

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 67/48, 69/54, C11D 7/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/20595 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1999 (29.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06677 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1998 (21.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 46 688.5 22. Oktober 1997 (22.10.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AICHINGER, Heinrich [AT/DE]; Hans-Sachs-Ring 16, D-68199 Mannheim (DE). HERBST, Holger [DE/DE]; Radolfstrasse 7a, D-67227 Frankenthal (DE). NESTLER, Gerhard [AT/DE]; Mundenheimer Strasse 170, D-67061 Ludwigshafen (DE). SCHRÖDER, Jürgen [DE/DE]; Niedererdstrasse 20, D-67071 Ludwigshafen (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR CLEANING SYSTEM COMPONENTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ANLAGENTEILEN (57) Abstract System components used to produce or process (meth)acrylic acid esters are cleaned by a) emptying the components; b) rinsing the components with an aqueous 5–50 wt. % alkali hydroxide solution; (c) removing the alkali hydroxide solution from the system components; d) optionally re-rinsing the system components with water and e) optionally drying the plant components. (57) Zusammenfassung Anlagenteile, die zur Herstellung oder Verarbeitung von (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden, werden gereinigt durch (a) Entleeren der Anlagenteile; (b) Spülen der Anlagenteile mit wässriger 5 bis 50 gew.-%iger Alkalihydroxidlösung; (c) Entfernen der Alkalihydroxidlösung aus den Anlagenteilen; (d) gegebenenfalls Nachspülen der Anlagenteile mit Wasser und (e) gegebenenfalls Trocknen der Anlagenteile.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

5

Verfahren zur Reinigung von Anlagenteilen

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Anlagenteilen, die zur Herstellung oder Verarbeitung von (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden.

(Meth)acrylsäureester werden großtechnisch in der Regel durch Veresterung von
15 (Meth)acrylsäure mit Alkanolen in Gegenwart von starken Säuren und gegebenenfalls eines Schleppmittels zur Entfernung des Veresterungswassers hergestellt. Die Synthese erfolgt vorzugsweise in Rührreaktoren mit aufgesetzten Destillationskolonnen, die Aufarbeitung mit Hilfe von mehreren Destillationskolonnen und Extraktionsapparaturen (vergleiche Kirk Othmer,
20 Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 1, Seiten 301-302). Die Wärmezufuhr und die Kühlung erfolgen üblicherweise mit Wärmeaustauschern, wie Platten-, Rohrbündel-, Spiralwärmeaustauschern oder Umlaufverdampfern. Die Destillationskolonnen sind mit Einbauten, wie Sieb-, Glocken-, Dual-Flow-Böden oder gerichteten Packungen versehen oder enthalten Füllkörper.

25

Ein Problem bei der Herstellung von (Meth)acrylsäureestern stellt die große Neigung der (Meth)acrylsäureverbindungen zur radikalischen Polymerisation dar, besonders unter der Einwirkung von Wärme oder Licht. Vor allem bei der Veresterung sind, um wirtschaftliche Veresterungsgeschwindigkeiten zu erreichen,
30 in der Regel Reaktionstemperaturen von 80 bis 140°C notwendig. Bei der Reinigung erfordern die notwendige destillative Abtrennung der Leicht- und Schwersieder und die Isolierung des Zielesters Temperaturen von 60 bis 150°C. Somit sind die Ester Temperaturbelastungen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte Polymerisation auslösen können. Die Verschmutzung der
35 Herstellapparatur, der Destillationskolonnen und die Verstopfung der Leitungen,

Pumpen, Verdampfer ("Fouling") und Kondensatoren durch Polymerisate sind meistens die Folge.

Insbesondere beim Einsatz der aus ökonomischen Gründen bevorzugten rohen
5 Acrylsäure, die noch verschiedene Carbonylverbindungen, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfurale, Benzaldehyd, Protoanemonin und Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure oder Itaconsäure enthält, kommt es vermehrt zur Verschmutzung und Verstopfung von Anlagenteilen.

10 Um die unerwünschte radikalische Polymerisation zu verhindern, werden dem Reaktionsgemisch Inhibitoren zugesetzt.

Eine vollkommene Eliminierung der Polymerisatbildung ist damit aber nicht erreichbar. Nach mehreren Wochen Laufzeit müssen deshalb in der Regel
15 Anlagenteile von Polymerisat befreit werden.

Erschwerend kommt hinzu, daß höhermolekulare Verbindungen, wie sie durch mehrfache Michaeladdition der (Meth)acrylsäure an das (Meth)acrylat entstehen, die Viskosität des Reaktionsgemisches erhöhen und die Ablagerung von
20 Polymerisat in den Anlagenteilen erleichtern.

Die Reinigung der Anlagen, zum Beispiel durch Behandlung mit Lösemitteln oder durch manuelle Entfernung des Polymerisats, ist ein aufwendiger, kostspieliger und umweltbelastender Vorgang. Die Reinigung der Anlagenteile erfolgt
25 üblicherweise durch Behandlung mit geeigneten organischen Lösemitteln, zum Beispiel Dimethyl-, Dibutylformamid, -acetamid, Sulfolan oder N-Methylpyrrolidon. Die dabei anfallenden Lösungen müssen aufwendig entsorgt werden. Zusätzlich kann auch eine manuelle Entfernung des Polymerisats, zum Beispiel von Destillationsböden oder aus Verdampferrohren, notwendig sein.

30

Neben der Umweltbelastung durch die Reinigung verursachen die Polymeri-

satbildung und die Reinigung der Anlagenteile immer auch einen Verlust an Wertprodukten, da Restmengen an Ausgangsstoffen und Zielester in der Anlage nach der Entleerung verbleiben. Außerdem wird die Verfügbarkeit der Produktionsanlage durch die notwendige Außerbetriebnahme vermindert.

5

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist daher eine andere Reinigung der Anlage und eine weitgehende Vermeidung von Wertproduktverlusten anzustreben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur
10 Reinigung von Anlagenteilen, die zur Herstellung oder Verarbeitung von (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden, das die vorstehenden Nachteile vermeidet.

Die Aufgabe wird im erfindungsgemäßen Verfahren gelöst durch

15

- (a) Entleeren der Anlagenteile,
- (b) Spülen der Anlagenteile mit wäßriger 5 bis 50 gew.-%iger Alkalihydroxidlösung,
- (c) Entfernen der Alkalihydroxidlösung aus den Anlagenteilen,
- 20 (d) gegebenenfalls Nachspülen der Anlagenteilen mit Wasser und
- (e) gegebenenfalls Trocknen der Anlagenteile.

Vor dem Spülen mit Alkalihydroxidlösung werden die Anlagenteile möglichst vollständig entleert, so daß nur möglichst geringe Mengen an Reaktionsgemisch
25 oder an jeweils im Anlagenteil vorliegender Substanz zurückbleiben.

Die Konzentration der eingesetzten Alkalihydroxidlösung beträgt vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der fertigen Lösung.

30 Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Alkalihydroxidlösung beim Spülen 20 bis 140°C, besonders bevorzugt 60 bis 100°C. Es sollte sichergestellt werden, daß

die Alkalihydroxidlösung diese Temperatur beim Kontakt mit den abgelagerten Polymerisaten in den Anlagenteilen aufweist. Wird die gesamte Anlage auf die entsprechende Temperatur geheizt, so entspricht die Temperatur der eingesetzten Alkalihydroxidlösung dieser gewünschten Temperatur. Werden Anlagenteile nicht
5 auf diese Temperatur geheizt, so sollte die Temperatur der eingesetzten Alkalihydroxidlösung so eingestellt werden, daß an den Stellen mit Polymerisatbelag die angegebene Temperatur herrscht. Gegebenenfalls wird die Temperatur der Alkalihydroxidlösung beim Einführen in die Anlage entsprechend höher gewählt.

10

Als Alkalihydroxid wird vorzugsweise Natriumhydroxid verwendet. Die Alkalihydroxidlösung kann durch die entsprechenden Anlagenteile im Kreis gefahren werden, um eine hinreichend lange Behandlungsdauer zu erzielen. Die Behandlungsdauer beträgt dabei je nach Grad der Ablagerungen in den
15 Anlagenteilen üblicherweise 1 bis 24 Stunden. Die Behandlungsdauer, die Konzentration der Alkalihydroxidlösung und die Temperatur richten sich nach der Art des im Anlagenteil verwendeten (Meth)acrylsäureesters und der Art und Menge des Polymerisats. Üblicherweise werden (Meth)acrylsäureester aus Alkoholen, wie Alkanolen mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 8 C-
20 Atomen durch direkte Veresterung oder Umesterung hergestellt. Beispiele für Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, 2-Ethylhexanol, Dimethylaminoethanol.

Die (Meth)acrylsäureester können auch durch Umsetzung von Olefinen,
25 vorzugsweise Isobuten, mit (Meth)acrylsäure erhalten werden.

Die zu reinigenden Anlagenteile sind solche Anlagenteile, die mit den Ausgangsstoffen oder Produkten bei der Herstellung oder Verarbeitung von (Meth)acrylsäureestern, insbesondere bei der Veresterung von (Meth)acrylsäure
30 mit Alkanolen in Berührung kommen. Bei den Anlagenteilen kann es sich beispielsweise um, gegebenenfalls zu einer Einheit verbundene, Reaktoren,

Destillationskolonnen, Extraktionsapparaturen, Wärmeaustauscher, Verdampfer, Kondensatoren, Leitungen oder Pumpen handeln. Vorzugsweise handelt es sich bei den verbundenen Anlagenteilen um eine Destillationseinheit, die eine Spülleitung zwischen Verdampfer und Kolonnenkopf aufweist. In diesen
5 Anlagenteilen lagern sich insbesondere bei der Herstellung und Verarbeitung von (Meth)acrylsäureestern gebildete Polymerisate ab. Die Behandlung mit der Alkalihydroxidlösung bewirkt zumindest teilweise eine Verseifung der Estergruppen der (Meth)acrylsäureester-Polymerisate, so daß es zur Freisetzung der Alkanolkomponente kommt. Unter anderem wird hierdurch das Polymerisat von
10 den Anlagenteilen abgelöst und geht ganz oder teilweise in Lösung und kann so mit der Alkalihydroxidlösung aus den Anlagenteilen ausgetragen werden.

Damit Destillationseinrichtungen mit der Alkalihydroxidlösung gut zu reinigen sind, sind sie vorzugsweise mit eigenen Spülleitungen ausgerüstet. Diese
15 ermöglichen den Transport der Alkalihydroxidlösung, die beispielsweise im Verdampfer der Kolonne erhitzt wird, zum Kopf der Kolonne. Die Spülleitungen erlauben die Behandlung des Kolonnenkopfes und aller Kolonnenböden mit der Alkalihydroxidlösung.

20 Die bei der Reinigung gebildeten Alkohole, insbesondere Alkanole, werden vorzugsweise nach dem Entfernen mit der Alkalihydroxidlösung aus den Anlagenteilen in Schritt (c) durch Phasentrennung, Destillation oder Strippen von der Alkalihydroxidlösung, in der sie enthalten sind, abgetrennt. Das gebildete Alkanol bildet, falls seine Wasserlöslichkeit gering ist, eine zweite Phase aus, die
25 leicht von der Alkalihydroxidlösung abgetrennt werden kann. Handelt es sich um ein wasserlösliches Alkanol, wird dieses vorzugsweise destillativ oder durch Strippen mit einem Strippgas, wie Luft oder Wasserdampf abgetrennt. Die destillative Abtrennung und das Strippen können beispielsweise in einem beheizbaren Rührreaktor mit einer aufgesetzten Kolonne erfolgen. Der
30 Energieeintrag kann auf bekannte Weise beispielsweise durch Doppelwandheizungen, Rohrschlangen oder Umlauferhitzer erfolgen. Das Strippen des Alkanols

kann in einer Strippkolonne auf bekannte Weise erfolgen. Beispielsweise kann die, vorzugsweise heiße, Alkalihydroxidlösung nach dem Spülen am Kopf der Kolonne eingespeist werden und im Gegenstrom mit Luft oder Dampf gestrippt werden. Die Kondensation des Destillats beziehungsweise des Alkanols aus dem Strippgas
5 kann mit bekannten Kühlvorrichtungen, wie Rohrbündel- oder Plattenwärmeaustauschern erfolgen.

Vorzugsweise erfolgt das Strippen in der Strippeinheit, die in der Regel in jeder Anlage zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern vorhanden ist und in der
10 üblicherweise anfallende alkanolhaltige Abwässer gestrippt werden. Der Alkohol, insbesondere das Alkanol, kann nach dem Abtrennen wieder direkt in die Veresterungsreaktion zurückgeführt werden.

Da in der Regel nur ein Teil der eingesetzten Alkalihydroxidlösung bei der
15 Reinigung verbraucht wird, kann die Alkalihydroxidlösung nach der Reinigung aufgefangen und mehrmals zur Reinigung verwendet werden. Dabei sollte die Konzentration an Alkalihydroxid vorzugsweise jedoch nicht unter 5 Gew.-% sinken, um die Reinigungsleistung nicht zu verschlechtern.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach und schnell durchführbar, wodurch die Anlagenverfügbarkeit erhöht wird. Zudem ist die Rückgewinnung von Wertprodukten, insbesondere Alkanolen möglich.

Nachstehend wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert.

25

Beispiel

Reinigung einer Destillationskolonne:

Als Destillationskolonne wurde eine Dualflow-Kolonne zur Destillation von
30 Reaktionsgemischen verwendet, die bei der Veresterung von (Meth)acrylsäure mit Alkanolen anfällt. Nach Anzeige der Verschmutzung der Kolonnenböden der

Destillationskolonne, erkennbar durch den Anstieg der Druckdifferenz zwischen Kolonnensumpf und Kolonnenkopf, wurde der Destillationsvorgang unterbrochen und die Destillationseinheit entleert. Anschließend wurde der entsprechende Verdampfer mit 20 gew.-%iger wäßriger NaOH-Lösung gefüllt. Die NaOH-
5 Lösung wurde auf eine Temperatur von 80°C erhitzt und über eine Spülleitung auf den obersten Kolonnenboden aufgebracht. Nach einer Behandlungsdauer von 5 Stunden mit dieser heißen Lösung bei einer Umpumprate von etwa 10 m³/h wurde sie in einen Vorratsbehälter gepumpt und die Destillationseinheit mit Wasser gespült und, falls notwendig, mit Luft getrocknet.

10

Nach erneuter Inbetriebnahme der Destillationskolonne war die Druckdifferenz wieder normal.

Rückgewinnung des Alkanols:

15 Eine bei der Reinigung einer Anlage zur Herstellung von Butylacrylat anfallende Spüllösung, die etwa 7 Gew.-% NaOH und etwa 5 Gew.-% Butanol enthielt, wurde mit einer Temperatur von 60°C auf den Kopf einer Strippkolonne, die 30 Dual-Flow-Böden aufwies, gebracht und im Gegenstrom mit Dampf (0,2 t/m³) gestrippt. Das anfallende Kondensat zerfiel in zwei Phasen, wobei die wäßrige
20 Phase wieder auf den Kopf der Kolonne aufgebracht wurde. Die organische Phase, das Butanol, wurde direkt der Veresterung zugeführt. Es wurden etwa 90 % des Butanols zurückgewonnen.

25

30

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Reinigung von Anlagenteilen, die zur Herstellung oder Verarbeitung von (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden, durch
- (a) Entleeren der Anlagenteile,
- (b) Spülen der Anlagenteile mit wäßriger 5 bis 50
10 gew.-%iger Alkalihydroxidlösung,
- (c) Entfernen der Alkalihydroxidlösung aus den Anlagenteilen,
- (d) gegebenenfalls Nachspülen der Anlagenteile mit Wasser und
- (e) gegebenenfalls Trocknen der Anlagenteile.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Alkalihydroxidlösung beim Spülen 20 bis 140°C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich
20 bei den Anlagenteilen um, gegebenenfalls zu einer Einheit verbundene, Reaktoren, Destillationskolonnen, Extraktionsapparaturen, Wärmetauscher, Verdampfer, Kondensatoren, Leitungen oder Pumpen handelt.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Einheit der verbundenen Anlagenteile um eine Destillationseinheit handelt, die eine Spüleleitung zwischen Verdampfer und Kolonnenkopf aufweist.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anlagenteile bei der Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit Alkoholen oder Olefinen

oder durch Umsetzung von (Meth)acrylsäureestern mit Alkoholen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Anlagenteile von bei der Herstellung oder Verarbeitung von (Meth)acrylsäureestern gebildeten, abgelagerten Polymerisaten gereinigt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt
10 (c) in der Alkalihydroxidlösung enthaltene Alkohole durch Phasentrennung, Destillation oder Strippen von ihr abgetrennt werden und gegebenenfalls in die Veresterung zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern zurückgeführt werden.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalihydroxidlösung nach der Reinigung aufgefangen und mehrmals zur Reinigung verwendet wird.
9. Verwendung von Alkalihydroxiden zur Reinigung von Anlagenteilen,
20 die zur Herstellung oder Verarbeitung von (Meth)acrylsäureestern dienen.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr 1al Application No
PCT/EP 98/06677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C67/48 C07C69/54 C11D7/06

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C11D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 25 166 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24 January 1985 see page 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 018 (C-398), 17 January 1987 & JP 61 192748 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 27 August 1986 see abstract	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 1999

Date of mailing of the international search report

03/03/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06677

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3325166 A	24-01-1985	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06677

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C67/48 C07C69/54 C11D7/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 25 166 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24. Januar 1985 siehe Seite 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 018 (C-398), 17. Januar 1987 & JP 61 192748 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 27. August 1986 siehe Zusammenfassung	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06677

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3325166 A	24-01-1985	KEINE	