

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-501990
(P2004-501990A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 212/10

C08F 2/01

F 1

C08F 212/10

C08F 2/01

テーマコード(参考)

4 J O 1 1

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

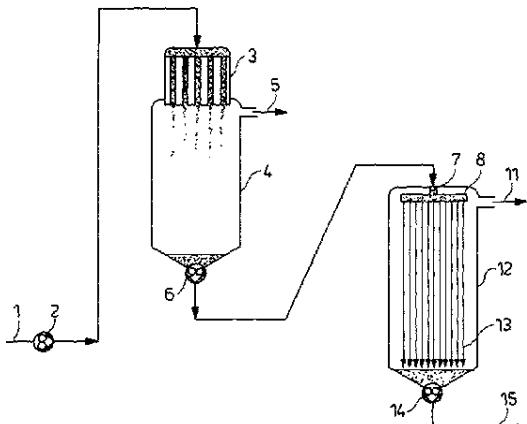
(21) 出願番号 特願2002-505862 (P2002-505862)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月18日 (2001.6.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年12月27日 (2002.12.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/006837
 (87) 國際公開番号 WO2002/000740
 (87) 國際公開日 平成14年1月3日 (2002.1.3)
 (31) 優先権主張番号 100 31 766.9
 (32) 優先日 平成12年6月29日 (2000.6.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 591063187
 バイエル アクチエンゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン(番地なし)
 D-51368 Leverkusen, Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 保
 (74) 代理人 100086405
 弁理士 河宮 治
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 瞳
 (72) 発明者 アルフレート・アイテル
 オーストリア、ジー-8222ザンクト・ヨハン、ジーゲルスドルフ76番
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】残留モノマー含有量が少なく、ゴムを含まないコポリマー、及びその製造方法と製造装置

(57) 【要約】

本発明は、スチレンとシアン化ビニルの群から選択される不飽和モノマーのコポリマーであって、ゴムを含まないコポリマーに関する。該コポリマーは、65～80重量%、好ましくは68～77重量%のスチレンと、20～35重量%、好ましくは23～32重量%のアクリロニトリルを含む。本発明は、該コポリマーの製造方法及び製造装置にも関する。穏やかな二段階の蒸発処理によって、ほとんど残留モノマーを有さないコポリマーが得られる、即ち、アクリロニトリルは20 ppm、好ましくは10 ppmより少なく、スチレンは200 ppm、好ましくは100 ppmより少なく、エチルベンゼンは200 ppm、好ましくは100 ppmより少ないコポリマーが得られる。尚、穏やかな濃縮方法の第一段階において、生成物の溶液は、エネルギーを加えながら同時に蒸発することによって、99.8%又はそれ以上の濃度に濃縮され、その後第二段階において、中間加熱を行わずに更にモノマーが除去される。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

65重量%～80重量%、好ましくは68重量%～77重量%のスチレン、及び20重量%～35重量%、好ましくは23重量%～32重量%のアクリロニトリルを含有するスチレン及びシアン化ビニルを含んで成る群から選択されるエチレン性不飽和モノマーのゴムを含まないコポリマーであって、残留モノマー含有量が少ない、即ち、アクリロニトリルは、20 ppm、好ましくは10 ppmより少なく、スチレンは200 ppm、好ましくは100 ppmより少ないと特徴とするコポリマー。

【請求項 2】

コポリマーは、3～80、好ましくは5～60のメルトイインデックスを有することを特徴とする請求項1記載のコポリマー。

【請求項 3】

残留モノマー含有量が少ないコポリマーの製造方法であって、濃縮を二段階で行い、エネルギーを加えつつ同時に蒸発させる穏やかな濃縮を行う第一段階において、99.8%又はそれ以上の濃度に生成物の溶液を濃縮し、第二段階において中間加熱を行わずにモノマーを更に除去することを特徴とする製造方法。

【請求項 4】

チューブ・エバボレーターを第一段階として使用し、押し出し型エバボレーターを第二段階として使用することを特徴とする請求項3記載の製造方法。

【請求項 5】

出口温度が165～240、好ましくは220であるように第一段階の加熱を行う請求項3又は4記載の製造方法。

【請求項 6】

第一段階の減圧度は、20 mbar～50 mbar、好ましくは30 mbarであることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

第一段階においてチューブを通過する処理量は、1～10 kg/h、好ましくは2～5 kg/hであることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

押し出し型エバボレーターの減圧度は、0.5 mbar～10 mbar、好ましくは0.5 mbar～2 mbarであることを特徴とする請求項3～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

第一段階のチューブ・エバボレーター、第二段階の押し出し型エバボレーター、及び生成物の溶液を運ぶ装置によって特徴付けられる請求項3～8のいずれかに記載の製造方法を実施するための、残留モノマー含有量が少ないコポリマーを製造する装置。

【請求項 10】

第一段階のチューブの長さは、好ましくは1m～2.5mであり、内径は8mm～23mmであることを特徴とする請求項9記載の装置。

【請求項 11】

静的混合要素がチューブに設けられていることを特徴とする請求項9又は10記載の装置。

【請求項 12】

押し出し型エバボレーターの生成物は、チューブ・マニホールドを経由して、1mm～4mm、好ましくは2mm～3mmの直径の内腔を有するチューブに入れられ、該チューブは、2m～10m、好ましくは4m～5mの高さを有する垂直に配置された装置内に位置することを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の装置。

【請求項 13】

内腔は、円錐状のテーパーを有することを特徴とする請求項12に記載の装置。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

一つの出口当たりの処理量は、100 g / h ~ 200 g / hであることを特徴とする請求項12又は13記載の装置。

【請求項 1 5】

チューブは加熱されてよいことを特徴とする請求項12~14のいずれかに記載の装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、残留モノマー（又は单量体）の含有量（又は含有率）が少ない（又は低い）ゴムを含まないコポリマー（又は共重合体）並びにその製造方法と製造装置に関する。 10

【0002】

エチレン性不飽和モノマーのコポリマーは、非常に多数の刊行物から既知である。このことは、ABSポリマーの使用について、特に正しい。

【0003】

ポリマーは、それを構成するモノマーの残留部分を必ず含む。ポリマーから残留モノマーを除去するために、しばしば高温が用いられるが、これによって望ましくない固有の着色が強くなる。適切な方法を用いて残留モノマーを除去することは、特性を向上するために重要である。これは、使用中に該モノマーによって望ましくない臭気による汚染が発生するからである。更に、多くのもの（又はモノマー）は有毒なので、健康に関することがある。

【0004】

残留モノマー含有量が少ない生成物は、臭気による汚染がほとんどなく、生態学的（又はエコロジカルな）影響が小さいことによって特徴付けられるばかりではなく、例えば、ビカーホ重撓み温度（Vicat deflection temperature under load）等の物性が向上することによっても特徴付けられる。 20

【0005】

化学的手段を用いる残留モノマーの除去は、例えば、欧洲特許明細書EP 0 768 337 A1に記載されている。除去は、CH-酸 有機化合物の添加によって行われる。場合により、残留モノマーの化学的変換は、望ましくない生態学的影響を生成物にもたらし、それによって実際に生成物を使用することがより困難となり得る。

【0006】

同様の短所は、米国特許明細書US - PS 4 215 024に記載された不飽和脂肪酸を用いて残留モノマーを減少させる方法（又はプロセス）に生ずる。 30

【0007】

他の既知の方法には、電子線を用いて成型組成物を処理することによって、残留モノマーを減少させる方法が記載されている。しかし、この方法は、商業的な規模で行うには、あまりに複雑すぎる（独国特許明細書DE 28 43 292 A1）。ポリマー溶融物中に超臨界溶媒を導入することによって、残留モノマーを除去する欧洲特許明細書EP 0 798 314 A1に記載された従来の方法は、複雑であることが判った。

【0008】

常套の方法は、機械的に支持されたシステム（又は装置）を用いる残留モノマーの除去に基づく。例えば、押出し成型機（米国特許明細書US - PS 4 423 960）、脱気遠心機（米国特許明細書US - PS 4 940 472）又は薄膜エバボレーター（独国特許明細書DE 19 25 063 A1）が使用されている。 40

【0009】

上述した全ての方法には、装置内に重い可動部が用いられており、それによって故障や摩損を受けやすいコスト高の方法となる。

【0010】

他の広範に用いられている技術には、材料を予め加熱した後、分解蒸発（又は脱蔵：devolatilization）（フラッシング）によって、その材料から残留モノマーを除去することを含む。この方法は、単一のステージ（段階）又は複数のステージで行つ 50

てよい（独国特許明細書DE 24 00 661 A1）。しかし、フラッシングは、必然的に材料の劣化を生ずる温度ピークをもたらす。

【0011】

これらの短所を克服するために、追加の成分として、水等の添加溶剤を加える方法が提案された（Vakuum in Forschung und Praxis 1998, No. 4, 285 - 293）。この方法をうまく操作するには、高粘度の溶融物中に、可能な限り添加溶媒を分散させることが重要である。これを達成するためには、複雑な設計の特殊な混合機が必要である。もしポリマーが水相で既に製造されていた場合、水の添加は不要である。減圧することによって及び減圧下において脱気することによって、残留モノマー含有量が小さいものを得ることができる。しかし、残留モノマー含有量が極めて小さいものを得るために、一時間に達する滞留時間が必要であることが明らかである（独国特許明細書DE - OS 25 47 140）。そのような長時間にわたり高温にさらすことによって、許容できない着色の増大が材料にもたらされる。10

【0012】

スチレン／アルケニルニトリルコポリマーを蒸発することによる、一般的な製造方法及び濃縮方法並びに製造装置及び濃縮装置が、独国特許明細書DE 33 34 338 A 1に記載されている。スチレン性モノマーとアルケニルニトリルモノマーの連続バルク重合が、二段階プロセスで行われ、第一段階において、スチレンモノマーのアルケニルニトリルモノマーに対する割合が調節され、第二段階において、揮発成分を揮発させるために熱処理が行われる。しかし、この方法では、超高純度の生成物を製造することは不可能である。第一段階において、濃度は、約65%に高められ、第二蒸発段階において、99.8%の濃度が得られる。しかし、そのような純度は、もはや今日の要求に合致しない。20

【0013】

従って、本発明の目的は、残留モノマー（又は単量体）含有量が少ないコポリマー（又は共重合体）、その製造方法（又はプロセス）及びその製造装置を提供することであり、従って、製造される生成物（又は製品）は、極めて高純度である。更に、簡単な設計の構造で、良好な処理量を得られることが望ましい。

【0014】

最終生成物について、例えば、酢酸ビニル、スチレン、アルファ-メチルスチレン及びアクリロニトリル等のエチレン性不飽和モノマー（ビニルモノマー）のコポリマーであって、残留モノマー含有量の少ないコポリマー、即ち、アクリロニトリルは20 ppm、好ましくは10 ppmより少なく、スチレンは200 ppm、好ましくは100 ppmより少なく、エチルベンゼンは200 ppm、好ましくは100 ppmより少ないコポリマーによって、本発明の目的は達成される。30

【0015】

測定は、ヘッド・スペース・メソッド（又はヘッドスペース法：head space method）を用いる、ガスクロマトグラフィーによって行う。

【0016】

チューブ・エバポレーター（tube evaporator）内でエネルギーを加えると同時に蒸発させることによる穏やかな濃縮による第一段階において、ゴムを含まないコポリマーの溶液を約99.8%に濃縮し、第二段階において、中間加熱を行わない（又は用いない）適切な方法で押出し型エバポレーター（extrusion-type evaporator）内で穏やかな方法で、モノマーの除去を更に行う場合、驚くべきことに、上述した短所を有することなく、残留モノマー含有量が少ない生成物を提供することができることを見出した。従って、一般的な従来技術と異なり、第一段階においてさえ、すでに極めて高純度を得ることができる。40

【0017】

製造方法に関する目的は、エネルギーを加えながら同時に蒸発させることによって穏やかに濃縮する第一段階において、生成物の溶液を、99.8%又はそれより高濃度に濃縮し、第二段階において、中間加熱を行わないで更にモノマーを除去することによって達成さ50

れる。

【0018】

装置に関する目的は、第一段階において、チューブ・エバポレーターを用い、第二段階において押出し型エバポレーターを用い、生成物の溶液を運ぶ装置を用いることによって達成される。

【0019】

上述のエチレン性不飽和モノマーのコポリマーが、本発明に基づいて使用される。

【0020】

より特には、ゴムを含まないビニルポリマーが適切である。

【0021】

好みのビニルポリマー(A.1)は、一方は、スチレン、-メチルスチレン、芳香環に置換基を有するスチレン又はそれらの混合物(A.1.1)と、他方は、アクリロニトリル(A.1.2)のコポリマーである。10

【0022】

コポリマーは、好みくは68重量%~77重量%の成分A.1.1及び23重量%~32重量%の成分A.1.2を含む。

【0023】

最も公知のものは、フリーラジカル重合、特に溶液重合又はバルク重合(もしくは塊状重合)によって製造されてよいスチレン-アクリロニトリルコポリマーである。コポリマーA.1は、10kg荷重で220の温度で測定して(ISO1133)、5~60cm³/10minのメルト・ボリューム・インデックス(melt volume index)を有することが好みく、これは、80~200kg/molの重量平均分子量分布M_wと対応する。20

【0024】

一つの好みの態様を示す図面に基づいて、本発明を以下詳細に説明する。

【0025】

図1から判るように、ポリマーの濃度が60%~70%であり、エチルベンゼンとスチレンの混合物中のアクリロニトリルとスチレンのコポリマーの溶液1であって、この溶液は、スチレンとアクリロニトリル、及び場合によりエチルベンゼン、トルエン又はメチルエチルケトン等の追加の溶媒の混合物中で重合して得られた溶液1を、ギアポンプ2を用いて、140~165の温度で、垂直に配置されたチューブ・バンドル装置(tube bundle apparatus)内に、上方から供給した。30

【0026】

装置に含まれるチューブのバンドル(又は束)3を、ポリマー相からチューブ内に生成する気相の分離が起こる分離容器又はサイクロン4の上に配置することが好みく。モノマーの含有量が極めて少ない、0.2%より少ないポリマーを分離(又は単離)するために、減圧装置を用いて、分離器(又はセパレーター)の圧力を50mbar~100mbar、好みくは20mbar~30mbarに減圧することが必要である。大部分のモノマー化しなかったポリマー相は、分離容器4の窪みに集まる。気体を、側方から又は上端のライン5を経由して抜き出し、重合反応にリサイクルすることが好みく。40

【0027】

エネルギーを加えながら同時に蒸発させることによる、本発明に基づく穏やかな(又は温和な)方法で行われる濃度の濃縮を行うために、チューブ・バンドル・エバポレーター(tube bundle evaporator)を、液相又は気相熱伝達媒体(heat transfer medium)を用いて加熱する。加熱は、出口温度(又はチューブの出口温度)が165~240、好みくは220であるような方法で行われる。ジャケット加熱は、190~240、好みくは220~230の温度を有する。

【0028】

本発明に基づく方法の特別な特徴は、チューブ内に開口部又は狭い箇所が設けられていない50

いことであり、即ち、チューブ内の流れの圧力損失（又は低下）が小さいことである。加熱温度、ポリマーの粘度、処理量及びチューブのジオメトリー（又は構造）に応じて、圧力損失は、10 barより小さく、好ましくは5 bar（絶対圧）より小さい。

【0029】

チューブ内が低圧であるために、加熱温度が十分に高い場合、溶液の蒸発はチューブの中で既に始まり、好ましくは溶液がチューブに入った直後に始まる。蒸発を開始するために、多量の泡が形成され、その結果、単一相の流れと比較して、チューブ内の滞留時間が極めて短くなる。驚くべきことに、二相系であるために、熱伝達が単一相系と比較して向上し、その結果として、低い加熱温度と同時に良好な濃縮結果を達成できる。蒸発する間、蒸発による冷却が始まるために、フラッシュ蒸留と比較して、生成物の過熱を避けられる。チューブの中で、二相系を生ずるために、熱伝達、滞留時間及び生成物温度（蒸発による冷却）、蒸発による穏やかな濃縮に関する肯定的な効果、即ち、温度が低いことと滞留時間が短いことを伴うことが保証される。10

【0030】

一つのチューブ当たりのポリマーの処理量は、1～10 kg/h、好ましくは2～5 kg/hである。チューブの長さは、1 m～2.5 mであることが好ましく、チューブの径は、8 mm～23 mmであることが好ましい。熱伝達を向上するために、供給は、チューブ内の静的混合機（スタティック・ミキサー：static mixer）（例えば、ケニックス型：Kenics type）を用いて行ってよい。混合機は、チューブ内で完全な混合が起こり、その結果壁に近い層の過熱を避けられるという長所も有する。20

【0031】

上述したチューブ・バンドル装置内の個々のチューブについて、チューブ・バンドル3に入る材料の流れ（又はストリーム）の均一な分布を得るために、チューブの前面の空間に圧力損失の増加を生じさせる分配プレート（又はディストリビュータープレート：distribution plate）（穴があいているプレート）を、場合によってチューブ入口の上に設けてもよい。

【0032】

生成物がチューブ・バンドル・エバポレーター（tube bundle evaporator）を通った後、本発明の生成物内の残留モノマー含有量は、既に1000 ppm～2000 ppmである。30

【0033】

これらの残留物含有量にまで単離された生成物は、分離容器4の窪みに集められ、ギアポンプ又はスパイラルポンプ6を用いて分離器から取り出され、下流の押し出し型エバポレーターに運ばれる。

【0034】

ここで、特別な態様において、生成物は一つの中央のチューブ7からチューブ・マニホールド（tube manifold）8を経由して複数の個々のチューブ9に分配され、更に特別な態様において、個々のチューブは、円錐状のテーパーを有する内腔（もしくはボア：bore）、又は図2に示すように、断面で円錐状のテーパーを有する内腔を有する。好ましくは、上部の内腔の直径d₁は、5 mm～10 mmであり、その長さb₁は、5 mm～30 mmであり、下部の内腔の直径d₂は、0.5～5 mmであり、断面の長さL₂は、2 mm～10 mmである。40

【0035】

溶液のチューブ上での均一な分布を保証するために、後者を加熱する。垂直に配置され、高さが2 m～10 m、好ましくは4 m～5 mであり、気体排出機11を用いて0.5 mbars～10 mbars、好ましくは0.5 mbars～2 mbarsの絶対圧力に排気され、ジャケット加熱される容器12の上端に、チューブ・マニホールド8を位置する。薄い、安定なポリマーのフィラメント13が、容器の底部とチューブ・マニホールド8の出口との間に形成する。ポリマーは、15秒より短い平均滞留時間で、容器の底部に進みながら脱気する。50

【 0 0 3 6 】

本発明に基づいて、好ましくは 100 g / h ~ 200 g / h の量の生成物が、直径 1 mm ~ 4 mm、好ましくは 2 mm ~ 3 mm の各出口（又はチューブの出口）を通過する。生成物は、好ましくは容器 12 の円錐状の窪みに集まり、ギアポンプまたはスパイラルポンプ 14 を用いて、溶融物 15 として、造粒処理又は他の処理に運ばれる。この脱気工程後の残留モノマー含有量は、ステレンは 100 ppm より少なく、エチルベンゼンは 100 ppm より少なく、アクリロニトリルは 10 ppm より少ない。

【 0 0 3 7 】**実施例**

フリーラジカルバルク重合によって製造し、65 重量 % の SAN、18 重量 % のステレン、及び 17 重量 % のエチルベンゼンの組成を有する SAN 溶液を、700 本のチューブを有するチューブ・バンドル装置内で蒸発させることで濃縮した。入口の溶液の温度は 165 であり、チューブ当たりの SAN の処理量は、1.5 kg / h であった。チューブの長さは、1 m であり、チューブの内径は、23 mm であった。ケニックス型の静的混合機（又はスタティック・ミキサー）をチューブの内側に組み込んだ。チューブ・バンドルの下流の分離器内の圧力は、55 mbar であった。10

【 0 0 3 8 】

押出し型エバポレーターの高さは 4 m であり、一つの出口当たりの SAN の処理量は、105 g / h（出口は 10,000）であった。分離器の圧力は 3 mbar に維持した。分離器を含むチューブ・エバポレーターと押出し型エバポレーターを均一に 230 に加熱した。押出し型エバポレーター後に得られた残留含有量は、アクリロニトリルは 5 ppm、エチルベンゼンは 50 ppm、ステレンは 70 ppm であった。チューブ・バンドル装置のチューブの圧力損失は、2 bar であった。ポリマーのアクリロニトリル含有量は、28 % であり、メルトイインデックスは、220 で 54 cm³ / 10 min であった。20

【 図面の簡単な説明 】

【図 1】図 1 は、本発明に基づく装置の模式的構造を示す。

【図 2】図 2 は、チューブ・マニホールドのチューブの壁中において、円錐状で階段状にされた好ましい設計の内腔を示す。

【国際公開パンフレット】

(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. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00740 A1

(51) Internationale Patentklassifikation*: C08F 212/10, 6/00, B01J 19/24, B01D 3/00, 19/00

(72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06837

(73) Erfinder/Anmelder (vor für US): EITEL, Alfred

(22) Internationales Anmelddatum: 18. Juni 2001 (18.06.2001)

(AT/AT), Siegersdorf 76, A-8222 St. Johann (AT).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

KOHLGRÜBER, Clemens [DE/DE]; Selbach 11, 51515

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Kölnen (DE); WEYRICH, Frank [DE/DE]; Wuppertal-

(30) Angaben zur Priorität: 100 31 766,9 29. Juni 2000 (29.06.2000) DE

68, 51371 Leverkusen (DE); RUDOLPH, Peter [DE/DE];

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];

Willy-Brand-Str. 81, 50374 Erftstadt (DE); THIEM,

51368 Leverkusen (DE).

Hans-Jürgen [DE/DE]; Königberger Str. 11, 41539

Dormagen (DE); KÖNIG, Michael [DE/CN]; 21/F Shui

On Plaza, 200021 Shanghai (CN); NOTHELLE, Ricarda

[DE/DE]; Zur alten Brauerei 16, 51371 Leverkusen (DE);

MEYER, Helmut [DE/DE]; An der Follmühle 8, 51519

Oenthal (DE).

Oenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-

SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COPOLYMERS, DEVOID OF RUBBER, WITH A LOW RESIDUAL MONOMER CONTENT AND A METHOD

AND DEVICE FOR PRODUCING THE SAME

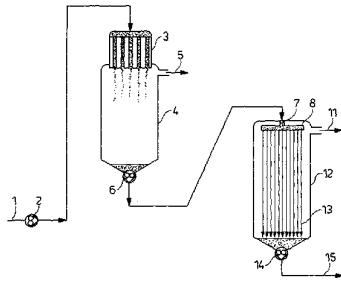
(54) Bezeichnung: KAUTSCHUKFREIE COPOLYMERISATE MIT NIEDRIGEN MONOMERRESTGEHALTEN UND VER-

FAHREN UND VORRICHTUNG ZUR IHRER HERSTELLUNG



A1

WO 02/00740



(57) Abstract: The invention relates to copolymers of unsaturated monomers, devoid of rubber, which are selected from the group of styrenes and vinyl cyanides. Said copolymers contain between 65 and 80 % by weight, preferably between 68 and 77 % by weight styrene and between 20 and 35 % by weight, preferably between 23 and 32 % by weight acryl nitrile. The invention also relates to a method and a device for producing said copolymers. A mild, two-stage evaporation treatment allows copolymers with few residual monomers, namely less than 20, preferably 10 ppm of acryl nitrile, less than 200, preferably 100 ppm of styrene and less than 200, preferably 100 ppm of ethyl benzole to be obtained. In addition, in a first stage of a mild concentration process, solutions of the product are reduced to concentrations greater than or equal to 99.8 % by the supply of energy and simultaneous evaporation and additional monomers are then eliminated in a second stage, without intermediate heating.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/00740 A1

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FL, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CL, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

(57) Zusammenfassung: Dargestellt und beschrieben sind kautschukfreie Copolymerivate von ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Styrole und Vinylcyanide, enthaltend 65 bis 80 Gewichtsprozent, bevorzugt 68 bis 77 Gewichtsprozent Styrol und 20 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 32 Gew.-%, Acrylnitril, sowie eine Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung. Durch eine schonende, zweistufige Abdampfbehandlung wird erreicht, daß die Copolymerivate wenig Restmonomere, nämlich kleiner 20, bevorzugt 10 ppm, Acrylnitril und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm, Styrol und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm, Ethylbenzol enthalten. Dazu werden Lösungen der Produkte in einer ersten Stufe einer schonenden Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung auf Konzentrationen von größer/gleich 99,8 % gebracht und in einer zweiten Stufe ohne Zwischenerhitzung weitere Monomere entfernt.

Kautschukfreie Copolymerivate mit niedrigen Monomerrestgehalten und Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft kautschukfreie Copolymerivate mit niedrigen
5 Monomerrestgehalten sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstel-
lung.

Copolymerivate von ethylenisch ungesättigten Monomeren sind aus einer Vielzahl
10 von Veröffentlichungen bekannt. Dies gilt insbesondere für den Einsatz von ABS-
Polymeraten.

Polymere weisen stets einen Restanteil von Monomeren, aus welchen sie aufgebaut
sind, auf. Häufig ist die Entfernung der Restmonomeren aus den Polymerisaten mit
15 einer thermischen Belastung verbunden, was zu einer unerwünschten Intensivierung
der Eigenfarbe führt. Zur Verbesserung der Eigenschaften ist es wesentlich, die
Restmonomeren in geeigneter Weise zu entfernen. Diese erzeugen nämlich eine
unerwünschte Geruchsbelästigung bei der Verwendung. Ferner bestehen gesundheit-
liche Bedenken, da viele der Stoffe toxisch sind.

20 Produkte mit niedrigen Restmonomergehalten zeichnen sich nicht nur durch geringe
Geruchsbelästigung und niedrige ökologische Relevanz aus, sondern verbessern auch
die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. die Wärmeformbeständigkeit nach Vicat.

25 Eine Entfernung von Restmonomeren auf chemischem Weg wird beispielsweise in
der EP 0 768 337 A1 beschrieben. Die Entfernung erfolgt durch Zusatz CH-acider
organischer Verbindungen. Die chemische Umwandlung von Restmonomeren führt
gegebenenfalls zu Produkten mit unerwünschter ökologischer Relevanz, welche den
Einsatz der Produkte in der Praxis deutlich erschwert.

30 Der gleiche Mangel tritt beim Verfahren zur Reduzierung der Restmonomeren mit
ungesättigten Fettsäuren gemäß der US-PS 4 215 024 auf.

Ein anderes bekanntes Verfahren beschreibt die Reduzierung von Restmonomeren durch Behandlung der Formmassen mit Elektronenstrahlen. Das Verfahren ist jedoch in großtechnischem Maß viel zu aufwendig (DE 28 43 292 A1). Als ebenso 5 aufwendig erweist sich ein durch die EP 0 798 314 A1 vorbeschriebenes Verfahren zur Entfernung von Restmonomeren durch Injektion von superkritischen Lösungsmitteln in die Polymerschmelze.

Übliche Verfahren basieren auf der Entfernung von Restmonomeren mittels mechanisch unterstützten Systemen. Beispielsweise werden Extruder (US-PS 4 423 960), 10 Entgasungszentrifugen (US-PS 4 940 472) oder Dünnschichtverdampfer (DE 19 25 063 A1) verwendet.

Alle genannten Verfahren weisen den Nachteil auf, dass schwere bewegte Teile in 15 den Geräten verwendet werden, was zu kostenintensiven, störungs- und verschleißanfälligen Prozessen führt.

Eine andere weitverbreitete Technik besteht darin, das Material vorzuerhitzen und dann durch Entspannung (Flashen) von Restmonomeren zu befreien. Dieses Verfahren kann ein oder mehrstufig durchgeführt werden (DE 24 00 661 A1). Das Flashen 20 führt jedoch zwangsläufig zu Temperaturspitzen, was zu einer Schädigung des Materials führt.

Um diesen Mangel zu beheben, wurden Verfahren vorgeschlagen, die Schleppmittel, 25 wie beispielsweise Wasser als zusätzliche Komponente einführen (Vakuum in Forschung und Praxis 1998, Nr. 4 285-293). Dabei kommt es darauf an, das Schleppmittel optimal in die hochviskose Schmelze einzudispersieren, um den Prozess erfolgreich betreiben zu können. Um das zu erreichen, sind spezielle, konstruktiv aufwendige Mischer nötig. Keine Zugabe von Wasser ist nötig, wenn das Polymer 30 bereits in wässriger Phase hergestellt wird. Durch Anlegen von Vakuum und Entgasen im Vakuum gelingt es, niedrige Restmonomergehalte zu erzielen. Es zeigt

sich jedoch, dass Verweilzeiten bis zu einer Stunde nötig sind, um sehr niedrige Restmonomergehalte zu erzielen (DE-OS 25 47 140). Derart lange Temperaturbelastungen führen zu einer nicht zulässigen Farbvertiefung des Materials.

5 Ein gattungsgemäßes Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung und Eindampfung von styrolischen/Alkenylnitril-Copolymeren ist aus der DE 33 34 338 A1 bekannt. Dort erfolgt eine kontinuierliche Massenpolymerisation styrolischer und Alkenylnitrilmonomeren in einem Zwei-Stufen-Verfahren, bei welchem in einer ersten Stufe das Verhältnis von styrolischem zu Alkenylnitrilmonomer eingestellt
10 und in einer zweiten Stufe zur Verflüchtigung der flüchtigen Komponenten eine Temperaturbehandlung erfolgt. Es gelingt jedoch auf diese Weise nicht, hochreine Produkte herzustellen. Denn es erfolgt in der ersten Stufe eine Aufkonzentrierung auf ca. 65 %, in der zweiten Eindampfstufe wird eine Konzentration von 99,8 % erreicht. Eine solche Reinheit entspricht jedoch nicht mehr den heutigen Anforderungen.

15 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Copolymerivate mit niedrigen Monomerrestgehalten sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, wobei das so hergestellte Produkt eine extreme Reinheit aufweist. Ferner ist erwünscht, dass bei konstruktiv einfacherem Aufbau ein
20 guter Durchsatz erzielt wird.

Hinsichtlich des Endproduktes erfolgt die Lösung dieser Aufgabe durch Copolymerivate von ethylenisch ungesättigten Monomeren ("Vinylmonomere"), wie Vinylacetat, Styrol, Alpha-Methylstyrol und Acrylnitril, welche wenig Restmonomere, nämlich
25 kleiner 20, bevorzugt 10 ppm Acrylnitril und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm Styrol und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm Ethylbenzol enthalten.

Die Bestimmung erfolgt gaschromatografisch mit der Head Space Methode.

30 Überraschend wurde gefunden, dass ohne die oben beschriebenen Nachteile Produkte mit niedrigen Restmonomeren zur Verfügung gestellt werden können, wenn man

Lösungen von kautschukfreien Copolymerisaten mittels einer schonenden Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung in einer ersten Stufe in einem Rohrverdampfer auf Konzentrationen von ca. 99,8 % bringt und ohne Zwischenerhitzung in einer zweiten Stufe in geeigneter Weise die weitere Entfernung der Monomeren schonend in einem Strangverdampfer durchführt. Im Gegensatz zum gattungsbildenden Stand der Technik wird also bereits in der ersten Stufe eine sehr hohe Reinheit erreicht.

- 5 Die Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens dadurch gelöst, dass Lösungen der Produkte in einer ersten Stufe einer schonenden Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung auf Konzentrationen von größer/gleich 99,8 % gebracht und dass ohne Zwischenerhitzung in einer zweiten Stufe weitere Monomere entfernt werden.
- 10 15 Vorrichtungstechnisch erfolgt die Lösung der Aufgabe durch einen Rohrverdampfer in der ersten Stufe, einem Strangverdampfer in der zweiten Stufe und Einrichtungen zum Fördern der Produktlösungen.

Erfindungsgemäß werden die oben genannten Copolymerivate von ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt.

20 Insbesondere kommen kautschukfreie Vinylpolymerivate in Frage:

Bevorzugte Vinylpolymerivate (A.1) sind Copolymerivate aus einerseits Styrol, 25 α-Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol oder Mischungen (A.1.1) und andererseits Acrylnitril (A.1.2).

Die Copolymerivate enthalten vorzugsweise 68 bis 77 Gew.-% des Bestandteils A.1.1 und 23 bis 32 Gew.-% des Bestandteils A.1.2.

Die Bekanntesten sind Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, die durch radikalische Polymerisation, insbesonders Lösungs- oder Massopolymerisation hergestellt werden können. Die Copolymerisate A.1 besitzen vorzugsweise Schmelzvolumenindices von 5 bis 60 cm³/10 min, gemessen bei 220°C und 10 kg Belastung, (ISO 1133), entsprechend Gewichtsmitteln der Molmassenverteilungen M_w von 80 bis 200 kg/mol.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer lediglich ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen

10 Fig. 1 einen schematischen Aufbau der erfindungsgemäßen Vorrichtung und

Fig. 2 eine bevorzugte Ausführung einer konisch abgesetzten Bohrung in der Rohrwandung des Rohrverteilers.

15 Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wird eine Lösung 1 eines Copolymerisats von Acrylnitril und Styrol in einem Gemisch von Ethylbenzol und Styrol mit einer Konzentration des Polymers von 60 bis 70 %, welches durch Polymerisation in einem Gemisch aus und Styrol und Acrylnitril und gegebenenfalls einem zusätzlichen Lösungsmittel wie Ethylbenzol, Toluol oder Methylethylketon gewonnen wurde, bei einer Temperatur 20 von 140 bis 165°C mittels einer Zahnradpumpe 2 einem senkrecht stehenden Rohrbündelapparat von oben zugeführt.

25 Das darin enthaltene Rohrbündel 3 ist vorzugsweise auf einen Abscheidebehälter oder Zyklon 4 aufgesetzt, in dem die Trennung der in den Rohren entstehenden Gasphase von der Polymerphase erfolgt. Für die Isolierung des Polymers bis zu sehr niedrigen Monomergehalten von kleiner als 0,2 %, ist es notwendig, den Druck im Abscheider mittels eines Vakuumsystems auf einen Druck von 50 bis 100 mbar, bevorzugt 20 bis 30 mbar, abzusenken. Im Abscheidebehälter 4 sammelt sich die weitgehend entmonomerisierte Polymerphase im Sumpf. Die Gase werden bevorzugt 30 seitlich oder über eine Kopfleitung 5 abgezogen und der Polymerisation wieder zugeführt.

Für die erfindungsgemäß schonend erfolgende Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung wird der Rohrbündelverdampfer mit flüssigen oder dampfförmigen Wärmeträgern beheizt. Die Beheizung erfolgt so, dass die 5 Temperatur im Ablauf 165 bis 240°C, bevorzugt 220°C, beträgt. Die Mantelheizung weist Temperaturen von 190 bis 240°C, bevorzugt 220 bis 230°C, auf.

Eine Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass innerhalb 10 der Röhre keine Blenden oder Verengungen vorgesehen sind, d.h. der Druckverlust der Strömung in den Röhren ist gering. Er beträgt in Abhängigkeit von Beheizungstemperatur, Viskosität des Polymers, Durchsatzes und Rohrgeometrie weniger als 10 bar, bevorzugt weniger als 5 bar (abs).

Durch den geringen Druck im Rohr beginnt bei genügend hoher Beheizungstemperatur das Eindampfen der Lösung bereits innerhalb der Röhre, bevorzugt kurz 15 nach Eintritt der Lösung in die Röhre. Durch die einsetzende Verdampfung entsteht ein voluminöser Schaum, wodurch die Verweilzeit in den Röhren im Vergleich zur einphasigen Strömung stark verringert wird. Überraschenderweise wird durch die Zweiphasigkeit der Wärmeübergang im Vergleich zur Einphasigkeit verbessert, 20 wodurch gute Eindampfergebnisse bei gleichzeitig geringen Beheizungstemperaturen realisierbar sind. Durch die beim Verdampfen einsetzende Siedekühlung wird im Vergleich zur Flashverdampfung eine Überhitzung des Produktes vermieden. Dadurch, dass die Zweiphasigkeit innerhalb der Röhre mit ihrem positiven Einfluss 25 auf Wärmeübergang, Verweilzeit und Produkttemperatur (Siedekühlung) auftritt, ist eine schonende Eindampfung, d.h. mit geringer Temperaturbelastung und kurzen Verweilzeiten gewährleistet.

Der Durchsatz Polymer pro Röhre beträgt 1 bis 10 kg/h bevorzugt, 2 bis 5 kg/h. Die 30 Rohrlänge beträgt vorzugsweise 1 bis 2,5 m, der Rohrdurchmesser bevorzugt 8 bis 23 mm. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs können auch statische Mischer, (z. B. Typ Kenics) in den Röhren vorgesehen sein. Die Mischer haben zusätzlich den

Vorteil, dass innerhalb der Rohre eine Durchmischung stattfindet und damit eine Überhitzung wandnaher Schichten vermieden wird.

5 Zur gleichmäßigen Verteilung des in das Rohrbündel 3 eintretenden Stoffstroms auf die einzelnen Rohre in dem beschriebenen Rohrbündelapparat, kann optional eine Verteilerplatte (Lochplatte), die in dem Raum vor den Rohren einen erhöhten Druckverlust bewirkt, oberhalb des Rohreintritts montiert werden.

10 Der Restgehalt an Monomeren im Produkt beträgt bereits nach dem Passieren des Rohrbündelverdampfers erfindungsgemäß 1000 bis 2000 ppm.

15 Das auf diese Restgehalte isolierte Produkt wird im Sumpf des Abscheiderbehälters 4 gesammelt und mit einer Zahnrad- oder Schneckenpumpe 6 aus dem Abscheider ausgetragen und zum folgenden Strangverdampfer gefördert.

20 In diesem wird in einer besonderen Ausführungsart das Produkt von einem Zentralrohr 7 über einen Rohrverteiler 8 auf eine Vielzahl einzelner Rohre 9 verteilt, welche in einer besonderen Ausführungsform konisch verlaufende oder, wie in Fig. 2 dargestellt, abschnittsweise konisch verlaufende Bohrungen 10 aufweisen. Bevorzugt betragen der Durchmesser der d_1 der oberen Bohrung 5 bis 10 mm und seine Länge b_1 5 bis 30 mm und der Durchmesser d_2 der unteren Bohrung 0,5 bis 5 mm bei einer Abschnittslänge L_2 von 2 bis 10 mm.

25 Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Verteilung der Lösung über die Rohre werden diese beheizt. Der Rohrverteiler 8 befindet sich am oberen Ende eines auf einen Absolutdruck von 0,5 bis 10 bevorzugt 0,5 bis 2 mbar über einen Brüdenabzug 11 evakuierten senkrecht stehenden, mantelbeheizten Behälters 12 mit einer Höhe von 2 bis 10 m, bevorzugt 4 bis 5 m. Zwischen dem Boden des Behälters und den Löchern des Rohrvertellers 8 bilden sich dünne, stabile Polymerfäden 13 aus. Das 30 Polymer ent gast auf dem Weg zum Behälterboden bei einer durchschnittliche Verweilzeit von weniger als 15 sec.

Erfundungsgemäß werden pro Loch mit einem Durchmesser von 1 bis 4 mm, bevorzugt von 2 bis 3 mm, eine Produktmenge von bevorzugt 100 bis 200 g/h durchgesetzt. Das Produkt sammelt sich im vorzugsweise konischen Sumpf des Behälters 12, es wird mit einer Zahnrad- oder Schneckenpumpe 14 zu einer Granulierung oder zur Weiterverarbeitung als Schmelze 15 gefördert. Die Restgehalte an Monomeren betragen nach diesem Enigasungsschritt weniger als 100 ppm Styrol, weniger als 100 ppm Ethylbenzol und weniger als 10 ppm Acrylnitril.

Beispiel

Eine durch radikalische Massopolymerisation hergestellte SAN Lösung einer Zusammensetzung von 65 Gew.-% SAN, 18 Gew.-% Styrol und 17 Gew.-% Ethylbenzol wurden in einem Rohrbündelapparat mit 700 Rohren eingedampft. Die Temperatur der Lösung am Eintritt betrug 165°C, der Durchsatz SAN/Rohr 1,5 kg/h. Die Rohrlänge betrug 1 m, der Innendurchmesser der Rohre 23 mm. Innerhalb der Rohre waren Statikmixer vom Typ Kenics eingebaut. Der Druck im auf das Rohrbündel folgenden Abscheider betrug 55 mbar.

10

Die Höhe des Strangverdampfers betrug 4 m, der Durchsatz SAN pro Loch 105 g/h (10 000 Löcher). Der Druck im Abscheider wurde bei 3 mbar gehalten. Der Rohrverdampfer incl. Abscheider und der Strangverdampfer wurden einheitlich mit 230°C beheizt. Die erzielten Restgehalte nach dem Strangverdampfer betrugen:

15

5 ppm Acrylnitril, 50 ppm Etylbenzol und 70 ppm Styrol. Der Druckverlust über die Rohre des Rohrbündelapparates betrug 2 bar. Der Acrylnitrilgehalt des Polymers betrug 28 %, der Meltindex 54 cm³/10 min bei 220°C.

Patentansprüche

1. Kautschukfreie Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Styrole und Vinylcyanide, enthaltend 65 bis 5 80 Gewichtsprozent, bevorzugt 68 bis 77 Gewichtsprozent Styrol und 20 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 32 Gew.-%, Acrylnitril dadurch gekennzeichnet, dass sie wenig Restmonomere, nämlich kleiner 20, bevorzugt 10 ppm, Acrylnitril und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm, Styrol und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm, Ethylbenzol enthalten.
- 10 2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Schmelz-indices 3 bis 80, bevorzugt 5 bis 60 aufweisen.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit niedrigem Monomerrestgehalt, wobei die Aufkonzentrierung zweistufig erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungen der Produkte in einer ersten Stufe einer schonenden Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung auf Konzentrationen von größer/gleich 99,8 % gebracht und dass ohne Zwischen-erhitzung in einer zweiten Stufe weitere Monomere entfernt werden.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als erste Stufe ein Rohrverdampfer und als zweite Stufe ein Strangverdampfer eingesetzt werden.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beheizung in der ersten Stufe so erfolgt, dass die Ablauftemperatur 165 bis 240°C, bevorzugt 220°C, beträgt.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Vakuum in der ersten Stufe 20 bis 50 mbar, bevorzugt 30 mbar, beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchsatz durch die Rohre in der ersten Stufe 1 bis 10 kg/h, bevorzugt 2 bis 5 kg/h, beträgt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Strangverdampfer ein Vakuum von 0,5 bis 10 mbar, bevorzugt 0,5 bis 2 mbar, herrscht.
- 10 9. Vorrichtung zur Herstellung von Copolymerisaten mit niedrigem Monomerrestgehalt zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 3 bis 8, gekennzeichnet durch einen Rohrverdampfer in der ersten Stufe, einem Strangverdampfer in der zweiten Stufe und Einrichtungen zum Fördern der Produktlösungen.
- 15 10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Rohre in der ersten Stufe bevorzugt 1 bis 2,5 m und der Innendurchmesser 8 bis 23 mm beträgt.
- 20 11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass in den Rohren statische Mischelemente vorgesehen sind.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt im Strangverdampfer über einen Rohrverteiler auf Rohre mit Bohrungen mit einem Durchmesser von 1 bis 4 mm, bevorzugt 2 bis 3 mm, aufgebracht werden und sich diese Rohre in einem senkrecht stehenden Apparat mit einer Höhe von 2 bis 10 m, bevorzugt 4 bis 5 m, befinden.
- 25 13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Bohrungen sich konisch verjüngen.

WO 02/00740

PCT/EP01/06837

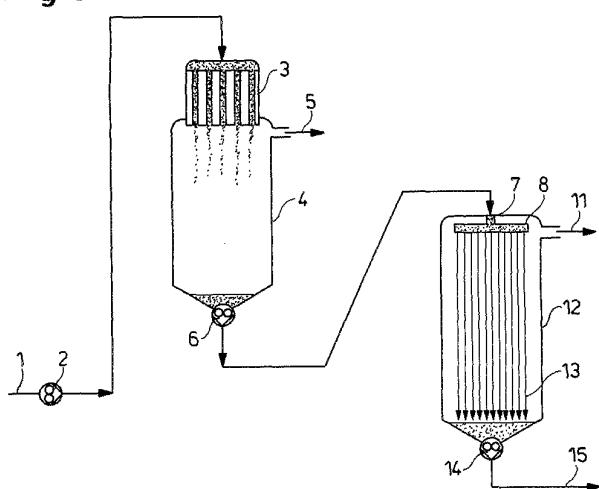
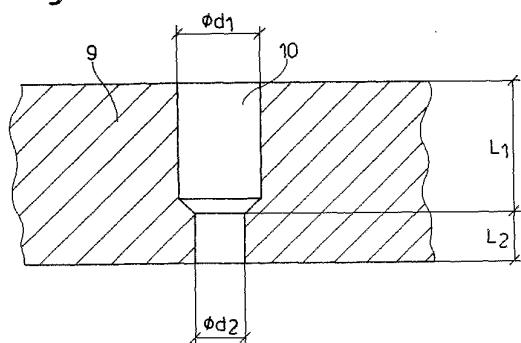
- 12 -

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchsatz pro Loch 100 bis 200 g/h beträgt.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Rohre beheizt werden können.

WO 02/00740

PCT/EP01/06837

- 1 / 1 -

Fig. 1**Fig. 2**

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/EP 01/06837
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F212/10 C08F6/00 B01J19/24 B01D3/00 B01D19/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F B01J B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, 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	US 4 383 972 A (MCCURDY J L ET AL) 17 May 1983 (1983-05-17) abstract; examples column 5, line 68 -column 6, line 13 column 7, line 47 - line 68 figure	1,3,4
A	EP 0 413 830 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 27 February 1991 (1991-02-27) abstract; examples column 4, line 19 - line 20 column 9, line 49 - line 55 figure	9-15
X	US 2 941 985 A (AMOS JAMES L ET AL) 21 June 1960 (1960-06-21) examples	1
A	claims; figure	3-15
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the International filing date		
L document which may throw doubts on priority (claim(s)) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reasons (as specified)		
C document referring to an oral disclosure, too, 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 which is cited to establish the publication date of another document or other special reasons		
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		
Date of the actual completion of the international search 6 September 2001		Date of mailing of the International search report 18/09/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6113 Patentkasse 2 Neue Jakobistraße 21 Tel: (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		
Authorized officer Mettler, R-M		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/EP 01/06837
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 542 196 A (MORRIS JEFFREY D ET AL) 17 September 1985 (1985-09-17) examples figures; examples -----	1
A		3-15
X	EP 0 768 337 A (BAYER AG) 16 April 1997 (1997-04-16) cited in the application examples -----	1,2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/EP 01/06837
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4383972 A	17-05-1983	US 4439601 A	27-03-1984	
EP 0413830 A	27-02-1991	JP 2232205 A WO 9010653 A	14-09-1990 20-09-1990	
US 2941985 A	21-06-1960	BE 588809 A		
US 4542196 A	17-09-1985	US 4555384 A	26-11-1985	
EP 0768337 A	16-04-1997	DE 19538207 A DE 59605491 D ES 2148649 T	17-04-1997 03-08-2000 16-10-2000	

Form PCT/ISA/210 (patent family entries) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Int. nationales Altenzeichen PCT/EP 01/06837
A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F212/10 C08F6/00 B01J19/24 B01D3/00 B01D19/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBiete		
Rechercheleiter Mindestpräzis (Klassifizierungssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C08F B01J B01D		
Rechercheleiter aber nicht zum Mindestpräzis 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 ANGEBEHNE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 383 972 A (MCCURDY J L ET AL) 17. Mai 1983 (1983-05-17) Zusammenfassung; Beispiele Spalte 5, Zeile 68 - Spalte 6, Zeile 13 Spalte 7, Zeile 47 - Zeile 68 Abbildung	1,3,4
A	EP 0 413 830 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 27. Februar 1991 (1991-02-27) Zusammenfassung; Beispiele Spalte 4, Zeile 19 - Zeile 20 Spalte 9, Zeile 49 - Zeile 55 Abbildung	9-15
X	US 2 941 985 A (AMOS JAMES L ET AL) 21. Juni 1960 (1960-06-21) Beispiele Ansprüche; Abbildung	1
A	-/-	3-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht wurde *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwieselhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung delegiert werden soll und aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (Vgl. ausführlich) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine industrielle Anwendung, auf deren Herstellung, Verarbeitung und Verwendung bezählt *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist <p>** Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht wurde, mit der Anmeldung zusammengekommen ist, entweder zum gleichen Zweck der Erfindung zugrundeliegenden Prätors oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als Teil einer anderen Veröffentlichung betrachtet werden</p> <p>**** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als Teil einer anderen Veröffentlichung betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann hinfällig ist</p> <p>** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlussdatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2001		18/09/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäische Patentamt, P.B. 5010 Patenhaus 2 Neue Universität, D-8033 München Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		
Bewilligter Rechtsbeistand		
Mettler, R-M		

Formblatt PCT/SA/210 (Blatt 2) (Jul 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Intr. -nach Aktenzeichen PCT/EP 01/06837
C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 542 196 A (MORRIS JEFFREY D ET AL) 17. September 1985 (1985-09-17) Beispiele Abbildungen; Beispiele	1 3-15
X	EP 0 766 337 A (BAYER AG) 16. April 1997 (1997-04-16) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1,2

*Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2), Juli 1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Inte nales Aktenzeichen PCT/EP 01/06837
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 4383972 A	17-05-1983	US 4439601 A	27-03-1984	
EP 0413830 A	27-02-1991	JP 2232205 A WO 9010653 A	14-09-1990 20-09-1990	
US 2941985 A	21-06-1960	BE 588809 A		
US 4542196 A	17-09-1985	US 4555384 A	26-11-1985	
EP 0768337 A	16-04-1997	DE 19538207 A DE 59605491 D ES 2148649 T	17-04-1997 03-08-2000 16-10-2000	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(VfB 1590)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 クレメンス・コールグリューバー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 5 キュルテン、ゼルバッハ 1 1 番

(72)発明者 フランク・ヴァイリッヒ

ドイツ連邦共和国デー - 4 2 7 8 1 ハーン、ブッシュヘーフェン 1 5 番

(72)発明者 ペーター・ルドルフ

ドイツ連邦共和国デー - 5 0 3 7 4 エアフトシュタット、ヴィリー・プラント・シュトラーセ 8 1 番

(72)発明者 ハンス・ユルゲン・ティーム

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、ケニヒスベルガー・シュトラーセ 1 1 番

(72)発明者 ミヒャエル・ケニッヒ

中華人民共和国 2 0 1 2 0 4 シャンハイ、ロン・トン・ダ・ダオ 1 番、トムソン・ゴルフ・ビラ・エス 3 3

(72)発明者 リカルダ・ノテレ

中華人民共和国 2 0 1 2 0 4 シャンハイ、ロン・トン・ダ・ダオ 1 番、トムソン・ゴルフ・ビラ・エス 3 3

(72)発明者 ヘルムート・マイヤー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、イン・デア・フォルミューレ 8 番

F ターム(参考) 4J011 DB28 DB34 FB04 HB11

4J100 AB02P AB03P AM02Q CA04 GB02 GB12 GB18