 1,2-Diaminoundekan, 1,12-Dodecamethylendiamin, 1,2-Diaminododekan, 2,2-Dimethylenpropan, 1,3-diamin, 4,7,10-Trioxatridekan-1,3-diamin, 4,9-Dioxydodekan-1,12-diamin, 3-(Methylamino)propylamin und Mischungen hieraus.
6. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Bereich von 150 bis 180°C und der Druck im Bereich von 75 bis 100 bar liegt, wenn als Diamin 1,3-Propandiamin eingesetzt wird.
7. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator für die Polykondensation solche eingesetzt werden, deren Katalysatorvorläufer ein oder mehrere Oxide der Elemente Cu, Co und /oder Ni enthalten.
8. Polyamine mit einem mittleren Molekulargewicht von ≥ 203 g/mol, bei dem die Abweichung vom mittleren Molekulargewicht pro geänderter °C der Reaktionstemperatur $<$

19% des mittleren Molekulargewichtes ist, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

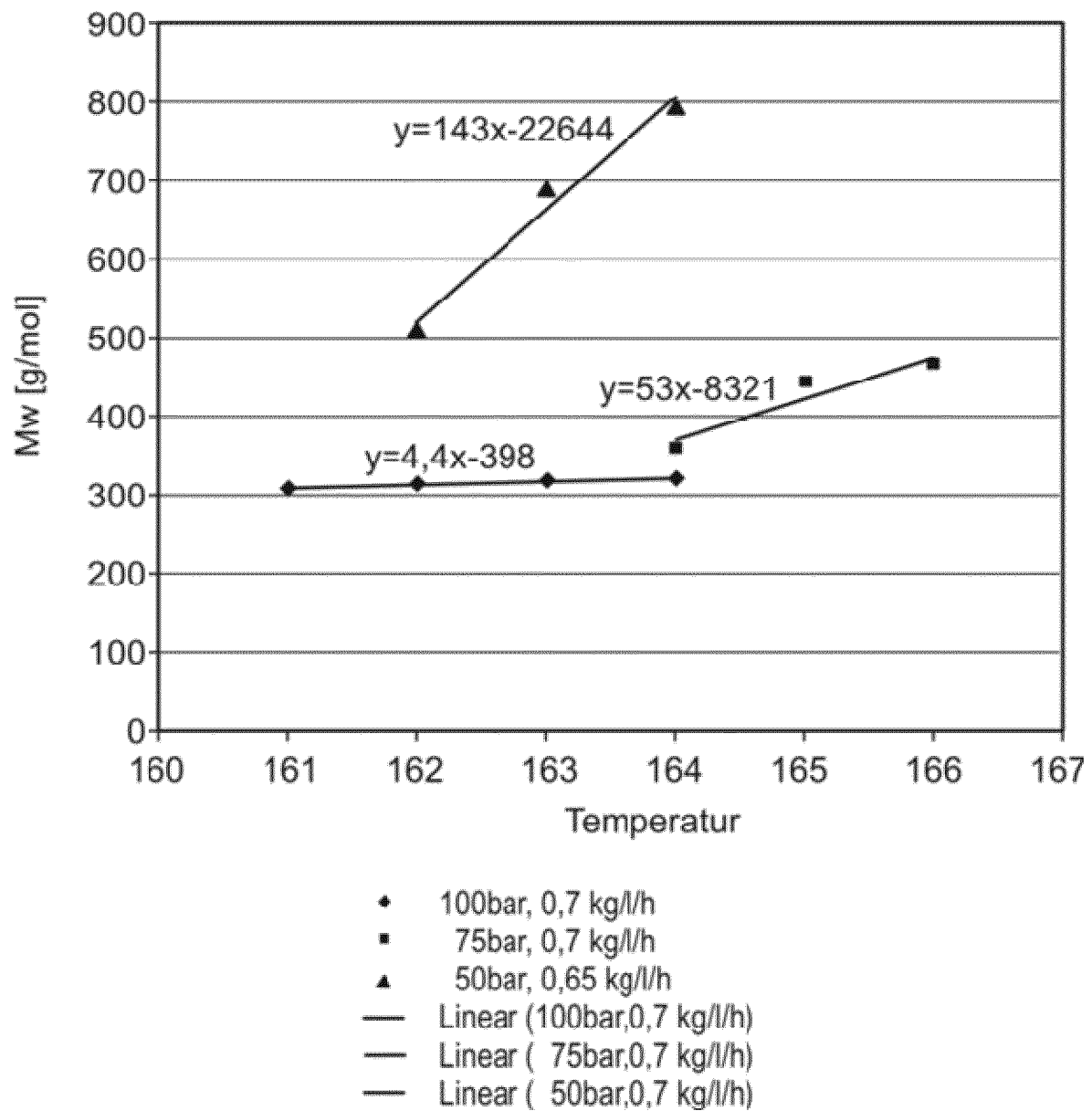
9. Verwendung der Polyamine nach Anspruch 8

5 als oder als Baustein für einen

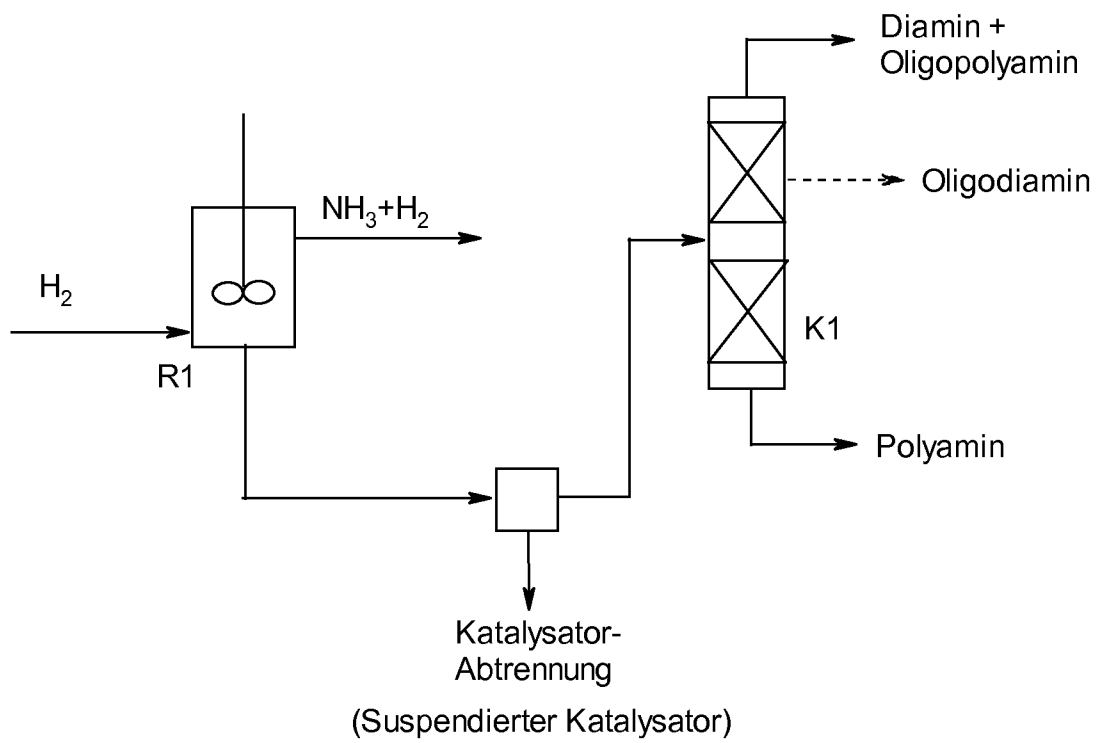
- a) Haftvermittler, beispielsweise für Druckfarben für Laminatfolien;
- b) Hilfsmittel (Adhäsion), beispielsweise zur Herstellung von mehrlagigen Komposit-Folien, wobei nicht nur unterschiedliche Polymerschichten, sondern auch
- 10 Metallfolien kompatibelisiert werden;
- c) Haftvermittler für Klebstoffe, beispielsweise in Verbindung mit Polyvinylalkohol, -butyrat, und -acetat und Styrol-Copolymeren, oder als Kohäsionspromotor für Etiketen-klebstoffe;
- d) Primer in Lackanwendungen zur Verbesserung der Haftung auf Substraten wie Glas,
- 15 Holz, Kunststoff und Metall;
- e) Stoff zur Verbesserung der Nasshaftung, beispielsweise in Standard-Dispersionsfarben sowie zur Verbesserung der Instantan-Regenbeständigkeit von Anstrichfarben beispielsweise für Fahrbahn-Markierungen;
- f) Komplexierungsmittel, insbesondere mit hohem Bindevermögen für Schwermetallen
- 20 wie Hg, Pb, Cu, Ni;
- g) Flockungsmittel, beispielsweise in der Wasserbehandlung/Wasseraufbereitung;
- h) Penetrationshilfsmittel, beispielsweise für aktive Metallsalz-Formulierungen im Holzschutz;
- i) Korrosionsinhibitoren, beispielsweise für Eisen und Buntmetalle und in Bereichen der
- 25 Benzinherstellung, der sekundären Ölförderung
- j) Stoff zur Immobilisierung von Proteinen und Enzymen; Mikroorganismen bzw. als Immobilisieren der Träger von Enzymen und Mikroorganismen
- k) Stoff zur Blockierung und Abdichtung, beispielsweise Erdöl- und Erdgasindustrie;
- l) als Fixiermittel, beispielsweise in der Textilindustrie, insbesondere als formaldehydfreier Co-Fixierer;
- 30 m) Zusatzstoff im Kosmetikbereich, beispielsweise für Haarfestiger und -spülungen;
- n) Hilfsmittel in der Papierindustrie, beispielsweise zur Entwässerungsbeschleunigung, Störstoffeliminierung, Ladungsneutralisation und Papierbeschichtung als vielseitiges;
- o) Stoff zur Trennung von Öl und Wasser, beispielsweise in der Metallverarbeitenden
- 35 Industrie;
- p) Zusatz für Deponieabdichtungen;
- q) Flockungsmittel;
- r) Schwimmbeckenalgizid;
- s) Stoff zur Herstellung von Bitumen-Chemikalien durch Umsatz mit Fettsäuren;
- 40 t) Anti-Quellmittel (anti-swelling agent), damit Ton verzögert Wasser aufnimmt;
- u) Emulgator oder Emulsionsbrecher;
- v) Surfactant im Bereich Industrial Cleaning (IC) und Home -, Textile- und

- Personal Care;
- w) Holzschutzmittel;
- x) Stoff zur Herstellung von Komplexbildner (Polycarboxylaten);
- y) Stoff zur Herstellung von Hilfsmitteln für den Erzabbau und Mineralienaufarbeitung;
- 5 z) Dispergiermittel für Pigmente, Keramik, Ruß, Kohlenstoff, Kohlefasern, Metallpulver;
- aa) Stoff für die Gaswäsche als Absorptionsmittel von CO₂, NO_x, SO_x, Cl₂ und Aldehyden und zur Neutralisation von sauren Bestandteilen;
- ab) Stoff zur Wasserenthärtung;
- 10 ac) Kristallisationsinhibitor;
- ad) Rheologie-Modifizierer (Verdicker);
- ae) Hilfsmittel für die Gewinnung und Verarbeitung von Öl, Kohle und Erdgas;
- af) Stoff zur Herstellung von synthetischem Gummi und Gummichemikalien;
- ag) Additiv in Kühlmitteln, Schmiermitteln und Kühlschmierstoffen;
- 15 ah) Hilfsstoffe im Bereich der Bauchemie;
- ai) Bestandteil von Galvanisierbädern;
- aj) Stoff zur Herstellung von nichtviralen Genvektoren;
- ak) Härter für Epoxy;
- al) Formulierungsmittel von Pflanzenschutzmitteln;
- 20 am) Vernetzer zur Profilmodifikation (engl. conformance control) und selektiven Wasserabspermaßnahmen (engl. water shut-off) im Bereich der Öl- und Gasförderung;
- an) Biozid zur Verhinderung und Behandlung von Biofilmen;
- ao) Stoff zur Herstellung von Flammenschutzmitteln;
- ap) Starter für Polyole, als Vernetzer und Fänger von Aldehyden im Bereich der
- 25 Polyurethane oder
- aq) Stoff zur Herstellung von Polyharnstoffen.

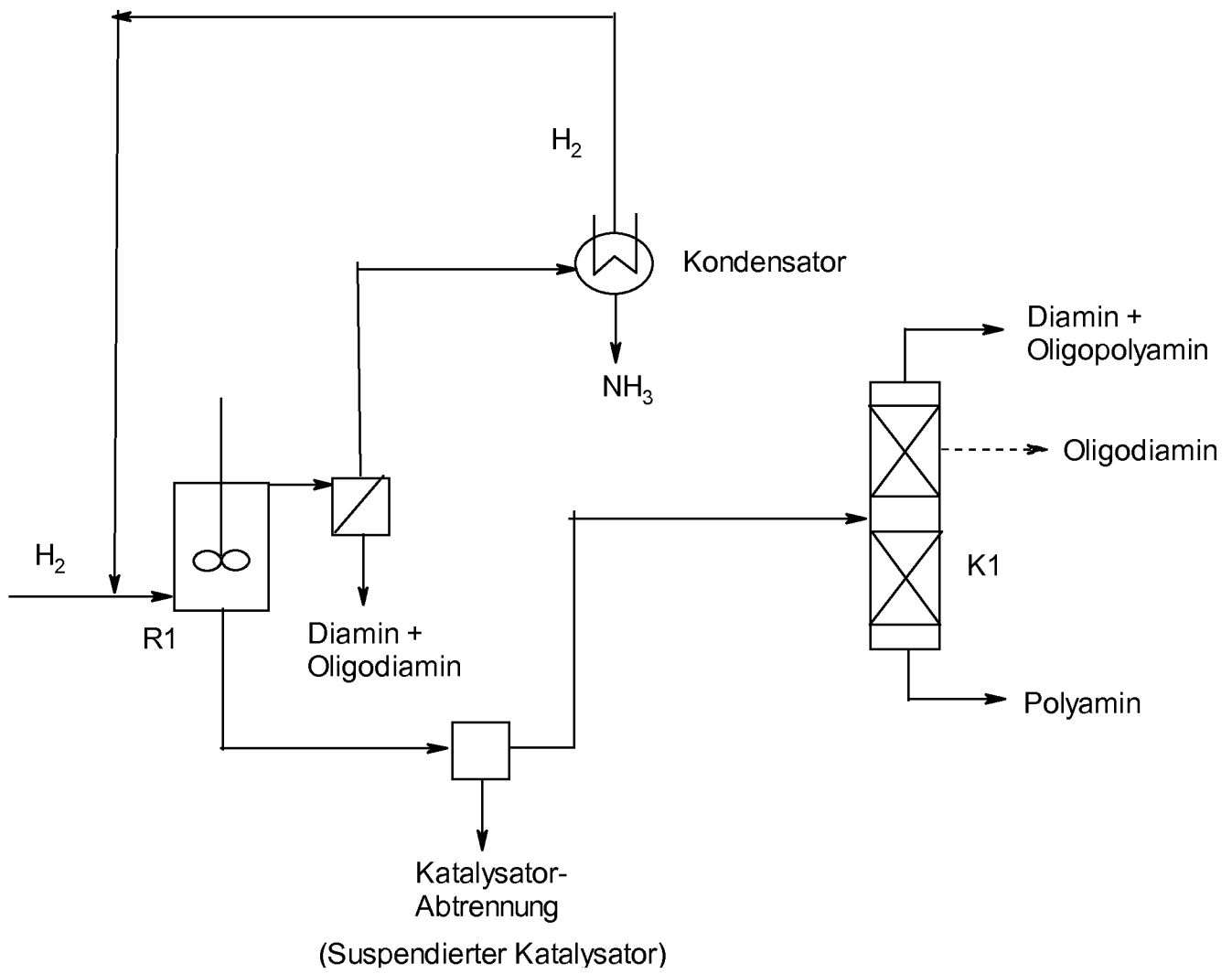
Figur 1 / 7



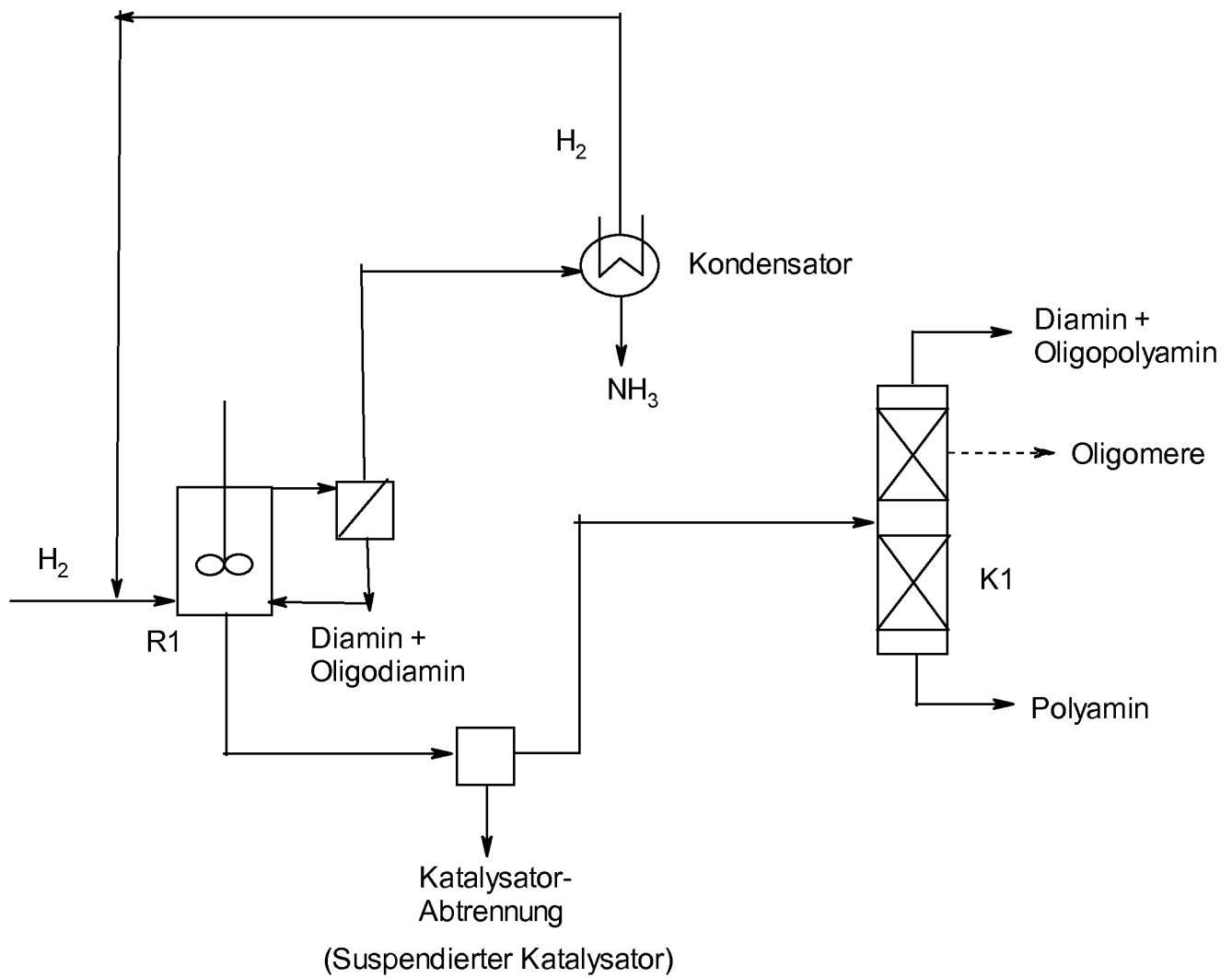
Figur 2 / 7



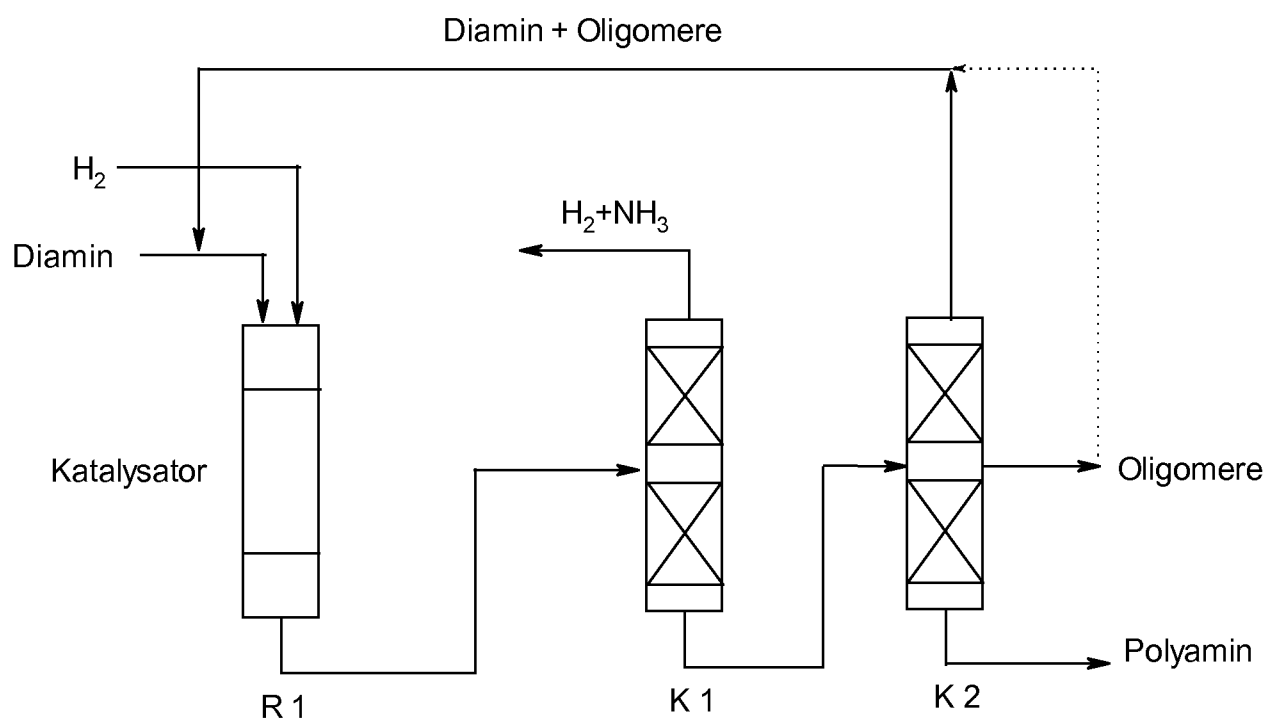
Figur 3 / 7



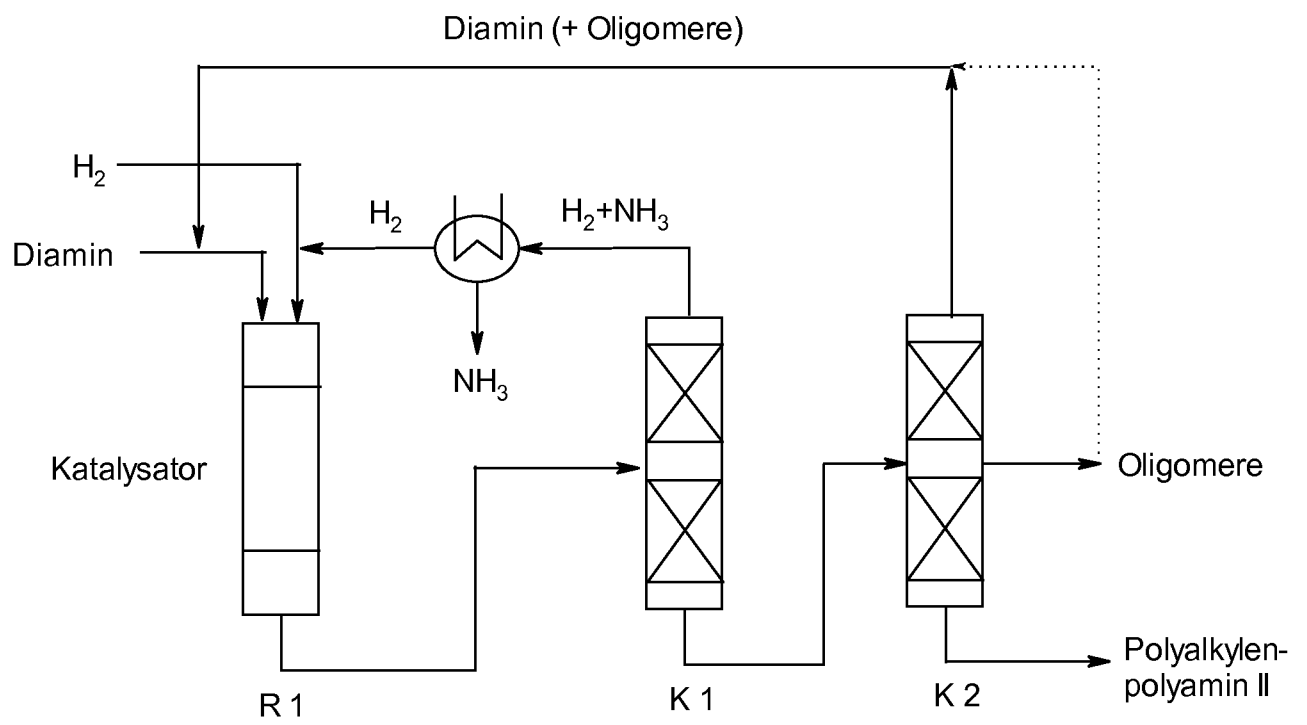
Figur 4 / 7



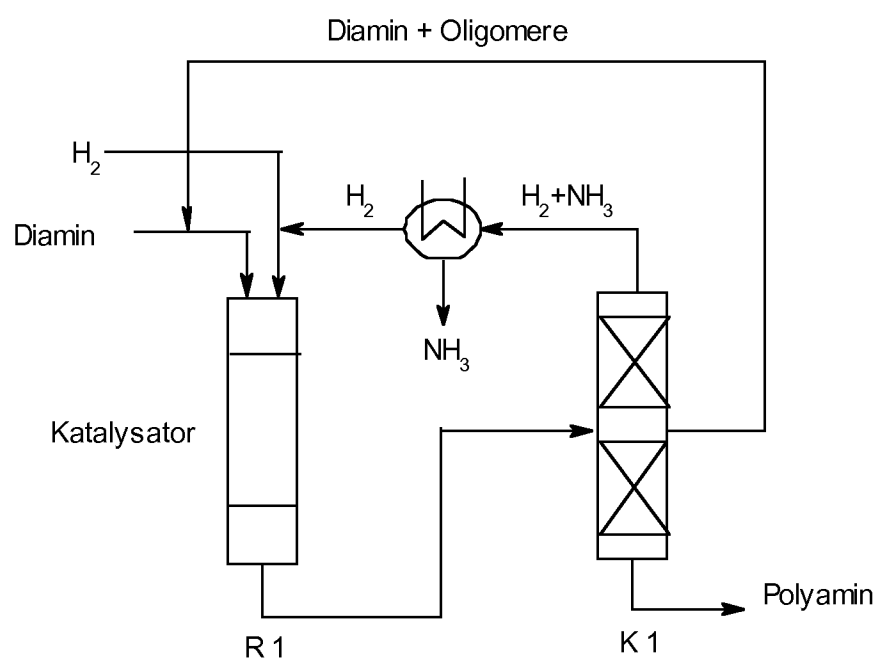
Figur 5 / 7



Figur 6 / 7



Figur 7 / 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/077480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G73/02
ADD.

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)
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 28 42 264 A1 (NIPPON OIL CO LTD) 5 April 1979 (1979-04-05) cited in the application	8,9
A	Beispiele	1-7
X	DE 26 05 212 A1 (BASF AG) 25 August 1977 (1977-08-25) cited in the application	8,9
A	examples 1,2	1-7
X	WO 03/010125 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; LIF JOHAN [SE]; EKENBERG KRISTINA [SE]) 6 February 2003 (2003-02-06)	8,9
A	Beispiel S. 6	1-7
X	DE 103 35 991 A1 (BASF AG [DE]) 24 February 2005 (2005-02-24)	8,9
A	paragraph [78.83]	1-7
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

10 April 2015

Date of mailing of the international search report

20/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Zellner, Armin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/077480

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 40 871 A1 (BASF AG)	8,9
A	24 March 1977 (1977-03-24) example 1	1-7

X,P	WO 2014/131649 A1 (BASF SE [DE])	8,9
	4 September 2014 (2014-09-04)	
	cited in the application	
A,P	the whole document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/077480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2842264	A1	05-04-1979	DE 2842264 A1 05-04-1979
		US 4216307 A	05-08-1980
		US 4309324 A	05-01-1982
		US 4374243 A	15-02-1983
DE 2605212	A1	25-08-1977	NONE
WO 03010125	A1	06-02-2003	AR 034834 A1 17-03-2004
		AT 480514 T	15-09-2010
		BR 0211260 A	27-07-2004
		CA 2446989 A1	06-02-2003
		CN 1522240 A	18-08-2004
		EP 1409447 A1	21-04-2004
		JP 4979877 B2	18-07-2012
		JP 2004536866 A	09-12-2004
		KR 20040029367 A	06-04-2004
		MX PA04000399 A	18-03-2004
		RU 2281936 C2	20-08-2006
		TW I284121 B	21-07-2007
		US 2004171884 A1	02-09-2004
		WO 03010125 A1	06-02-2003
DE 10335991	A1	24-02-2005	AT 358114 T 15-04-2007
		CN 1832917 A	13-09-2006
		DE 10335991 A1	24-02-2005
		EP 1654214 A1	10-05-2006
		JP 4664914 B2	06-04-2011
		JP 2007500731 A	18-01-2007
		KR 20060052953 A	19-05-2006
		MY 137862 A	31-03-2009
		TW I323248 B	11-04-2010
		US 2007100144 A1	03-05-2007
		WO 2005014523 A1	17-02-2005
DE 2540871	A1	24-03-1977	BE 845980 A1 09-03-1977
		DE 2540871 A1	24-03-1977
WO 2014131649	A1	04-09-2014	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G73/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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 28 42 264 A1 (NIPPON OIL CO LTD) 5. April 1979 (1979-04-05) in der Anmeldung erwähnt	8,9
A	Beispiele	1-7
X	DE 26 05 212 A1 (BASF AG) 25. August 1977 (1977-08-25) in der Anmeldung erwähnt	8,9
A	Beispiele 1,2	1-7
X	WO 03/010125 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; LIF JOHAN [SE]; EKENBERG KRISTINA [SE]) 6. Februar 2003 (2003-02-06)	8,9
A	Beispiel S. 6	1-7
X	DE 103 35 991 A1 (BASF AG [DE]) 24. Februar 2005 (2005-02-24)	8,9
A	Absatz [78.83]	1-7
	----- -/-	

☒ 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" 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

10. April 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/04/2015

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

Zellner, Armin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 25 40 871 A1 (BASF AG)	8,9
A	24. März 1977 (1977-03-24)	
	Beispiel 1	1-7

X,P	WO 2014/131649 A1 (BASF SE [DE])	8,9
	4. September 2014 (2014-09-04)	
	in der Anmeldung erwähnt	
A,P	das ganze Dokument	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/077480

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2842264	A1	05-04-1979	DE 2842264 A1 05-04-1979
		US 4216307 A	05-08-1980
		US 4309324 A	05-01-1982
		US 4374243 A	15-02-1983
DE 2605212	A1	25-08-1977	KEINE
WO 03010125	A1	06-02-2003	AR 034834 A1 17-03-2004
		AT 480514 T	15-09-2010
		BR 0211260 A	27-07-2004
		CA 2446989 A1	06-02-2003
		CN 1522240 A	18-08-2004
		EP 1409447 A1	21-04-2004
		JP 4979877 B2	18-07-2012
		JP 2004536866 A	09-12-2004
		KR 20040029367 A	06-04-2004
		MX PA04000399 A	18-03-2004
		RU 2281936 C2	20-08-2006
		TW I284121 B	21-07-2007
		US 2004171884 A1	02-09-2004
		WO 03010125 A1	06-02-2003
DE 10335991	A1	24-02-2005	AT 358114 T 15-04-2007
		CN 1832917 A	13-09-2006
		DE 10335991 A1	24-02-2005
		EP 1654214 A1	10-05-2006
		JP 4664914 B2	06-04-2011
		JP 2007500731 A	18-01-2007
		KR 20060052953 A	19-05-2006
		MY 137862 A	31-03-2009
		TW I323248 B	11-04-2010
		US 2007100144 A1	03-05-2007
		WO 2005014523 A1	17-02-2005
DE 2540871	A1	24-03-1977	BE 845980 A1 09-03-1977
		DE 2540871 A1	24-03-1977
WO 2014131649	A1	04-09-2014	KEINE