

(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
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

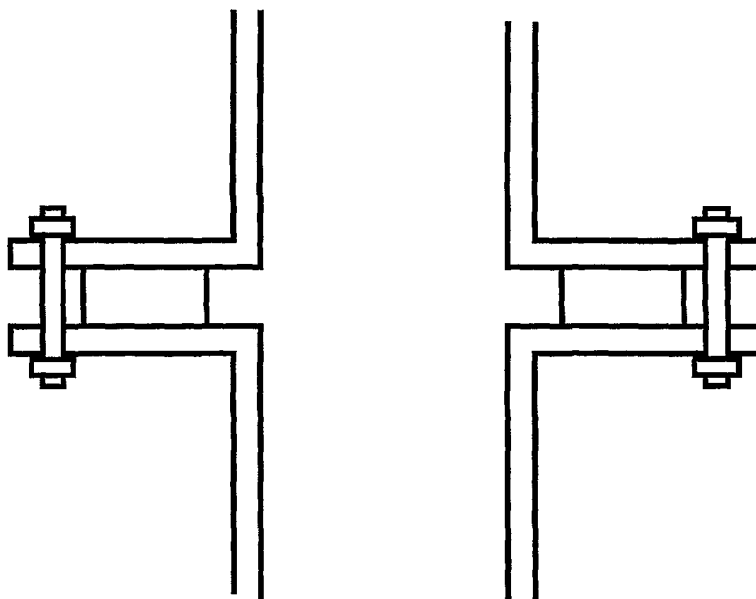
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/104050 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 2/40**,
C09K 15/08, 15/18, 15/28, 15/32, C09D 201/00, B05D
7/16
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004960
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2004 (10.05.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 23 373.3 21. Mai 2003 (21.05.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHRÖDER, Jürgen**
[DE/DE]; Niedererdstrasse 20, 67071 Ludwigshafen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION, TREATMENT AND FURTHER PROCESSING OF POLYMERISABLE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG, AUF- UND WEITERVERARBEITUNG POLYMERISATIONSFÄHIGER VERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production, treatment and further processing of polymerisable compounds, according to which the interfaces of the equipment used are treated with at least one polymerisation inhibitor, prior to the assembly of said equipment.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/104050 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, 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:** Verfahren zur Herstellung Auf- und Weiterverarbeitung von polymerisationsfähigen Verbindungen, in dem die Schnittstellen in den verwendeten Apparaturen vor dem Zusammenbau derselben mit wenigstens einem Polymerisationsinhibitor behandelt werden.

Verfahren zur Herstellung, Auf- und Weiterverarbeitung polymerisationsfähiger Verbindungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung, Auf- und Weiterverarbeitung leicht polymerisationsfähiger Verbindungen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die in den verwendeten Apparaturen eingesetzten Flanschverbindungen mit einer polymerisationsinhibierenden Paste, die polymerisationsinhibierende Paste sowie
10 die Polymerisationsinhibitor enthaltenden Dichtungen in den eingesetzten Flanschverbindungen.

Zur Verringerung der Polymerisation von polymerisationsfähigen Verbindungen werden
15 in der technischen Chemie große Anstrengungen unternommen, die Polymerisation zu verhindern, zu vermeiden oder zumindest zu verringern.

Besonders gefährdet sind alle Schnittstellen von Anlagenbauteilen, die mit sogenannten Flanschverbindungen verbunden werden. Insbesondere sind solche Schnittstellen betroffen, an denen die polymerisationsfähige Verbindung gasförmig vorbeigeführt
20 wird. Diese kann an den Schnittstellen kondensieren und ist infolgedessen an Polymerisationsinhibitor abgereichert, wodurch die Polymerisation erleichtert wird.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 2 027 655 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Destillieren von Vinylmonomeren, wobei alle Kolonnenbauteile mit stabilisiertem Rücklauf ausreichend benetzt sind. Ebenfalls ein Destillationsverfahren für
25 Vinylverbindungen wird in der deutschen Offenlegungsschrift DE 2 246 480 offenbart. Diese lehrt, dass die Kolonnenbauteile überhitzt werden müssen, damit die Kondensation unstabiliertem Monomers vermieden wird.

30 EP-A 1 044 957 beschreibt ein Verfahren zur Polymerisationsinhibierung von leicht polymerisierbaren Verbindungen, in dem spezielle Düsen, mit denen sämtliche Kolonnenbauteile mit stabilisierter Lösung besprüht werden, verwendet werden.

Ein spezielles Problem ist die Kondensation des Brüdens am Kolonnenkopf. In EP-A 1 034 824, EP-A 1 097 742, JP 2000344688 [Derwent Abstract No. 2001-293790/31] und in der deutschen Offenlegungsschrift DE 102 00 583 werden solche Kondensationseinrichtungen beschrieben.
35

EP-A 1 034 824 beschreibt eine externe, indirekte Kühleinrichtung. In der Anmeldung
40 wird die Verwendung tottraumfreier Rohrbündelwärmetauscher empfohlen. Bei dieser Vorgehensweise muss die unerwünschte Polymerisation im Brüdenrohr, das heißt, in

der gaseitigen Verbindung von Kolonnenkopf und Kühleinheit, zuverlässig unterdrückt werden.

5 EP-A 1 097 742 beschreibt externe Kühleinrichtungen, dass heißt, der Brüden wird über eine Leitung der Kühleinrichtung zugeführt. Die Kühlung erfolgt entweder indirekt, beispielsweise mittels eines Rohrbündelwärmeaustauschers, oder direkt durch Eindüsen unterkühltem Kondensats in einen separaten Behälter. Um die unerwünschte Kondensation unstabiler Monomere im Abgassystem zu vermeiden, wird der Einsatz eines separaten Nachkühlers empfohlen.

10

JP 2000344688 [Derwent Abstract No. 2001-293790/31] beschreibt eine interne, indirekte Kühleinrichtung. In der Anmeldung wird ein in die Destillationseinheit integrierter indirekter Wärmeaustauscher beschrieben. Ein Brüdenrohr, wie in EP-A 1 097 742, ist nicht erforderlich.

15

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 102 00 583 beschreibt neben externen auch interne Kühleinrichtungen. Dabei wird dem Kopfbereich der Destillationseinrichtung unterkühltes Kondensat zugeführt. Weitere Angaben zur internen Kühleinrichtung fehlen. Ein Brüdenrohr ist ebenfalls nicht erforderlich.

20

In DE-A 196 48 811 wird ein Verfahren zur Polymerisation von vinylischen Polymeren beschrieben. Zur Vermeidung von Polymerbelägen werden die Reaktorinnenwände vor der Befüllung mit einer N-Oxyl-Verbindung benetzt.

25

Die Patentanmeldung WO 99/43715 beschreibt die Beschichtung polymerisationsgefährdeter Oberflächen mit immobilisierten Metallionen, wie Kupfer-, Cer- oder Manganionen. Die Schichten werden vor Inbetriebnahme des Apparats in einem mehrstufigen Verfahren vorzugsweise als Silikatschicht aufgetragen. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die notwendigen Trocknungsschritte sowie die geringe mechanische Stabilität der Silikatschichten.

30

DE-A 100 13 828 und DE-A 100 55 645 beschreiben die Beschichtung metallischer Oberflächen. In DE-A 100 13 828 werden polymere Komplexbildner und in DE-A 100 55 645 werden Organosilanole verwendet. Die Schichten sollen die metallischen Oberflächen versiegeln und die unerwünschte Polymerisation inhibieren.

35

Den obengenannten Verfahren ist gemeinsam, dass sie entweder außerhalb des jeweiligen Apparats durch Tauchen der entsprechenden Teile oder innerhalb des Apparats durch Versprühen durchgeführt werden müssen. Die Einstiegsöffnungen, über die

außerhalb des Apparats behandelte Teile wieder eingebaut werden oder über die das Besprühen innerhalb des Apparats durchgeführt wird, bleiben unbehandelt.

5 Destillationseinrichtung und Kühleinrichtung sind üblicherweise nicht aus einem Stück gefertigt. An diesen Schnittstellen zwischen Destillationseinrichtung und Kühleinrichtung befinden sich eine oder mehrere Flanschverbindungen. Zur Vermeidung von Leckagen werden zwischen den Flanschen Dichtungen eingesetzt. Die infolge der Flanschverbindungen produktseitig vorhandenen Spalten sind unerwünschte Toträume, die nur unzureichend mit stabilisierter Flüssigkeit benetzt werden. Polymerisierbare, dampfförmige Verbindungen führen daher bevorzugt an den Flanschverbindungen zu unerwünschten Ablagerungen. Durch die vorgenannten Maßnahmen, wie Besprühen und Überhitzen, wird dies nur unzureichend unterdrückt. Das Problem der unerwünschten Polymerisation an den Flanschverbindungen wird in den vorgenannten Veröffentlichungen nicht erwähnt.

15 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung, Auf- und Weiterverarbeitung von polymerisationsfähigen Verbindungen zu entwickeln, bei dem die Polymerisation an den polymerisationsgefährdeten Schnittstellen der Anlagenbauteile reduziert wird.

20 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung, Auf- und Weiterverarbeitung von polymerisationsfähigen Verbindungen, in dem die Schnittstellen in den verwendeten Apparaturen vor dem Zusammenbau derselben mit wenigstens einem Polymerisationsinhibitor behandelt werden.

25 Unter Schnittstellen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle Stellen verstanden, wo die Anlagen nicht aus einem Stück gefertigt sind, d. h. die Anlagenbauteile zusammengefügt werden.

30 Diese Schnittstellen werden vor dem Zusammenbau der Anlagenbauteile in den verwendeten Apparaturen mit wenigstens einem Polymerisationsinhibitor behandelt.

35 Derartige Apparaturen zur Herstellung, Auf- und Weiterverarbeitung von polymerisationsfähigen Verbindungen werden in regelmäßigen Abständen, z. B. alle drei Monate, an den Stellen, die von Polymerbelag betroffen sind, auseinanderggebaut und gereinigt. Vor dem Zusammenbau dieser Anlagenbauteile findet das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt Anwendung.

40 Üblicherweise befinden sich an diesen Schnittstellen Flanschverbindungen, die mit Dichtungen versehen sind.

Die im Folgenden beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen betreffen diese Flanschverbindungen mit Dichtungen.

- 5 Eine erfindungsgemäße Flanschverbindung mit Dichtung ist in Figur 1 dargestellt und wird im Folgenden näher beschrieben.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die produktseitige Spalte, d. h. die Spalte, die mit den polymerisationsfähigen Verbindungen in Kontakt kommt, an den in den verwendeten Apparaten eingesetzten Flanschverbindungen mit einer in den polymerisationsfähigen Verbindungen unlöslichen, wenigstens einen Polymerisationsinhibitor enthaltenden Paste behandelt. Die Behandlung erfolgt beispielsweise durch Bestreichen oder Besprühen.

- 15 Unter einer Paste wird erfindungsgemäß ein hochzähes Stoffgemisch mit einer Viskosität von wenigstens $> 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, bevorzugt $> 25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, besonders bevorzugt $> 50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, ganz besonders bevorzugt $> 75 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und insbesondere $> 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, beispielsweise $> 100 - 10\,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ verstanden.

- 20 Die erfindungsgemäße Paste besteht aus wenigstens einer in den polymerisationsfähigen Verbindungen unlöslichen, pastösen Verbindung und wenigstens einem der unten genannten Polymerisationsinhibitoren. Diese unlösliche, pastöse Verbindung besteht in der Regel aus einem oder mehreren Polymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polytetrafluoroethylen (PTFE), Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymerisate (Viton[®] der Firma Du-
25 Pont), Paraffinwachsen oder Polyorganosiloxanen (Silikonpasten). Bevorzugt wird als Polymer Polytetrafluorethylen (PTFE) eingesetzt.

- 30 Unlösliche, pastöse Verbindungen im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, deren Löslichkeit in den mit den Flanschverbindungen in Kontakt kommenden polymerisationsfähigen Verbindungen kleiner als $0,1 \text{ g/l}$, vorzugsweise kleiner als $0,001 \text{ g/l}$, ganz besonders bevorzugt kleiner $0,00001 \text{ g/l}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt.

- 35 Die erfindungsgemäße Paste wird durch verkneten wenigstens einer der unlöslichen, pastösen Verbindungen mit wenigstens einem der unten genannten Polymerisationsinhibitoren hergestellt. Der Gehalt an Polymerisationsinhibitor in der erfindungsgemäßen Paste beträgt $0,001$ bis $95 \text{ Gew.}\%$, bevorzugt $0,1$ bis $50 \text{ Gew.}\%$, ganz besonders bevorzugt 1 bis $25 \text{ Gew.}\%$, bezogen auf die Gesamtmenge an erfindungsgemäßer Paste.

Die so erhältlichen Pasten und die damit behandelten Flanschverbindungen sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten die Dichtungen, die in die Flanschverbindungen eingebaut werden, wenigstens einen Polymerisationsinhibitor.

10 Der Polymerisationsinhibitor bzw. das Polymerisationsinhibitorgemisch kann in unterschiedlichen Varianten in das Dichtungsmaterial eingebracht werden, beispielsweise durch Imprägnieren der Dichtung, durch einen Polymerisationsinhibitor enthaltenden Kern der Dichtung mit umhüllendem Dichtungsmaterial oder durch Verwendung eines Dichtungsmaterials, welches den wenigstens einen Polymerisationsinhibitor bereits enthält.

15 Die Imprägnierung kann auf vielfältige Weise erfolgen, beispielsweise durch Besprühen oder Bestreichen mit einer Polymerisationsinhibitor enthaltenden Lösung oder durch Einlegen in eine solche Lösung.

20 Bevorzugt wird die Dichtung, die in der Regel Viton[®] der Firma DuPont, eines der vorgenannten Polymere wie z. B. PTFE, oder bevorzugt Graphit enthält, in eine wenigstens einen Polymerisationsinhibitor enthaltende Lösung eingelegt. Anschließend wird der Druck über dieser Lösung während des Imprägniervorgangs kurz, beispielsweise für weniger als 20 Minuten, bevorzugt weniger als 15 Minuten, besonders bevorzugt weniger als 10 Minuten und insbesondere weniger als 5 Minuten, wie z. B. 0,5 bis 4
25 Minuten gesenkt. Der Druck wird in der Regel auf weniger als 1 bar, bevorzugt weniger als 500 mbar, besonders bevorzugt weniger als 250 mbar, ganz besonders bevorzugt weniger als 150 mbar und insbesondere weniger als 100 mbar, beispielsweise 10 bis 90 mbar betragen. Anschließend wird die Dichtung getrocknet.

30 Selbstverständlich kann die Dichtung auch ohne vermindertem Druck in die Polymerisationsinhibitor enthaltende Lösung eingetaucht werden. Die Verweilzeit der Dichtung in dieser Lösung liegt in der Regel bei mehr als 5 Minuten, bevorzugt mehr als 30 Minuten und besonders bevorzugt mehr als 1 Stunde. Bevorzugt wird die in die Lösung eingelegte Dichtung mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird die Dichtung
35 wie zuvor beschrieben getrocknet.

Als Lösungsmittel für die wenigstens einen Polymerisationsinhibitor enthaltende Lösung für die Imprägnierung eignen sich Wasser und organische Lösungsmittel. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen von Wasser und organischen Lö-

sungsmitteln sowie Gemische von organischen Lösungsmitteln allein eingesetzt werden.

5 Organische Lösungsmittel haben bevorzugt einen Siedepunkt von ≥ 50 °C bei Normaldruck und können beispielsweise C₁-C₁₀-Alkohole, bevorzugt C₁-C₆-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, Alkane, bevorzugt Hexan, Heptan und Octan, aromatische Lösungsmittel wie Benzol und Toluol, sowie Ketone wie Aceton und Ethylmethylketon, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan oder Amide wie N,N-
10 Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon sein.

Die Löslichkeit des Polymerisationsinhibitors oder des Polymerisationsinhibitorgemisches im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch beträgt bevorzugt $> 0,1$ %, bevorzugt > 1 %, besonders bevorzugt > 10 % und ganz besonders bevorzugt > 25 %.

15 Erfindungsgemäß wird der wenigstens eine Polymerisationsinhibitor in dem Lösungsmittel oder der Lösungsmittelmischung gelöst. In der Regel enthält die Lösung weniger als 50 Gew.-% Polymerisationsinhibitor bzw. Polymerisationsinhibitorgemisch, bevorzugt weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% und besonders
20 bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Lösung.

Die so erhältlichen Dichtungen sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung eines Polymerisationsinhibitor enthaltenden Kernmaterials, welches selber aus dem Polymerisationsinhibitor bestehen kann oder in das der wenigstens eine Polymerisationsinhibitor eingearbeitet wurde. Dieses Kernmaterial kann beispielsweise Kupfer oder einen der anderen, unten genannten Polymerisationsinhibitoren enthalten. Bevorzugt wird dieses Kernmaterial ringförmig eingesetzt,
30 wobei es mit den vorgenannten Dichtungsmaterialien umhüllt wird. Eine bevorzugte Form dieser Variante stellt ein Kupfer enthaltender Ring mit einer Graphit-Umhüllung dar.

35 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird eine Dichtung eingesetzt, die aus einem Polymerisationsinhibitor enthaltendem Material besteht. Dieses kann bereits bei der Herstellung des Materials eingearbeitet werden oder aus dem Polymerisationsinhibitor bestehen. Beispielsweise kann es sich dabei um eines oder mehrere der vorgenannten Polymere handeln. Die Einarbeitung des wenigstens einen Polymerisationsinhibitors erfolgt z. B. direkt bei der Herstellung der Polymere auf dem Fachmann be-
40

kannte Weise oder durch nachträgliches Schmelzen der Polymerverbindung und Vermengen dieser mit dem wenigstens einem Polymerisationsinhibitor. Möglich ist ebenfalls die Verwendung einer Dichtung aus einem polymerisationsinhibierendem Material, wie beispielsweise aus Kupfer oder einem der anderen, unten genannten Polymerisationsinhibitoren.

Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung eines polymerisationsinhibierenden Materials, das vor der Dichtung in der Flanschverbindung angebracht wird, beispielsweise in Form eines Plättchens oder Stopfens. Diese können direkt aus dem wenigstens einem Polymerisationsinhibitor bestehen oder in das Material eingearbeitet werden.

Die Varianten a) und b) der bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl jeweils einzeln als auch gemeinsam durchgeführt werden, bevorzugt wird die Kombination a) + b) durchgeführt.

Als Polymerisationsinhibitoren eignen sich alle dem Fachmann bekannten Stabilisatoren. Diese sind z. B. in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10249507.6 sowie in DE-A 102 58 329, DE-A 198 56 565 und in EP-A 765 856 beschrieben. Als Polymerisationsinhibitoren kommen phenolische Verbindungen, N-Oxylverbindungen, aromatische Amine, Phenylendiamine, Sulfonamide, Oxime, Hydroxylamine, phosphorhaltige Verbindungen, schwefelhaltige Verbindungen und Metallsalze, sowie gegebenenfalls Gemische davon in Frage.

Phenolische Verbindungen sind z. B. Phenol, Alkylphenole, beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-tert.-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, 2-Methyl-4-tert.-butylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-tert.-butyl-4-methylphenol), Octylphenol [140-66-9], Nonylphenol [11066-49-2], 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Bisphenol A, Irganox[®] 565, 1010, 1076, 1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma Ciba Spezialitätenchemie oder tert.-Butylcatechol, Aminophenole, wie z. B. p-Aminophenol, Nitrosophenole, wie beispielsweise p-Nitrosophenol, Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether), 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol oder Mono- oder Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol, Tocopherole, wie z. B. α -Tocopherol, sowie 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycumarin), Chinone und Hydrochinone, wie z. B. Hydrochinon, 2-Methylhydrochinon, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, tert.-Butylhydrochinon oder Benzochinon.

N-Oxyle (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, Verbindungen, die wenigstens eine >N-O-Gruppe aufweisen) sind z. B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-Oxyl, 4,4',4''-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)phosphit, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidon-N-oxyl) oder Uvinul[®] 4040P der BASF Aktiengesellschaft.

Aromatische Amine sind z. B. N,N-Diphenylamin, N-Nitrosodiphenylamin, Nitroso-diethylanilin, Phenylendiamine sind z. B. N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, beispielsweise N,N'-Di-*sec.*-butyl-p-phenylendiamin (Kerobit[®] BPD der BASF Aktiengesellschaft)

Als Stabilisator wirksame Sulfonamide sind beispielsweise N-Methyl-4-toluolsulfonamid, N-*tert.*-Butyl-4-toluolsulfonamid, N-*tert.*-Butyl-N-oxyl-4-toluolsulfonamid, N,N'-Bis(4-sulfanilamid)piperidin, 3-[[5-(4-Aminobenzoyl)-2,4-dimethylbenzolsulfonyl]ethylamino]-4-methylbenzolsulfonsäure, wie in DE-A 102 58 329 beschrieben.

Oxime können beispielsweise Aldoxime, Ketoxime oder Amidoxime sein, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE-A 101 39 767 beschrieben, bevorzugt sind Diethylketoxim, Acetonoxim, Methylethylketoxim, Cyclohexanonoxim, Dimethylglyoxim, 2-Pyridinaldoxim, Salicylaldoxim oder andere aliphatische oder aromatische Oxime beziehungsweise deren Reaktionsprodukte mit Alkylübertragungsreagenzien.

Hydroxylamine sind z. B. N,N-Diethylhydroxylamin.

Phosphorhaltige Verbindungen sind z. B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, Hypophosphorige Säure, Trinonylphosphit oder Triethylphosphit.

Schwefelhaltige Verbindungen sind z. B. Diphenylsulfid, Phenothiazin und schwefelhaltige Naturstoffe wie Cystein.

Metallsalze sind z. B. Kupfer-, Mangan-, Cer-, Nickel-, Chrom-, -carbonat, -chlorid, -dithiocarbamat, -stearat, -sulfat, -salicylat, -acetat oder -ethylhexanoat.

Weiterhin kommen als Polymerisationsinhibitoren Komplexbildner auf Basis von Tetraazaannulen (TAA), beispielsweise Dibenzotetraaza[14]annulene und Porphyrine,

wie sie in Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 105-115 genannt werden, Imine, z. B. Methylethylimin, (2-Hydroxyphenyl)benzochinonimin, (2-Hydroxyphenyl)benzophenonimin, N,N-Dimethylindoanilin, Thionin (7-Amino-3-imino-3H-phenothiazin), Methylen violett (7-Dimethylamino-3-phenothiazinon) und Harnstoffderivate wie beispielsweise Harnstoff oder Thioharnstoff.

Bevorzugte Polymerisationsinhibitoren sind Phenothiazin, Hydrochinonmonomethylether, N,N'-Di-*sec.*-butyl-*p*-phenylendiamin und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl.

Die Flanschverbindungen, bei denen das erfindungsgemäße Verfahren angewandt wird, können sich an beliebigen Stellen in den verwendeten Apparaturen zur Herstellung, Auf- und Weiterverarbeitung polymerisationsfähiger Verbindungen befinden, an denen die polymerisationsfähigen Verbindungen flüssig, gasförmig oder flüssig und gasförmig sind. Bevorzugt sind Stellen, an denen ein hoher Anteil der polymerisationsfähigen Verbindungen gasförmig ist, d. h. ein zufälliger Tröpfchenmitriß zwar gegeben ist, jedoch kein kontrollierter Flüssigkeitsaustausch stattfindet. Beispielsweise beträgt der Anteil an polymerisationsfähigen Verbindungen in der Dampfphase (Brüden) ≥ 50 Vol.-%, bevorzugt ≥ 60 Vol.-%, besonders bevorzugt ≥ 70 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt ≥ 80 Vol.-% und insbesondere ≥ 90 Vol.-%.

Beispielsweise befinden sich die eingesetzten Flanschverbindungen an den Schnittstellen zwischen Aufsätzen bzw. Deckeln der Reaktoren zur Herstellung der polymerisationsfähigen Verbindungen sowie zwischen den Destillationseinheiten und einer oder mehrerer Kondensationseinheiten.

Als Reaktoren kommen übliche Rührkessel und Behälter mit Zwangsumlaufverdampfer oder Naturumlauftverdampfer in Betracht.

Destillationseinheiten mit Kondensationseinheiten können Destillationseinheiten mit aufgesetzter, interner Kondensationseinheit oder Destillationseinheiten mit externer Kondensationseinheit sein. Die Kondensationseinheit kann auch ein dampfförmiger Seitenabzug sein.

Die Destillationseinheit ist von an sich bekannter Bauart und weist die üblichen Einbauten auf. Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Schüttungen. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern, Ra-

schig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflech-
ten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Dual-Flow-Böden.

5 Weitere Schnittstellen in den Apparaturen sind z. B. an Seitenabzügen, Einstiegslö-
chern, Temperaturmessstutzen, Druckmessstutzen, Inspektionsöffnungen, Schauglä-
sern und Probenentnahmestutzen, an denen die Flanschverbindungen erfindungsgemäß eingesetzt werden.

10 Polymerisationsfähige Verbindungen sind erfindungsgemäß solche, die mindestens
eine polymerisierbare Bindung aufweisen, beispielsweise ethylenisch ungesättigte
Doppelbindungen, bevorzugt α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.

15 Polymerisationsfähige Verbindungen sind beispielsweise Styrol, Vinylacetat, Vinylpro-
pionat, Methylvinylether, Butylvinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Allylessigsäure,
Vinylelessigsäure, N-Vinylformamid, Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylsäureester
oder Methacrylsäureester.

20 Bevorzugte polymerisationsfähige Verbindungen sind Acrylsäure und Methacrylsäure
(in dieser Schrift verkürzend (Meth)acrylsäure genannt), Acrylsäureester und Methac-
rylsäureester (verkürzend (Meth)acrylsäureester genannt).

25 Bevorzugte (Meth)acrylsäureester sind die von 1 – 8 Kohlenstoffatomen aufweisenden
Alkoholen, beispielsweise (Meth)acrylsäuremethylester, -ethylester, -n-butylester, -tert.-
butylester, -sek.-butylester, (Meth)acrylsäures-2-ethylhexylester, 2-
Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat. Besonders bevor-
zugt sind Methylacrylat und Ethylacrylat.

30 An den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Flanschverbindungen
lagert sich kein Polymer mehr ab.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschrän-
ken.

35 Beispiele

Beispiel 1

40 In einer Destillationskolonne wurde ein 2-Ethylhexylacrylat enthaltendes Gemisch des-
tilliert. Der Zulauf wurde auf den obersten Boden dosiert und hatte folgende Zusam-
mensetzung

6,9 Gew.-%	2-Ethylhexanol
79 Gew.-%	2-Ethylhexylacralat
15 Gew.-%	Acrylsäure

5

Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm und 25 Dual-Flow-Böden. Der Druck am Kopf der Destillationskolonne betrug 80 mbar. Die Sumpftemperatur betrug 140 °C. Das Produkt wurde über einen dampfförmigen Seitenabzug unterhalb des ersten Bodens entnommen. Der Kondensator im Seitenabzug war über ein
10 Doppelmantelglasrohr mit der Destillationskolonne verbunden. Das Doppelmantelglasrohr hatte Kugelflansche mit PTFE-Dichtungen.

Die Dichtungen wurden mit einer PTFE/Phenothiazin-Paste eingeschmiert. Dazu wurden 80 g Triboflon® III Dicht- und Gleitpaste (Firma Merkel Freudenberg Fluidtechnik
15 GmbH) mit 20 g pulverisiertem Phenothiazin in einem Mörser verknetet.

Am Kopf der Destillationskolonne wurden stündlich 250 g Destillat abgenommen. Die Destillationszusammensetzung war:

20	14 Gew.-%	2-Ethylhexanol
	51 Gew.-%	2-Ethylhexylacrylat
	35 Gew.-%	Acrylsäure

Überschüssiges Destillat wurde als Rücklauf rückgeführt.

25

Stabilisiert wurde die Destillationskolonne mit 14 g/h einer 1 gew.-%igen Lösung von Phenothiazin in 2-Ethylhexylacrylat.

Am Seitenabzug wurden stündlich 800 g 99,5 gew.-%iges 2-Ethylhexylacrylat dampfförmig entnommen und kondensiert.
30

Am Kolonnensumpf wurden stündlich 14 g Rückstand ausgeschleust. Der Rückstand enthielt 96 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat sowie Hochsieder (Phenothiazin, usw.).

35 Die Versuchsanlage konnte über 6 Wochen betrieben werden.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Die PTFE-Dichtung wurde nicht vorbehandelt.
40

Nach acht Tagen musste die Versuchsanlage abgestellt werden. An der PTFE-Dichtung im Brüdenrohr wuchs Polymer. Das Reinprodukt konnte nicht mehr in der erforderlichen Menge über den Seitenabzug entnommen werden.

5 Beispiel 2

In einer zweistufigen Veresterungskaskade mit aufgesetzter Glockenbodenkolonne wurde Acrylsäure mit n-Butanol verestert. Die Reaktoren waren 5 l Doppelmantelglasgefäße mit Doppelmantelglasdeckel, die jeweils mit Planflanschen aufgesetzt waren.

10

In den Planflanschen wurden folgendermaßen vorbehandelte Graphitdichtungen eingesetzt:

15 In einem Exsikkator wurde eine 10 gew.-%ige Lösung von Phenothiazin in Aceton vorgelegt. Die Graphitdichtungen wurde in die Lösung gelegt, der Exsikkator wurde verschlossen, 1 Minute auf 50 mbar evakuiert und anschließend belüftet. Die Graphitdichtungen wurden an der Luft getrocknet.

20 Zusätzlich wurden die Glasflansche nach dem Einbau der Graphitdichtungen von außen mit Silikon abgedichtet. Die Graphitdichtungen befanden sich 5 cm oberhalb der flüssigen Phase des Reaktionsgemisches.

25 Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm und 20 Glockenböden. Der Druck am Kopf der Destillationskolonne betrug 400 mbar. Stündlich wurden 132 g wässriges Destillat abgenommen und 360 g organisches Destillat als Rücklauf zurückgeführt. Das organische Destillat enthielt:

	66 Gew.-%	n-Butanol
	17 Gew.-%	n-Butylacrylat
30	16 Gew.-%	Wasser

Stabilisiert wurde die Destillationskolonne mit 20 g/h einer 1 gew.-%igen Lösung von Phenothiazin in n-Butanol.

35 Die Destillationskolonne war auf den ersten Reaktor aufgesetzt und mit dem zweiten Reaktor über ein Brüdenrohr verbunden. Der erste Reaktor war über einen Überlauf mit dem zweiten Reaktor verbunden. Dem zweiten Reaktor wurden stündlich 890 g Rohester entnommen.

40

Die Zusammensetzung des Reaktionsaustrages des zweiten Reaktors war:

	20 Gew.-%	n-Butanol
	63 Gew.-%	n-Butylacrylat
5	6,6 Gew.-%	n-Butoxipropionsäure-n-butylester
	0,4 Gew.-%	Wasser
	6,2 Gew.-%	Acrylsäure
	1,0 Gew.-%	p-Toluolsulfonsäure

- 10 Die Temperaturen in den Reaktoren betragen 100 °C (1. Reaktor) bzw. 105 °C (2. Reaktor).

Die Versuchsanlage konnte über 7 Wochen betrieben werden.

- 15 Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. Die Graphitdichtungen wurden nicht vorbehandelt.

- 20 Nach drei Tagen musste die Versuchsanlage abgestellt werden. An der Graphitdichtung im zweiten Reaktor wuchs Polymer. Ein Teil des Polymers fiel ab und verstopfte den Reaktorablauf.

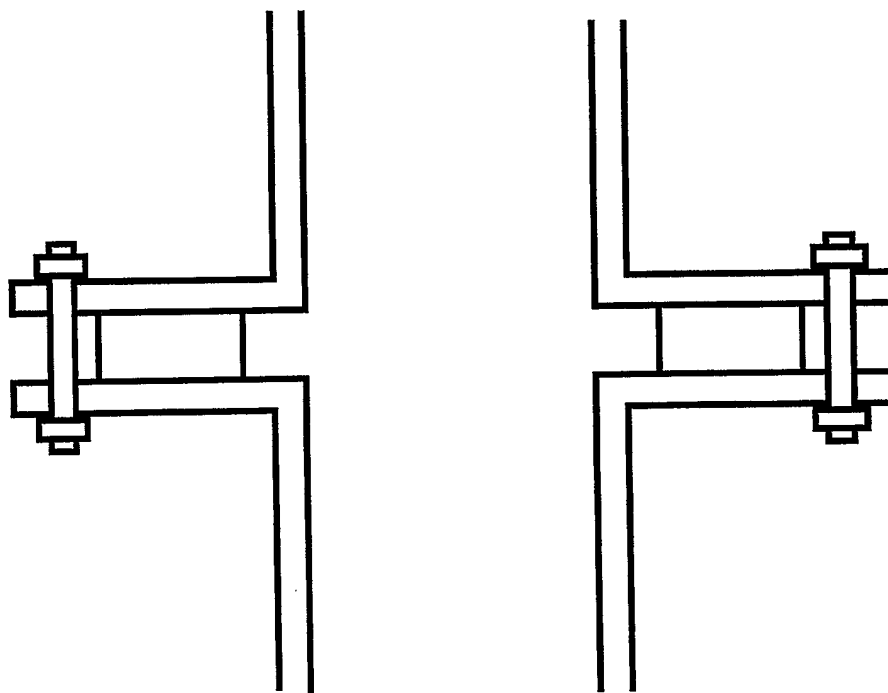
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung, Auf- und Weiterverarbeitung von polymerisationsfähigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Schnittstellen in den verwendeten Apparaturen vor dem Zusammenbau derselben mit wenigstens einem Polymerisationsinhibitor behandelt werden.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) die in den verwendeten Apparaturen eingesetzten Flanschverbindungen mit einer polymerisationsinhibierenden Paste behandelt werden und/oder
 - b) die in den eingesetzten Flanschverbindungen verwendeten Dichtungen einen Polymerisationsinhibitor enthalten.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisationsinhibierende Paste aus wenigstens einer unlöslichen, pastösen Verbindung und wenigstens einem Polymerisationsinhibitor besteht.
20
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die unlösliche, pastöse Verbindung Polytetrafluoroethylen ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisationsinhibierende Paste 0,001 bis 95 Gew.-% Polymerisationsinhibitor enthält.
25
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Dichtungen durch Einlegen in eine Polymerisationsinhibitor enthaltende Lösung imprägniert werden.
30
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Polymerisationsinhibitor enthaltende Lösung weniger als 50 Gew.-% Polymerisationsinhibitor enthält.
- 35 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Dichtung aus einem Polymerisationsinhibitor enthaltendem Kernmaterial und dem umhüllenden Dichtungsmaterial besteht.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Dichtung aus einem Polymerisationsinhibitor enthaltendem Material besteht.
- 5 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsinhibitoren ausgewählt sind aus den Gruppen der phenolischen Verbindungen, N-Oxylverbindungen, aromatische Amine, Phenylendiamine, Sulfonamide, Oxime, Hydroxylamine, phosphorhaltigen Verbindungen, schwefelhaltigen Verbindungen, Metallsalze und/oder Mischungen aus den genannten Gruppen.
- 10
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisationsinhibitoren Phenothiazin, Hydrochinonmonomethylether, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl und/oder N,N'-Di-*sec.*-butyl-*p*-phenylendiamin einsetzt.
- 15
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Flanschverbindungen an Stellen eingesetzt werden, an denen der Anteil an polymerisationsfähigen Verbindungen in der Dampfphase ≥ 50 Vol.-% beträgt.
- 20
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisationsfähigen Verbindungen mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen.
- 25
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisationsfähigen Verbindungen ausgewählt sind unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester und Methacrylsäureester.
- 30
15. Polymerisationsinhibierende Paste nach einem der vorhergehenden Ansprüche aus wenigstens einer unlöslichen, pastösen Verbindung und wenigstens einem Polymerisationsinhibitor.
- 35
16. Flanschverbindung, die mit der polymerisationsinhibierenden Paste gemäß Anspruch 15 behandelt wurde.
17. Dichtung, enthaltend wenigstens einen Polymerisationsinhibitor nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
- 40
18. Verwendung der Paste nach Anspruch 15 zur Inhibierung der Polymerisation von polymerisationsfähigen Verbindungen.

19. Verwendung der Dichtung nach Anspruch 17 zur Inhibierung der Polymerisation von polymerisationsfähigen Verbindungen.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F2/40 C09K15/08 C09K15/18 C09K15/28 C09K15/32 C09D201/00 B05D7/16		
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 C09K C09D B05D		
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, PAJ, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 13 828 A (BASF AG) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application	1, 10, 11
Y	page 2, line 5 - page 3, line 7 column 2, lines 23-27 page 5, lines 50-65 page 6, lines 4-16 claims 3-10	6-9, 11-13, 17, 19
X	DE 100 55 645 A (BASF AG) 20 December 2001 (2001-12-20) cited in the application page 2, lines 5-17; claims 1-10 page 1, line 57 - page 2, line 5	1, 10, 11
-/--		
<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 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	Date of mailing of the international search report	
2 September 2004	09/09/2004	
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer	
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	Wengeler, H	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004960

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 4 269 954 A (MORNINGSTAR MARION G ET AL) 26 May 1981 (1981-05-26)	1,10,13
Y		6-9, 11-13, 17,19
A	column 6, line 55 - column 7, line 45 column 2, lines 23-27 -----	2-5, 14-16,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004960

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10013828	A	05-10-2000	DE 10013828 A1	05-10-2000
			US 6461440 B1	08-10-2002
DE 10055645	A	20-12-2001	DE 10055645 A1	20-12-2001
US 4269954	A	26-05-1981	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004960

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08F2/40 C09K15/08 C09K15/18 C09K15/28 C09K15/32
 C09D201/00 B05D7/16

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08F C09K C09D B05D

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, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 13 828 A (BASF AG) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt	1, 10, 11
Y	Seite 2, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 7 Spalte 2, Zeilen 23-27 Seite 5, Zeilen 50-65 Seite 6, Zeilen 4-16 Ansprüche 3-10	6-9, 11-13, 17, 19
X	DE 100 55 645 A (BASF AG) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 5-17; Ansprüche 1-10 Seite 1, Zeile 57 - Seite 2, Zeile 5 ----- -/--	1, 10, 11

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
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. September 2004	09/09/2004

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 Wengeler, H
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004960

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 269 954 A (MORNINGSTAR MARION G ET AL) 26. Mai 1981 (1981-05-26)	1,10,13
Y		6-9, 11-13, 17,19
A	Spalte 6, Zeile 55 - Spalte 7, Zeile 45 Spalte 2, Zeilen 23-27 -----	2-5, 14-16,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004960

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10013828	A	05-10-2000	DE 10013828 A1	05-10-2000
			US 6461440 B1	08-10-2002
DE 10055645	A	20-12-2001	DE 10055645 A1	20-12-2001
US 4269954	A	26-05-1981	KEINE	