

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 778
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100591.3

(51) Int. Cl.²: C. 07 C 87/50, C 07 C 85/24

(22) Anmeldetag: 04.08.78

(30) Priorität: 16.08.77 DE 2736862

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)(72) Erfinder: Neumann, Rainer, Dr.
Bodelschwinghstrasse 16
D-4150 Krefeld(DE)(72) Erfinder: Schwarz, Hans-Helmut, Dr.
Rathstrass 90
D-4150 Krefeld 1(DE)(72) Erfinder: Heuser, Jürgen, Dr.
Doerperhofstrasse 35
D-4150 Krefeld(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyaminen der Diphenylmethanreihe.

(57) Verfahren zur Herstellung von Polyaminen der Diphenylmethanreihe mit einem hohen Gehalt an 4,4'-Isomeren durch Umsetzung von primären oder sekundären aromatischen Aminen mit Formaldehyd, wobei als Katalysatoren bestimmte wassergesättigte, Sulfonsäuregruppen aufweisende, gelförmige Ionenaustauscher auf Basis von Styroldi-vinylbenzol - copolymerisaten eingesetzt werden, und wobei man die Umsetzung bei erhöhter Temperatur unter solchen Druck- und Temperaturbedingungen durchführt, dass ein Abdestillieren des Kondensationswassers und des in das System eingebrachten Wassers weitgehend unterbleibt.

EP 0 000 778 A1

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Wr/by

Verfahren zur Herstellung von Polyaminen der Diphenyl-
methanreihe

Polyamine der Diphenylmethanreihe entstehen als Kondensationsprodukte aus Anilin und Formaldehyd an sauren Katalysatoren. Zunächst reagieren Anilin und Formaldehyd auch ohne Katalysatoren zu N-Alkylverbindungen, die
5 als Vorkondensat bezeichnet werden. Dieses Vorkondensat lagert in Gegenwart von sauren Katalysatoren in Polyamine der Diphenylmethanreihe um. Dabei entsteht eine Mischung aus 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-Diaminodiphenylmethanen und höheren Kondensationsprodukten (Dreikern- bis
10 Sechskernverbindungen). Durch Umsetzen dieser Verbindungen mit Phosgen erhält man die entsprechenden Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe, die wertvolle Ausgangsmaterialien bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen insbesondere Polyurethanschäumstoffen darstellen. Für viele
15 Anwendungsgebiete dieser Polyisocyanatgemische ist es von großem Interesse, daß der in ihnen vorliegende Anteil an ortho-ständigen Isocyanatgruppen, insbesondere der Anteil an 2,2'- und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, möglichst niedrig ist. Dementsprechend strebt

- 2 -

man bereits bei der Anilin/Formaldehyd-Kondensation Poly-
amingemische der Diphenylmethanreihe an, die diesen Vor-
aussetzungen bezüglich der Isomerenverteilung entsprechen.
Bei Verwendung von Salzsäure als Katalysator ist es zwar
5 möglich, den Gehalt an o-Isomeren im Kondensationsgemisch
niedrig zu halten, jedoch ist die Verwendung von Salzsäure
(bzw. von Anilinhydrochlorid) mit den Nachteilen der
Korrosivität, sowie der Notwendigkeit einer Neutralisation
bzw. aufwendigen Abtrennung des Katalysators vom Reaktions-
10 produkt verbunden. Diese Nachteile können zwar im Prinzip
durch den Einsatz heterogener saurer Katalysatoren, wie
z.B. Ionenaustauscher vermieden werden, doch ist es bei
Verwendung dieser Katalysatoren bisher nicht möglich ge-
wesen, Polyamine der Diphenylmethanreihe herzustellen,
15 die beispielsweise ein Gehalt von weniger als 12 % an
2,4'-Diaminodiphenylmethan und einen Gehalt von weniger
als 2 % an 2,2'-Diaminodiphenylmethan aufweisen. So wird
beispielsweise gemäß DDR-Wirtschaftspatent 109 615 an
organischen sauren Ionenaustauschern ein Polyamingemisch
20 der Diphenylmethanreihe erhalten, welches 24-26 Gew.-%
2,4'- und ca. 2,8 Gew.-% 2,2'-Diaminodiphenylmethan
enthält.

Auch nach der DT-OS 2 037 550 ist die Herstellung von o-Iso-
meren-armen Verfahrensprodukten, wie den Ausführungsbei-
25 spielen dieser OS zu entnehmen, nicht möglich.

Folgt man dem Hinweis der genannten OS, die Isomerenver-
teilung über den Wassergehalt des Kondensationsgemisches
zu steuern, so legen es die Versuche zum Erreichen eines
niedrigen 2,4'-Diaminodiphenylmethananteils nahe, weitest-
30 gehend wasserfrei zu arbeiten. Insbesondere Versuche

- 3 -

(Beispiele 1 und 2), die durch Entfernung des Kondensationswassers einen niedrigeren Gesamtwassergehalt als die anderen Versuche haben, führen zu relativ niedrigen Anteilen an 2,4'-Isomeren (17,9-25 Gew.-%, vergleichbar mit dem
5 DDR-Wirtschaftspatent 109 615). Durch Vergleich mit den restlichen Beispielen (3-5) der OS, bei denen das Kondensationswasser nicht entfernt wurde und 2,4'-Isomerenanteile des Diaminodiphenylmethans von bis zu 85 Gew.-% erzielt wurden, wird erkennbar, daß zur Herstellung eines Produktes
10 mit hohem 4,4'- und niedrigem 2,2'- und 2,4'-Diaminodiphenylmethananteil möglichst wasserfrei gearbeitet werden muß.

Gemäß den Ausführungsbeispielen der DT-AS 1 179 945 werden zwar hohe Ausbeuten an 4,4'-Isomeren erhalten jedoch wird
15 in diesen Beispielen keine Angabe über den Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Isomeren gemacht, so daß vermutet werden muß, daß die angegebenen Ausbeuten an 4,4'-Isomeren tatsächlich die Gesamtausbeuten an 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Isomeren darstellen. Diese Vermutung wird im übrigen auch durch das
20 nachstehende Vergleichsbeispiel 5 gestützt, mit welchem nachgewiesen wird, daß bei destillativer Entfernung des Wassers während der Kondensationreaktion ein Polyamینگemisch mit einem hohen Anteil an 2,2'- und 2,4'-Isomeren erhalten wird.

25 Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß bei Verwendung ganz bestimmter, nachstehend näher beschriebener, saurer Ionenaustauscher dann Polyamینگemische der Diphenylmethanreihe mit einem niedrigen Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Isomeren erhalten werden können, wenn in Überwindung des
30 durch die Lehre der DT-OS 2 037 550 begründeten Vorurteils die speziellen Katalysatoren in Wasser gesättigtem Zustand zur Anwendung gelangen.

- 4 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyaminen der Diphenylmethanreihe mit einem hohen Gehalt an 4,4'-Isomeren und einem niedrigen Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Isomeren durch Umsetzung von primären oder sekundären aromatischen Aminen mit Formaldehyd in Gegenwart von in heterogener Phase vorliegenden, festen, sauren Katalysatoren, gegebenenfalls über die Zwischenstufe von in Abwesenheit von sauren Katalysatoren hergestellten N-substituierten Vorkondensaten, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) als Katalysator wassergesättigte, Sulfonsäuregruppen- aufweisende, gelförmige Ionenaustauscher auf Basis von Styrol-divinylbenzol-copolymerisaten, welche mit maximal 2 Gew.-%, bezogen auf Copolymerisat an Divinylbenzol, vernetzt sind, oder wassergesättigte, Sulfonsäuregruppen aufweisende, makroporöse Ionenaustauscher auf Basis von Styrol-divinylbenzol-copolymerisaten, die mit mindestens 18 Gew.-%, bezogen auf Copolymerisat, an Divinylbenzol vernetzt sind, verwendet und
 - b) man die katalytische Umsetzung bei erhöhter Temperatur unter solchen Druck- und Temperaturbedingungen durchführt, daß ein Abdestillieren des Kondensationswassers und des in das System eingebrachten Wassers weitgehend unterbleibt.
- Unter "Polyaminen der Diphenylmethanreihe" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl Polyamingemische zu verstehen, wie sie bei der Kondensation von Anilin selbst mit Formaldehyd in Gegenwart von Säurekatalysatoren entstehen, als auch solche Polyamingemische wie sie durch Säurekatalysierte Kondensation von am Stickstoff oder am Kern

substituierten Anilinen mit Formaldehyd erhalten werden. Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polyamine der Diphenylmethanreihe sind jedoch die klassischen Anilin/Formaldehyd-Kondensate.

- 5 Diesen Ausführungen entsprechend können beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterialien beliebige, als substituierte Aniline aufzufassende primäre oder sekundäre Arylamine eingesetzt werden. Voraussetzung für die Eignung der Amine als Ausgangsmaterial beim erfindungsgemäßen
10 Verfahren ist lediglich, daß die gegebenenfalls vorliegenden Substituenten unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens inert sind, und daß in den Aminen eine zu einer aromatisch gebundenen Aminogruppe unsubstituierte para-Stellung vorliegt. Als Ausgangsmaterialien
15 geeignete Arylamine sind demzufolge N-Methylanilin, N-Xthylanilin, o-Toluidin, o-Chloranilin, m-Chloranilin, o-Anisidin, 2,3-Xylidin, 3,5-Xylidin, o-Cyclohexylanilin, o-Benzylanilin, α -Naphthylanilin, Methylmercaptoanilin oder das im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders
20 bevorzugte Anilin.

- Der beim erfindungsgemäßen Verfahren als Reaktionspartner für das Arylamin einzusetzende Formaldehyd wird vorzugsweise als wäßrige Formalinlösung eingesetzt, obwohl
25 prinzipiell auch gasförmiger Formaldehyd oder unter den Reaktionsbedingungen Formaldehyd abspaltende Stoffe wie z.B. Paraformaldehyd oder Trioxymethylen geeignet sind.

- Bei den erfindungswesentlichen Katalysatoren handelt es sich um saure, Sulfonsäuregruppen aufweisende Ionenaustauscher auf Basis von Styrol-divinylbenzol-copolymerisaten,
30 wie sie durch Mischpolymerisation von Styrol mit Divinyl-

- 6 -

benzol und anschließender Sulfonierung mit Schwefelsäure bzw. Oleum gemäß bzw. in Analogie zu den in US-PS 2 366 007; J. Appl. Chem. 1, 124 (1951); DT-PS 908 247; BE-PS 500 370; DT-AS 1 168 081, erhalten werden, welche im allgemeinen pro
5 aromatischem Ring 0,8-1,2 vorzugsweise eine Sulfonsäuregruppe aufweisen und welche entweder

- a) gelförmige Ionenaustauscher, die mit maximal 2 Gew.-% an Divinylbenzol, bezogen auf Styrol-divinylbenzol-copolymerisat, vernetzt sind, oder welche
- 10 b) makroporöse Ionenaustauscher, die mit mindestens 18 Gew.-% an Divinylbenzol, bezogen auf Styrol-divinylbenzol-copolymerisat, vernetzt sind,

darstellen. Außer den genannten Kriterien ist für die Eignung der Katalysatoren wesentlich, daß sie in wassergesättigtem
15 Zustand zur Anwendung gelangen. Die Menge der beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Katalysatoren wird im allgemeinen so gewählt, daß bei diskontinuierlicher Arbeitsweise im Reaktionsgemisch pro 100 Gew.-Teilen an Ausgangs-arylamin
1 bis 50 vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile des Katalysators
20 (bezogen auf Trockensubstanz) vorliegen. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise beispielsweise unter Verwendung eines Kontaktbetts werden die Katalysatoren im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, daß pro 1 Kilogramm/Stunde an zum Einsatz gelangenden Arylamins 3 bis 30 vorzugsweise 10 bis 20 kg
25 des Kontakts zur Verfügung stehen. Die Verweilzeit des zum Einsatz gelangenden Arylamins am Katalysator beträgt zwischen 3 und 30 Stunden. In jedem Fall empfiehlt sich jedoch, die optimale Menge des jeweils zum Einsatz gelangenden Katalysators durch einen entsprechenden Vorversuch zu ermitteln.

- 7 -

Die Katalysatoren können in verschiedener äußerer Beschaffenheit zur Anwendung gelangen, z.B. in stückiger Form, in Form von handelsüblichem Perlgranulat oder auch in fein gemahlenem Zustand. Eine Aktivierung des Katalysators kann
5 gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch Säurebehandlung erreicht werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Molverhältnis Arylamin:Formaldehyd im allgemeinen im Bereich von 3 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 10 : 1, gehalten. Im allge-
10 meinen wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die wäßrige Formaldehydlösung bzw. der Formaldehyd abgebende Stoff zum aromatischen Amin gegeben wird, wobei auf gute Durchmischung und Abfuhr der Reaktionswärme geachtet werden sollte. Das aromatische Amin wird zweck-
15 mäßigerweise gleich in den für die weitere Reaktionsführung gewünschten Überschuß angewendet und dient gleichzeitig als Lösungsmittel für das entstehende N-substituierte Vorkondensat, wobei u.U. durch zusätzliche Zugabe von Wasser das Reaktionsgemisch auf jeden Fall wassergesättigt vor-
20 liegen muß.

Das wassergesättigte Reaktionsgemisch wird nun unter Verwendung der o.g. Katalysatoren bei erhöhter Temperatur weiter umgesetzt, wobei sich aus dem Vorkondensat und einem Teil des im Überschuß vorliegenden Amins das
25 erfindungsgemäße Verfahrensprodukt bildet. Selbstverständlich ist es auch möglich, den Katalysator mit den Ausgangsmaterialien schon von Anfang an zusammenzubringen, so daß bereits die Bildung der N-substituierten Vorkondensate in Gegenwart der Katalysatoren abläuft.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere während der erfindungsgemäße katalysierten Umlagerung der N-substi-

- tuierten Zwischenprodukte in die erfindungsgemäßen Verfahrensprödukte bei erhöhten Temperaturen im allgemeinen im Temperaturbereich von 50 bis 150 °C durchgeführt. Es ist jedoch darauf zu achten, daß Druck- und Temperaturverhältnisse so gewählt werden, daß ein nennenswertes Abdestillieren des in das Reaktionsgemisch eingebrachten Wassers und des Kondensationswassers unterbleibt, so daß stets sichergestellt bleibt, daß der Katalysator im wassergesättigten Zustand vorliegt. So ist es wesentlich, daß beim Arbeiten bei über 100 °C liegenden Temperaturen ein ein Abdestillieren des Wassers verhindernder Druck aufrecht erhalten wird. Es kann oft von Vorteil sein, das erfindungsgemäße Verfahren unter zweistufiger Temperaturführung durchzuführen, wobei die Bildung der N-substituierten Vorkondensate im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C und die katalytische Umlagerung dieser Vorkondensate in die erfindungsgemäßen Verfahrensprödukte im Temperaturbereich von 50 bis 120 °C erfolgt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich in einem Kontaktbett, einem Rührkessel oder einer Rührkesselkaskade oder diskontinuierlich im Rührkessel ausgeführt werden. Da im Kontaktbett die Abtrennung und Rückführung des Katalysators nicht erforderlich ist, empfiehlt sich diese Art der Durchführung.
- Zur besseren Reaktionsführung, insbesondere zur Abführung der Reaktionswärme, kann es auch günstig sein, die Reaktion in mehreren hintereinandergeschalteten Stufen ablaufen zu lassen, wobei nach den einzelnen Stufen die jeweils gebildete Reaktionswärme abgeführt werden kann.

- 9 -

5 Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt vorzugsweise destillativ, obwohl prinzipiell jedes andere geeignete Trennverfahren Anwendung finden kann. Das niedriger siedende überschüssige Amin wird über Kopf abdestilliert und in den Prozeß zurückgeführt, während das als Destillationsrückstand vorliegende Polyamingemisch unmittelbar, z.B. durch Phosgenierung, in bekannter Weise zu einem Polyisocyanatgemisch weiter verarbeitet werden kann.

- 10 -

Beispiel 1

465 Gew.-Tle. Anilin und 43 Gew.-Tle. einer 35 %igen wäßrigen Formaldehydlösung wurden mit 20 Gew.-% (bezogen auf trockenen Zustand) wasserfeuchtem, gelförmigen mit 2 Gew.-% an Divinylbenzol bezogen auf Divinylbenzol-styrol-copolymerisat ver-
5 netztem Ionenaustauscher bestehend aus einem sulfoniertem Styrol-divinylbenzol-copolymerisat, welches pro aromatischen Ring eine Sulfonsäuregruppe enthält in einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben
10 bei 95°C zur Reaktion gebracht. Nach 20 h wurde die Reaktionslösung abgetrennt und der Ionenaustauscher mit neuer Ausgangslösung erneut zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung war dabei jeweils wassergesättigt, was sich durch Trübung der Reaktionslösung bzw. Ausbilden einer separaten
15 Wasserphase erkennen ließ. Nach der 40. Wiederholung des Versuches wurde die Reaktionslösung nach dest. Abtrennung des Anilins hochdruckflüssigkeitschromatographisch untersucht.

Das Polyaminingemisch enthielt 0,6 Gew.-% 2,2'-, 10,8 Gew.-%
20 2,4'- und 75,3 Gew.-% an 4,4'-Diaminodiphenylmethan, der Rest bestand aus 3- bzw. 4-Kernverbindungen.

Die Versuche wurden bis zu einer Gesamtdauer von 3000 h durchgeführt, ohne das sich Umsatz oder Selektivität änderten.

25 Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem einzigen Unterschied,

daß eine entsprechende Menge eines wasserfeuchten, makroporösen Ionenaustauschers, der mit 18 Gew.-% Divinylbenzol bezogen auf Divinylbenzol-styrol-copolymerisat vernetzt ist, eingesetzt wurde.

- 5 Das erhaltene Polyaminingemisch setzte sich aus 0,6 Gew.-% 2,2'-, 8,0 Gew.-% 2,4'- und 73,2 Gew.-% an 4,4'-Diaminodiphenylmethan und höherkernigen Verbindungen zusammen. Auch hier wurden die Versuche wie in Beispiel 1 3000 h durchgeführt, ohne daß sich Umsatz oder Selektivität
10 änderten.

Beispiel 3 (Vergleich)

- Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem einzigen Unterschied, daß ein gelförmiger, wasserfeuchter mit 4 Gew.-% Divinylbenzol bezogen auf Divinylbenzol-styrol-copolymerisat vernetzter Ionenaustauscher eingesetzt wurde.
15

Das erhaltene Polyaminingemisch setzte sich aus 1,1 Gew.-% 2,2'-, 14,6 Gew.-% 2,4'- und 57,2 Gew.-% an 4,4'-Diaminodiphenylmethan zusammen. Nahezu 20 Gew.-% bestanden aus 3- und höherkernigen Verbindungen.

- 20 Beispiel 4 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem einzigen Unterschied, daß ein gelförmiger, wasserfeuchter, mit 8 Gew.-% Divinylbenzol bezogen auf Divinylbenzol-styrol-copolymerisat ver-

- 12 -

netzter Ionenaustauscher eingesetzt wurde.

Bei diesem Ionenaustauscher wurde der Umsatz von Versuch zu Versuch geringer und nach 20 Versuchen (400 h Gesamtreaktionszeit) wurde nur noch ein unter 50 % liegender
5 Umsatz erzielt. Nach weiteren Versuchen ging der Umsatz bis auf Null zurück, der Ionenaustauscher war auch nach den üblichen Methoden nicht mehr zu regenerieren.

Beispiel 5 (Vergleich)

465 Gew.-Tle. Anilin und 43 Gew.-Tle. einer 35 %igen wäßrigen
10 Formaldehydlösung wurden zunächst ohne Katalysator in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur zur Reaktion gebracht. Das Wasser der wäßrigen Formaldehydlösung und das gebildete Kondensationswasser wurden destillativ bis auf einen unter 0,07 Gew.-% liegenden Wert entfernt. Sodann wurden 20 Gew.-%
15 des in Beispiel 1 erwähnten trockenen Ionenaustauschers hinzugegeben und die Lösung 20 h bei 100°C zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung des Versuches wurde die Reaktionslösung abgetrennt und mit neuer trockner Ausgangslösung umgesetzt. Nach jeweils einigen Versuchen wurden auch ge-
20 ringe Mengen des möglicherweise mit eingeschleusten Wassers abdestilliert, um somit immer einen wasserfreien Reaktionsablauf zu haben.

Das gebildete Polyamingemisch enthielt 3,4 Gew.-% 2,2'-, 16,5 Gew.-% 2,4'- und 54 Gew.-% 4,4'-Diaminodiphenylmethan.
25 Der Rest bestand aus höherkernigen Verbindungen.

- 13 -

Die Versuche wurden bis zu einer Gesamtdauer von 3000 h durchgeführt, ohne daß durch Änderung von Reaktionsparametern, wie z.B. Anilin/Formaldehyd-Molverhältnis, Temperatur oder Verweilzeit ein den Beispielen 1 und 2 entsprechendes

5 Produkt erhalten wurde.

Patentanspruch

- Verfahren zur Herstellung von Polyaminen der Diphenylmethan-
reihe mit einem hohen Gehalt an 4,4'-Isomeren und einem
niedrigen Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Isomeren durch Umsetzung
5 von primären oder sekundären aromatischen Aminen mit
Formaldehyd in Gegenwart von in heterogener Phase vor-
liegenden, festen, sauren Katalysatoren, gegebenenfalls
über die Zwischenstufe von in Abwesenheit von sauren
Katalysatoren hergestellten N-substituierten Vorkondensaten,
10 dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) als Katalysator wassergesättigte, Sulfonsäuregruppen
aufweisende, gelförmige Ionenaustauscher auf Basis
von Styrol-divinylbenzol-copolymerisaten, welche mit
maximal 2 Gew.-% bezogen auf Copolymerisat an Divinyl-
15 benzol vernetzt sind, oder wassergesättigte, Sulfonsäure-
gruppen aufweisende, makroporöse Ionenaustauscher
auf Basis von Styrol-divinylbenzol-copolymerisaten,
die mit mindestens 18 Gew.-% bezogen auf Copolymerisat
an Divinylbenzol vernetzt sind, verwendet und
- 20 b) man die katalytische Umsetzung bei erhöhter Temperatur
unter solchen Druck- und Temperaturbedingungen durch-
führt, daß ein Abdestillieren des Kondensationswassers
und des in das System eingebrachten Wassers weitgehend
unterbleibt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - C - 1 210 872</u> (BASF) * Anspruch; Spalte 3, Absatz 4 *	1	C 07 C 87 - 50 C 07 C 85 - 145
	--		
X, D	<u>DE - B - 1 179 945</u> (BASF) * Spalte 3, Absatz 4, Beispiel 3 *	1	
	--		
-	<u>US - A - 3 367 969</u> (PERKINS) * Spalte 2, Absatz 6 *	1	
	--		
A, P	<u>FR - A - 2 370 032</u> (ELPROCHINE)		
	--		
A	<u>US - A - 3 971 829</u> (MARQUIS)		
	--		
D	<u>DE - A - 2 037 550</u> (KAISER ALUMINIUM)		
	--		
D	<u>DD - A - 109 615</u> (GRIEGER)		
	--		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 87-48 C 07 C 87-50 C 07 C 87-56 C 07 C 85-24 C 07 C 85-145
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 16-11-1976	Prüfer KAPTEIN