

(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<sup>7</sup>: **C08F 212/10**, 6/00, B01J 19/24, B01D 3/00, 19/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06837

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 31 766.9 29. Juni 2000 (29.06.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

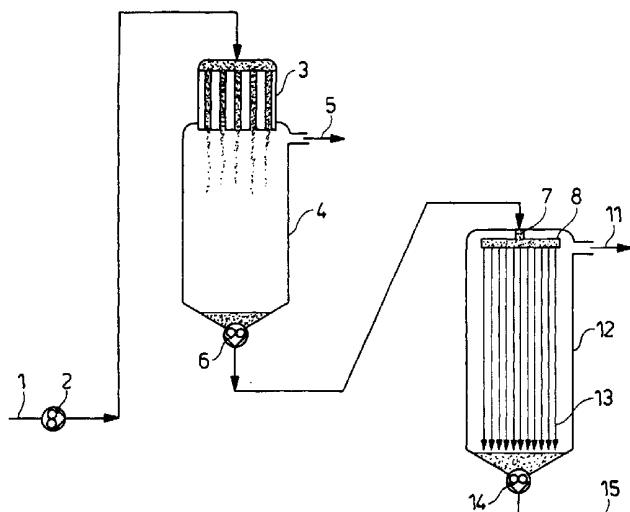
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EITEL, Alfred** [AT/AT]; Siegersdorf 76, A-8222 St. Johann (AT). **KOHLGRÜBER, Klemens** [DE/DE]; Selbach 11, 51515 Kürten (DE). **WEYRICH, Frank** [DE/DE]; Wupperstr. 68, 51371 Leverkusen (DE). **RUDOLPH, Peter** [DE/DE]; Willy-Brand-Str. 81, 50374 Erftstadt (DE). **THIEM, Hans-Jürgen** [DE/DE]; Königsberger Str. 11, 41539 Dormagen (DE). **KÖNIG, Michael** [DE/CN]; 21/F Shui On Plaza, 200021 Shanghai (CN). **NOTHELLE, Ricardo** [DE/DE]; Zur alten Brauerei 16, 51371 Leverkusen (DE). **MEYER, Helmut** [DE/DE]; An der Follmühle 8, 51519 Odenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 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 VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR IHRER HERSTELLUNG



**WO 02/00740 A1**

(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]



(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, 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.

(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,

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, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Dargestellt und beschrieben sind kautschukfreie Copolymerisate 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 Copolymerisate 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 Copolymerisate mit niedrigen Monomerrestgehalten und Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung**

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

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

Polymere weisen stets einen Restanteil von Monomeren, aus welchen sie aufgebaut  
sind, auf. Häufig ist die Entfernung der Restmonomeren aus den Polymerisaten mit  
einer thermischen Belastung verbunden, was zu einer unerwünschten Intensivierung  
15 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.

Eine Entfernung von Restmonomeren auf chemischem Weg wird beispielsweise in  
25 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.

- 2 -

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 verschleiß-anfälligen 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 guter Durchsatz erzielt wird.

20

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 kleiner 20, bevorzugt 10 ppm Acrylnitril und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm Styrol  
25 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

- 4 -

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.

Die Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahren 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 Zwischerhitzung in einer zweiten Stufe weitere Monomere entfernt werden.

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.

Erfnungsgemäß werden die oben genannten Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt.

Insbesondere kommen kautschukfreie Vinylpolymerisate in Frage:

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

Die Copolymerisate 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 Massepolymerisation hergestellt werden können. Die Copolymerisate A.1 besitzen vorzugsweise Schmelzvolumenindices von 5 bis 60 cm<sup>3</sup>/10 min, gemessen bei 220°C und 10 kg Belastung, (ISO 1133), entsprechend Gewichtsmitteln der Molmassenverteilungen M<sub>w</sub> 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 erfindungsgemäßigen 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.

Das darin enthaltene Rohrbündel 3 ist vorzugsweise auf einen Abscheidebehälter  
oder Zyklon 4 aufgesetzt, in dem die Trennung der in den Rohren entstehenden  
25 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  
niedrige Gasphase im Sumpf. Die Gase werden bevorzugt  
30 seitlich oder über eine Kopfleitung 5 abgezogen und der Polymerisation wieder  
zugeführt.

- 6 -

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 Rohre keine Blenden oder Verengungen vorgesehen sind, d.h. der Druckverlust der Strömung in den Rohren 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 Beheizungs-  
15 temperatur das Eindampfen der Lösung bereits innerhalb der Rohre, bevorzugt kurz nach Eintritt der Lösung in die Rohre. Durch die einsetzende Verdampfung entsteht ein voluminöser Schaum, wodurch die Verweilzeit in den Rohren 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 Rohre mit ihrem positiven Einfluss auf Wärmeübergang, Verweilzeit und Produkttemperatur (Siedekühlung) auftritt, ist  
25 eine schonende Eindampfung, d.h. mit geringer Temperaturbelastung und kurzen Verweilzeiten gewährleistet.

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

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.

15 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.

- 8 -

Erfnungsgemäß 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  
5 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 Entgasungsschritt weniger als 100 ppm Styrol, weniger als 100 ppm Ethylbenzol und weniger als 10 ppm Acrylnitril.

**Beispiel**

Eine durch radikalische Massepolymerisation 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 Statikmischer 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 cm<sup>3</sup>/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.
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.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als erste Stufe ein Rohrverdampfer und als zweite Stufe ein Strangverdampfer eingesetzt werden.  
20
- 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.
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.  
30

- 11 -

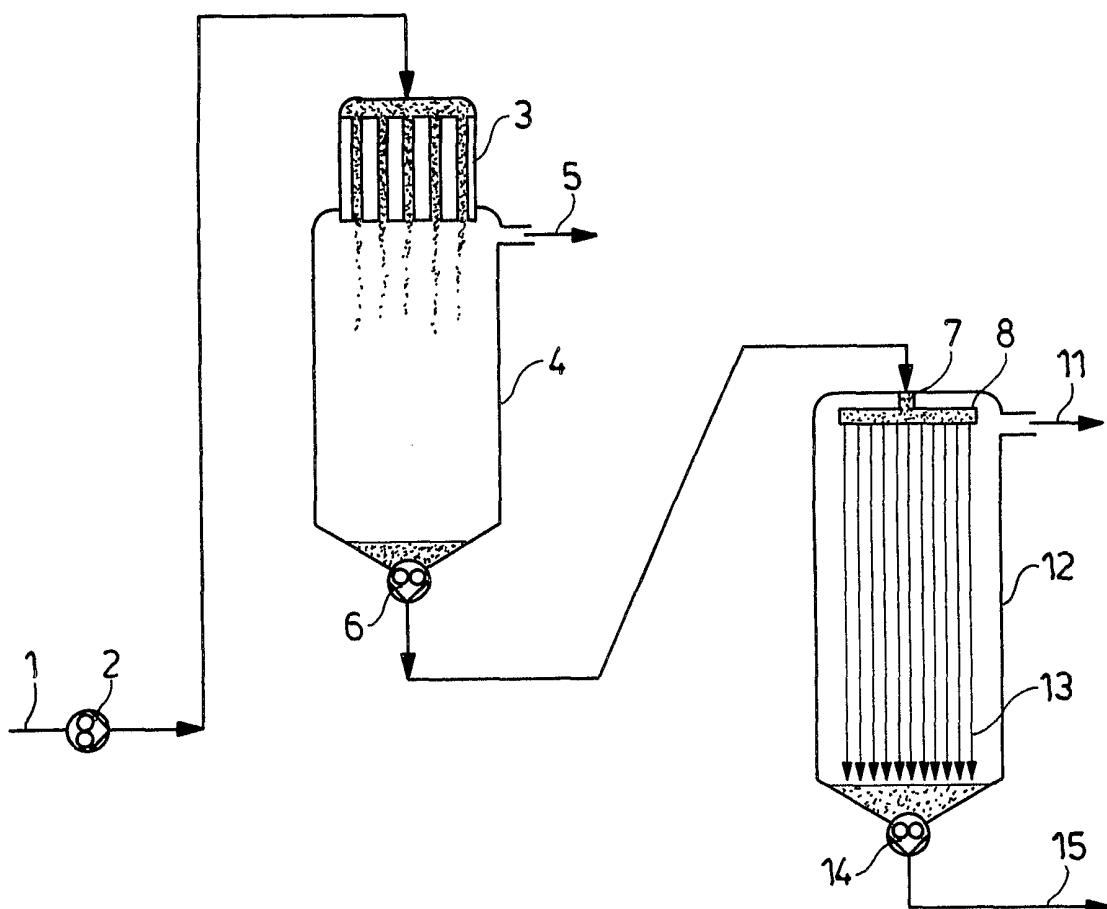
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchsatz durch die Rohre in der ersten Stufe 1 bis 10 kg/h, bevorzugt 2 bis 5 kg/h, beträgt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Strangverdampfer ein Vakuum von 0,5 bis 10 mbar, bevorzugt 0,5 bis 2 mbar, herrscht.
9. Vorrichtung zur Herstellung von Copolymerisaten mit niedrigem Monomer-10 restgehalt 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.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass in den-20 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.

- 12 -

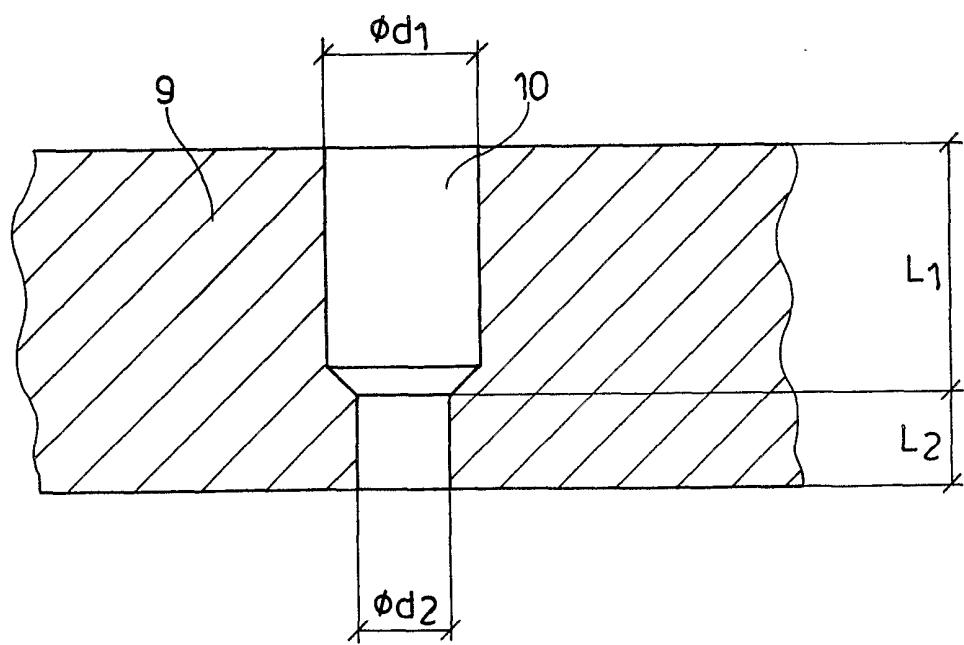
14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchsatz pro Loch 100 bis 200 g/h beträgt.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Rohre beheizt werden können.  
5

- 1 / 1 -

**Fig. 1**



**Fig. 2**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International 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	1,3,4
A	figure ---	9-15
X	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	1,3,5
A	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
		-/-

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  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. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Mettler, R-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International 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

## 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		14-09-1990
			WO	9010653 A		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		17-04-1997
			DE	59605491 D		03-08-2000
			ES	2148649 T		16-10-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int: nales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/06837

A. KLASIFIZIERUNG 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

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08F B01J B01D

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 <sup>a</sup>	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 ---	1,3,5
A	US 2 941 985 A (AMOS JAMES L ET AL) 21. Juni 1960 (1960-06-21) Beispiele Ansprüche; 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	US 2 941 985 A (AMOS JAMES L ET AL) 21. Juni 1960 (1960-06-21) Beispiele Ansprüche; Abbildung ---	3-15
		-/-

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 Aussetzung 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2001	18/09/2001
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  Mettler, R-M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	nales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06837	

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	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
A		3-15
X	EP 0 768 337 A (BAYER AG) 16. April 1997 (1997-04-16) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	1,2

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales 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	14-09-1990
		WO	9010653 A	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	17-04-1997
		DE	59605491 D	03-08-2000
		ES	2148649 T	16-10-2000