PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/30410**
C08B 1/00, C08J 3/09, D01F 2/00	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1996 (03.10.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01186

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 1996 (20.03.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 12 052.3 31. März 1995 (31.03.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: CONNOR, Hans-Georg [DE/DE]; Forstweg 7, D-63906 Erlenbach (DE). WACHSMANN, Ulrich, Wigand [DE/DE]; Kleinwallstädter Strasse 19, D-63820 Elsenfeld (DE). KRÜGER, Richard, Andreas, Georg [DE/DE]; Mittelsudberger Strasse 10, D-42349 Wuppertal (DE).

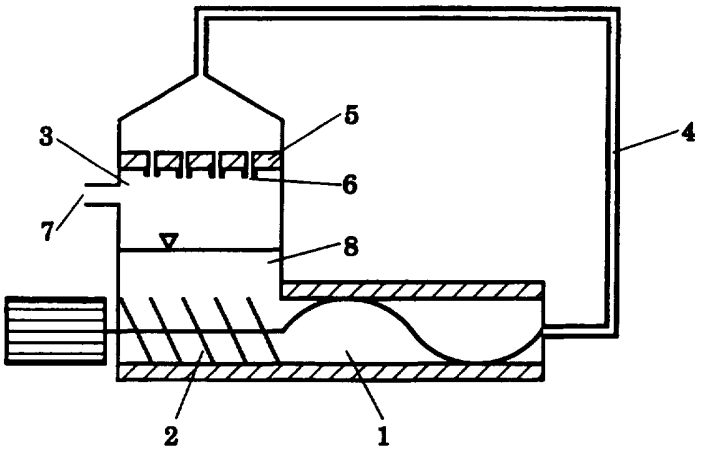
(74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SOLUTIONS OF CELLULOSE IN WATER-CONTAINING TERTIARY-AMIN-N-OXIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSELÖSUNGEN IN WASSERHALTIGEN TERTIÄREN AMIN-N-OXIDEN



(57) Abstract

Described is a method of producing solutions of cellulose in water-containing tertiary-amine-N-oxides by preparing a mixture containing cellulose, water and tertiary-amine-N-oxides and subsequently reducing the water content of the mixture. In a first step, the mixture is heated under a pressure which is above the partial pressure of the water in the mixture and in a second step the pressure on the mixture is released, thus allowing water to evaporateoff.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Cellulose in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden durch Bereiten einer Cellulose, Wasser und tertiäre Amin-N-oxide enthaltenden Mischung und anschliessende Verringerung des Wassergehalts dieser Mischung, wobei in einem ersten Schritt der Mischung unter einem Druck, der über dem Partialdruck des in der Mischung enthaltenen Wassers liegt, Wärme zugeführt wird, und in einem zweiten Schritt die Mischung unter einem verminderten Druck entspannt und dabei Wasser verdampft wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Cellulose in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden durch Bereiten einer Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser enthaltenden Mischung und anschließende Verringerung des Wassergehaltes dieser Mischung.

Eine bekannte Technik der Herstellung von Celluloselösungen, die z.B. in der US-A-4 246 221 oder in der WO 83/04415 beschrieben ist, sieht vor, daß die Cellulose zunächst in einer Mischung aus tertiärem Amin-N-oxid (Löser) und Wasser (Nichtlöser) zu einer Suspension gemischt wird. Hierbei liegt das Wasser im Überschuß, d.h. in einem höheren Anteil vor, als die spätere Celluloselösung aufweisen soll. Durch die Zugabe von Wasser wird ein Aufquellen der Cellulose verbessert. Dies erleichtert die Adsorption von tertiärem Amin-N-oxid auf der Cellulose und unterstützt somit den nachfolgenden Lösevorgang der Cellulose.

Der Lösevorgang wird durch die Entfernung überschüssiger Anteile des Nichtlösers Wasser aus der Suspension unter Wärmezufuhr und Anlegen eines Unterdrucks eingeleitet. Hierbei ist es wichtig, die thermische Belastung der Cellulose möglichst gering, d.h. die Verweilzeit der Cellulosesuspension bzw. -lösung unter hohen Temperaturen möglichst kurz zu halten, um einen unerwünschten Abbau der Cellulose und des tertiären Amin-N-oxids zumindest weitgehend zu vermeiden.

Nach dieser Technik lassen sich relativ hochkonzentrierte Celluloselösungen herstellen, die in hervorragender Weise zu Folien, Membranen, Fäden, Hohlfäden, auch solchen mit semipermeablen Eigenschaften, oder allgemein zu Formteilen auf Cellulosebasis ausgeformt werden können.

Aus der WO 83/04415 ist u.a. die diskontinuierliche Herstellung von Celluloselösungen nach der oben beschriebenen Technik bekannt. Gemäß dieser Schrift werden die Cellulose, tertiäres Amin-N-oxid, Wasser sowie gegebenenfalls Stabilisatoren in einem absatzweise arbeitenden Mischer zu einer Suspension vermischt, wobei der Wassergehalt der Suspension 33,3 % beträgt. Die Suspension wird unter Einwirkung des im Mischer befindlichen Mischaggregats unter einem Vakuum zwischen 90 mbar und 180 mbar auf Temperaturen zwischen 80°C und 100°C erwärmt, und dabei wird überschüssiges Wasser entfernt. Hierbei geht die Cellulose in Lösung; der Wassergehalt der fertigen Celluloselösung beträgt 9 %. Die Verweilzeit der Cellulosesuspension bzw. -lösung im Mischer unter den angegebenen Temperaturen beträgt 2 bis 4 Stunden.

Die in der WO 83/04415 beschriebene diskontinuierliche Verfahrensweise birgt eine Reihe von Nachteilen in sich. So weisen die dort verwendeten Mischer ein - mit zunehmender

Grösse der Mischer ausgeprägter werdendes - ungünstiges Verhältnis von Flüssigkeitsoberfläche, d.h. der Fläche, die zur Abdampfung des überschüssigen Wassers zur Verfügung steht, zu Flüssigkeitsvolumen auf. Dies führt zu langen Verweilzeiten der Cellulosesuspension bzw. -lösung im Mischer unter gleichzeitiger Temperatur- und Scherbeanspruchung. Hierdurch besteht verstärkt die Gefahr des unerwünschten Abbaus der Cellulose und des tertiären Amin-N-oxids, was sich wiederum nachteilig auf verschiedene Eigenschaften der Endprodukte auswirken kann, z.B. auf die mechanischen Eigenschaften von aus solchen Lösungen hergestellten Fäden.

Darüberhinaus ist mit zunehmendem Volumen solcher Mischer ein größer werdender Gradient zwischen der Temperatur der im Mischer befindlichen Mischung und dem im Heizmantel des Mischers strömenden Heizmedium notwendig, um den erforderlichen Wärmeeintrag zum Verdampfen des überschüssigen Wassers zu gewährleisten. Hieraus resultiert, daß der jeweils an der beheizten Außenwand des Mischers sich befindende Anteil der Cellulosesuspension bzw. -lösung eine zunehmende Temperaturbelastung erfährt, was wiederum eine erhöhte Schädigung der Cellulose zur Folge hat.

Die EP-A-356 419 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Lösungen von Cellulose in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxidlösungen. Gemäß dieser Schrift wird eine Suspension aus Cellulose, tertiärem Amin-N-oxid und Wasser kontinuierlich über eine Heizfläche schicht- bzw. filmartig ausgebreitet und transportiert, wobei unter Wärmezufuhr und vermindertem Druck überschüssiges Wasser aus der Suspension abgedampft und die Suspension in eine Lösung überführt wird.

Die so beschriebene Herstellung der Celluloselösungen erfolgt in aufwendigen Apparaturen, die aus evakuierbaren und beheizbaren zylindrischen Rührgefässen mit einem zentrisch angeordneten Rotor, der mit einstellbaren Rührschaufeln versehen ist, bestehen. Die Komplexität derartiger Apparaturen, deren Aufbau dem eines Dünnschichtverdampfers entspricht, hat neben hohen Gestehungskosten auch eine hohe Störanfälligkeit zur Folge. Auch eine flexible Anpassung der Apparateparameter an veränderte Prozeßerfordernisse ist nur in eingeschränktem Maße möglich. Darüberhinaus ist ein erhöhter Energieaufwand für den Betrieb insbesondere der relativ schnellaufenden Rotoren erforderlich, um die notwendige Scherung der möglichst dünnen Schichten bzw. Filme zu erreichen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur schonenden und kostengünstigen Herstellung von Celluloselösungen in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden durch Bereiten einer Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser enthaltenden Mischung und anschließende Verringerung des Wassergehaltes dieser Mischung zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile des Stands der Technik nicht mehr aufweist.

Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß es zumindest folgende Schritte umfaßt:

a) einen ersten Schritt, in dem der Mischung unter einem Druck, der über dem Partialdruck des in der Mischung enthaltenen Wassers liegt, Wärme zugeführt wird, und
b) einen zweiten Schritt, in dem die Mischung unter vermindertem Druck entspannt und dabei Wasser verdampft wird.

"Zumindest" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß im Gesamtablauf des Verfahrens von der Bereitung der Mischung bis zum Erhalt der fertigen Lösung die Schritte a) und b) mindestens einmal vorkommen können. Es können auch andere Verfahrensschritte durchgeführt werden, und die Schritte a) und b) können auch mehrfach einzeln oder in Kombination vorkommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht nicht nur - wie bei dem gattungsgemäßen Verfahren - die Verdampfung der erforderlichen Wassermenge und die Phasenumwandlung der Cellulose von der festen in die flüssige Phase zur Herstellung der Lösung, sondern es bietet darüberhinaus die Möglichkeit, den Vorgang der Wärmezufuhr zu der die Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser enthaltenden Mischung vom Vorgang der Verdampfung des Wassers zu entkoppeln und die beiden Vorgänge einzeln zu optimieren.

In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens wird die Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser enthaltende Mischung im Schritt a) zunächst auf die gewünschte Temperatur erwärmt und - mittels eines Förder- und Druckerhöhungsorgans - auf einen Druck gebracht, der oberhalb des Partialdrucks des Wassers bei der gewünschten Temperatur sowie oberhalb des Entspannungsdrucks liegt, wobei das Förder- und Druckerhöhungsorgan gleichzeitig eine Strömung der Mischung durch die Zuführeinrichtungen zur Entspannungsstufe bewirkt.

Im Verfahrensschritt b) wird die erwärmte und unter Druck stehende Mischung in einer Entspannungseinheit auf einen Druck unterhalb des genannten Partialdruckes des in der erwärmten Mischung enthaltenen Wassers entspannt, so daß eine spontane Verdampfung von Wasser aus der Mischung einsetzt. Hierbei kühlt die Mischung gleichzeitig ab. Die Menge an

verdampfendem Wasser ist abhängig von der Differenz zwischen dem Partialdruck des Wassers in der erwärmten Mischung und dem in der Entspannungseinheit eingestellten Druck. Die Temperatur der Mischung nach der Entspannungsverdampfung ergibt sich aus der Eintrittstemperatur der Mischung in die Entspannungseinheit und der Menge an verdampftem Wasser und ist somit auch von dem in der Entspannungseinheit eingestellten Druck abhängig.

Die im Wassergehalt reduzierte Mischung wird über ein geeignetes Förderorgan aus der Entspannungseinheit abgezogen und der weiteren Verarbeitung zugeführt. Der erzeugte Wasserdampf kann über Kopf abgezogen und kondensiert werden.

Die Wärmezufuhr im ersten Schritt des erfindungsgemässen Verfahrens kann auf verschiedene Weise erfolgen. So kann der Mischung z.B. über Wärmetauscher oder bei der Durchströmung der Zuleitungen zur Entspannungseinheit, die als beheizte Rohrleitungen ausgeführt sein können, die erforderliche Wärme zugeführt werden. Die Rohrleitungen können zur Verbesserung des Wärmetransports mit Mischelementen, vorzugsweise statischen Mischelementen ausgestattet sein.

Darüberhinaus können auch die eigentlichen Förder- und Druckerhöhungsorgane, die die Mischung der Entspannungseinheit zuführen, zur Wärmeübertragung dienen. Hier hat sich die Verwendung beheizbarer Pumpen, insbesondere zwangsfördernder beheizbarer Pumpen wie z.B. Exzenterschneckenpumpen oder Zahnradpumpen als vorteilhaft erwiesen. Auch beheizbare Extruder mit einer oder mehreren Schnecken können verwendet werden.

Letztlich kann die Wärmezufuhr auch über die Zuführeinrichtungen, über die die Mischung in die Entspannungseinheit eingebracht wird, erfolgen. Solche Zuführeinrichtungen können z.B. als beheizbare Düsen oder beheizbare Düsenplatten ausgeführt sein.

Mittels dieser genannten Maßnahmen ist die gewünschte gleichmäßige Erwärmung der Mischung innerhalb einer kurzen Zeitspanne unter Vermeidung von Überhitzungen möglich.

Im Hinblick auf eine effiziente Entspannungsverdampfung wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens der Strom der der Entspannungseinheit zugeführten Mischung zur Erzeugung einer hohen spezifischen Oberfläche in eine Vielzahl kleinerer Teilströme unterteilt. Hierzu kann die Mischung z.B. durch mehrere Düsen oder durch Düsenplatten mit mehreren Düsenöffnungen in die Entspannungseinheit eingespritzt werden. Dabei sind die Düsen bzw. Düsenöffnungen vorzugsweise als Rundloch- oder Schlitzdüsen ausgeführt.

Weitere Anforderungen an die Ausführung der Düsen bzw. Düsenöffnungen sind vom Zustand abhängig, in dem sich die auszuspritzende Mischung befindet. Liegen Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser noch als Suspension vor, enthält die Mischung also noch Anteile ungelöster Cellulose, so ist bei der Auslegung der Querschnitte der Düsen bzw. Düsenöffnungen darauf zu achten, daß es nicht zu einer Verstopfung durch nicht gelöste Cellulose kommen kann. Gleichzeitig ist ein zu hoher Druckaufbau in der Düse zu vermeiden, da dieser zu einer Entmischung der Suspension im Düsenkanal führen kann. Je geringer der Anteil ungelöster Cellulose in der Mischung ist, desto geringer können die Austrittsquerschnitte der eingesetzten Düsen sein. Insgesamt hat es sich bestens bewährt,

wenn die geringste Querschnittsabmessung der Düsenöffnung zwischen 0,1 und 10 mm, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 mm liegt. Im Falle der vorteilhaften Verwendung von Rundlochdüsen ist diese geringste Querschnittsabmessung gleich dem Austrittsdurchmesser, bei der ebenfalls vorteilhaften Verwendung von Schlitzdüsen gleich der Schlitzbreite.

Die Länge des Düsenkanals der Düsen bzw. Düsenöffnungen richtet sich nach der Höhe des aufzubauenden Druckes vor der Entspannung, so daß auch ein vorzeitiges Verdampfen von Wasser aus der Mischung, d.h. ein Sieden der Mischung bereits im Düsenkanal vermieden wird. Wie erwähnt stellt andererseits die mögliche Entmischung einer noch ungelöste Cellulosebestandteile enthaltenden Mischung eine obere Grenze hinsichtlich des Druckaufbaus dar. Hierbei hat es sich zur Verringerung der Entmischungstendenz als vorteilhaft herausgestellt, wenn die Düsenkanäle konisch mit in Richtung auf den Düsenaustritt sich verjüngendem Querschnitt ausgeformt sind.

Die eigentliche Entspannungsverdampfung kann in jeder geeigneten Vorrichtung erfolgen. Bevorzugt besteht eine solche Vorrichtung aus einem Kolonnenschuß, der auch fördernde Einbauten zum Abtransport der im Wassergehalt reduzierten Mischung enthalten kann. In anderen bevorzugten Ausführungen kann die Entspannungsvorrichtung auch aus einem Kneter, wie z.B. einem evakuierbaren Trogkneter, oder auch einem Dünnschichtverdampfer bestehen, in die die Mischung direkt, z.B. über Düsen eingespritzt wird. Desweiteren ist in vorteilhafter Weise auch eine direkte Kopplung der Entspannungsvorrichtung mit einem Extruder, einem Dünnschichtverdampfer oder einer zwangsfördernden Pumpe mit Zuführorgan, wie z.B. einer Exzenterschneckenpumpe, möglich, wobei die Mischung

beispielsweise in einen Vorraum dieser Apparate eingespritzt wird. Unter Vorräumen sind alle diejenigen Räume der vorgenannten Apparate zu verstehen, die aufgrund der Wirkung der jeweiligen Apparate unter reduziertem Druck stehen.

Der Raum, in dem die Entspannungsverdampfung erfolgt, ist zweckmäßigerweise so zu gestalten, daß es nicht zu Ablagerungen von Mischungsbestandteilen an Anlagenteilen kommen kann. Bei derartigen Ablagerungen besteht die Gefahr der unkontrollierten Verdampfung und gegebenenfalls der Austrocknung, woraus eine Kristallisation des Amin-N-oxids resultieren kann. Dies kann leicht zu einem Zuwachsen des Entspannungsraumes führen. Zur Vermeidung solcher Ablagerungen kann der Entspannungsraum etwa durch Schaber, die möglichst selbstreinigend ausgebildet sind, ständig gereinigt werden. Weitere Beispiele sind selbstreinigende Kneterschaufeln oder Transportschnecken. Eine weitere Maßnahme zur Vermeidung einer unkontrollierten Verdampfung von Wasser aus der Mischung ist eine geringe Verweilzeit der Mischung im Entspannungsraum, d.h. die im Wassergehalt reduzierte Mischung sollte möglichst umgehend nach der Entspannungsverdampfung aus dem Entspannungsraum ausgetragen werden.

Die in den einzelnen Schritten des erfindungsgemäßen Verfahrens einzustellenden Temperaturen und Drücke resultieren zum einen aus der aus der Mischung zu entfernenden Wassermenge. Zum anderen ergeben sich Randbedingungen aus Gründen maximal zulässiger Eigenschaftsänderungen der zu behandelnden Mischung. So ist einerseits eine möglichst hohe Differenz zwischen dem Partialdruck des Wassers in der der Entspannungseinheit zugeführten Mischung und dem in der Entspannungseinheit eingestellten Druck zur Maximierung der verdampften Wassermenge wünschenswert. Dies läßt sich zum einen durch

eine hohe Eintrittstemperatur der Mischung in die Entspannungseinheit erreichen. Hier sind jedoch Grenzen durch den bei höheren Temperaturen verstärkt zu beobachtenden Abbau von Cellulose und tertiärem Amin-N-oxid gesetzt.

Zum anderen kann eine entsprechend hohe Druckdifferenz durch Reduzierung des Druckes in der Entspannungseinheit eingestellt werden. Die hierdurch erfolgende Maximierung der Menge an verdampftem Wasser kann jedoch zu einer zu starken Abkühlung der Mischung führen, so daß es zu einem Auskristallisieren des tertiären Amin-N-oxids kommen kann. Daher sollte das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt werden, daß die Temperaturen der Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser enthaltenden Mischungen zwischen 50°C und 140°C, bevorzugt zwischen 60°C und 120°C liegen: Bei Erwärmung der Mischung sollte eine Temperatur von 140°C, bevorzugt 120°C nicht überschritten werden. Bei Wärmeentzug, also z.B. infolge der Verdampfung von Wasser, sollte dagegen eine Temperatur von 50°C, bevorzugt 60°C nicht unterschritten werden. Gegebenenfalls kann die Entspannungsvorrichtung beheizt werden, um diese Temperaturen zu halten.

Es hat sich bewährt, im Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens soviel Wärme zuzuführen, daß die Mischung vor der Entspannung auf eine Temperatur zwischen 80° und 140°C, bevorzugt zwischen 100° und 120°C aufgeheizt wird, wobei es sich bewährt hat, einen Druck zwischen 1 bar und 15 bar, bevorzugt zwischen 2 bar und 6 bar einzustellen. Im Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens sollte der Druck bevorzugt zwischen 20 mbar und 1000 mbar, besonders bevorzugt zwischen 50 mbar und 500 mbar liegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl zur kontinuierlichen als auch zur diskontinuierlichen Herstellung von Celluloselösungen in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden geeignet. Bei der kontinuierlichen Herstellung wird die Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser enthaltene Mischung z.B. aus einem Vorlagebehälter als Feed-Strom kontinuierlich unter Erwärmung und unter Druck in die Entspannungseinheit eingespritzt und die im Wassergehalt reduzierte Mischung als Produktstrom kontinuierlich aus der Entspannungseinheit abgezogen, um der weiteren Verarbeitung zugeführt zu werden. In der Regel genügt unter Berücksichtigung der Randbedingungen hinsichtlich der anwendbaren Temperaturen und Druckdifferenzen der einmalige Durchgang durch eine Entspannungseinheit nicht, um die erforderliche Menge an Wasser zu entfernen und die Mischung aus dem Zustand einer Suspension in den einer Lösung zu überführen.

Dies kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch einfaches Hintereinanderschalten mehrerer dieser Entspannungseinheiten als Stufen erreicht werden. Zwischen zumindest einem Teil dieser Stufen kann dabei die Mischung durch Zwischenaufheizung auf die jeweils gewünschte Temperatur erwärmt und durch entsprechende Förder- und Druckerhöhungsorgane auf den jeweils erforderlichen Druck vor der Entspannung gebracht werden. Dabei kann die Mischung zur Unterstützung des Lösevorgangs vorteilhaft definierten Scherbeanspruchungen unterworfen werden. Solche Scherbeanspruchungen können z.B. durch eine geeignete Auswahl der Förder- und. Druckerhöhungsorgane und/oder durch den Einbau von vorzugsweise statischen und/oder dynamischen Mischelementen in zumindest einen Teil der zwischen den einzelnen Stufen befindlichen Transportleitungen erzielt werden. Derartige Mischelemente können gleichzeitig zur Verbesserung der Wärmezufuhr zum Aufheizen

der Mischung und/oder zur Erhöhung des Druckes vor der Entspannung dienen.

Die Anzahl der Stufen ergibt sich aus der Menge an abzutrennendem Wasser sowie den minimal und maximal zulässigen Temperaturen für die Mischung. Hierbei können die in den jeweiligen Stufen eingestellten Prozeßbedingungen unterschiedlich sein. Z.B. ist es zweckmäßig, daß in den ersten Stufen eine hohe Differenz zwischen dem Partialdruck des Wassers in dem in die jeweilige Stufe eintretenden Mischungsstrom und dem Druck in der jeweiligen Entspannungseinheit eingestellt wird, um große Mengen an Wasser aus der Mischung zu entfernen. In der letzten Stufe wird dann eine geringere Druckdifferenz eingestellt, die auf die Restmenge an noch zu entfernendem Wasser und auf die gezielte Einstellung des Wassergehaltes der fertigen Celluloselösung abgestimmt ist.

Der Wassergehalt der fertigen Lösung kann dabei entweder on-line z.B. mittels IR-Absorptionsmessung oder off-line z.B. mittels eines Refraktometers gemessen werden und als Steuergröße für den Druck in der letzten Entspannungsstufe dienen. Hierdurch ist eine genaue und konstante Einstellung des Wassergehaltes der Celluloselösung möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch in beliebiger Weise mit anderen Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden kombinieren. So ist es z.B. möglich, anstelle der letzten Entspannungseinheit bei einem mehrstufigen Entspannungsverdampfungsprozeß einen Extruder, bevorzugt einen Entgasungsextruder einzusetzen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die nach einem beispielsweise mehrstufigen Entspannungsverdampfungsprozeß erhaltene Celluloselösung einer Behandlung in einem Dünnschichtverdampfer wie z.B. einem Filmtruder (eingetr. Warenzeichen der Fa. Buss AG in Pratteln, Schweiz) unterzogen. Hierdurch kann auf vorteilhafte Weise eine Feineinstellung des endgültigen Wassergehalts der Celluloselösung, verbunden mit einer effizienten Entgasung der Lösung vorgenommen werden. In ähnlicher Weise ist es auch möglich, die Mischung in einem Zustand, in dem die Cellulose noch nicht vollständig in Lösung gegangen ist, dem Entspannungsverdampfungsprozeß zu entnehmen und das vollständige Lösen der Cellulose sowie die Feineinstellung des geforderten Wassergehalts und die Entgasung im genannten Dünnschichtverdampfer vorzunehmen. Hierbei kann der Dünnschichtverdampfer im Prinzip in einer Weise betrieben werden, wie sie z.B. in der EP-A-356 419 beschrieben wird.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch wenigstens ein Teil der aus der Entspannungseinheit abgeführten Mischung rezirkuliert werden. Der Kreislaufstrom wird mittels einer Förder- und Druckerhöhungsvorrichtung gegebenenfalls zusammen mit dem kontinuierlich zugeführten Feed-Strom wieder in die Entspannungseinheit zurückgeführt. Dabei kann der Kreislaufstrom vor der Zuführung in die Entspannungseinheit erwärmt werden und durch statische und/oder dynamische Mischelemente im Kreislauf einer Scherbeanspruchung zur Verbesserung des Löseverhaltens unterworfen werden. Der kontinuierlich der Entspannungseinheit entnommene Produktstrom kann z.B. als Feed-Strom in eine weitere Entspannungsstufe eingeleitet werden.

Der Spezialfall, daß der gesamte der Entspannungseinheit entnommene Produktstrom im Kreislauf rezirkuliert wird, stellt eine diskontinuierliche Fahrweise des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Hierbei wird eine der Kapazität der Entspannungsstufe entsprechende Menge an als Suspension vorliegender, Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser im Überschuß enthaltender Mischung aufgegeben und durch die Entspannungsstufe geführt. Die im Wassergehalt reduzierte, am Ausgang der Entspannungseinheit abgezogene Mischung wird solange vollständig im Kreislauf zurückgeführt, bis der erforderliche Wasserendgehalt der Celluloselösung erreicht ist und eine homogene Lösung der Cellulose im wasserhaltigen Amin-N-oxid vorliegt. Währenddessen wird das verdampfte Wasser kontinuierlich über Kopf abgezogen. Nach Vorliegen der homogenen Celluloselösung wird diese der Entspannungseinheit entnommen und der weiteren Verarbeitung zugeführt.

Diese Ausführungen machen deutlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren die flexible Anpassung an verschiedene Anforderungen des Prozesses zur Herstellung von Celluloselösungen in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden ermöglicht. Darüberhinaus zeichnet es sich durch einen einfachen Aufbau der verwendeten Apparate aus. Das Fehlen komplexer Bauteile resultiert in vergleichsweise geringen Gestehungs- und Wartungskosten. Auch ein Scale-Up auf größere Produktionsmengen ist einfach durchführbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich außerdem durch eine hohe Variabilität hinsichtlich der Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser enthaltenden Mischungen aus. So lassen sich Celluloselösungen bis zu 30 Gew.% Cellulose herstellen.

Die in der Mischung enthaltene Cellulose kann aus Cellulose selbst bestehen, es kann sich jedoch auch um modifizierte oder substituierte Cellulose handeln, deren Eigenschaften im Hinblick aus das gewünschte Eigenschaftsprofil der daraus hergestellten Produkte gezielt verändert wurden. Auch Mischungen von Cellulose mit modifizierter oder substituierter Cellulose können eingesetzt werden.

Jedes tertiäre Amin-N-oxid, das gegenüber Wasser stabil ist, kann als Löser eingesetzt werden. Verschiedene geeignete tertiäre Amin-N-oxide werden z.B. in der eingangs erwähnten US-A-4 246 221 aufgeführt. Bevorzugt wird als Löser jedoch N-Methyl-morpholin-N-oxid (NMMO) eingesetzt.

Der Mischung können auch Zusätze beigemischt werden. Derartige Zusätze können z.B. viskositätsbeeinflussende Zusätze, Stabilisatoren und/oder Weichmacher sein. Als Stabilisator hat sich beispielsweise Gallussäure-Propylester bewährt. Als weitere Zusätze können auch Farbstoffe, Mattierungsmittel wie z.B. TiO_2 oder anorganische und/oder organische Salze beigemischt werden, um bestimmte Eigenschaften der letztlich aus den Cellulose, tertiäre Amin-N-oxide und Wasser enthaltenden Mischungen hergestellten Produkte einzustellen.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Zeichnungen und Beispiele näher erläutert. Hierbei zeigt

Fig. 1 schematisch die Ansicht einer für die diskontinuierliche Fahrweise des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Vorrichtung

Fig. 2 schematisch die Ansicht einer für die kontinuierliche Fahrweise des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Vorrichtung

Beispiel 1:

In einer aus einer beheizbaren Exzenterschneckenpumpe 1 mit Zuführschnecke 2, einem beheizbaren Entspannungsgefäß 3 und einer beheizbaren Rohrleitung 4 sowie einer beheizbaren Düsenplatte 5 bestehenden Vorrichtung, wie sie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, wird diskontinuierlich eine Celluloselösung in wasserhaltigem tertiären Amin-N-oxid hergestellt. Die Düsenplatte 5 hat vier zylindrische Einschraubdüsen 6, die als Rundlochdüsen ausgeführt sind. Der Austrittsdurchmesser der Düsen beträgt am Anfang des Versuches 6 mm. Während des Übergangs der verwendeten, Cellulose, tertiäres Amin-N-oxid und Wasser enthaltenden Mischung von der Suspension zur Lösung werden diese Düsen gegen solche mit einem Austrittsdurchmesser von 3 mm ausgetauscht. Die Länge des Düsenkanals beträgt in beiden Fällen 5 mm. Sowohl die Pumpe 1 als auch die Rohrleitung 4 einschließlich der Düsenplatte 5 wird auf 110°C temperiert. Das Entspannungsgefäß 3 wird über den Vakuumanschluß 7 evakuiert; der Druck im Enspannungsgefäß beträgt ca. 120 mbar. Das Entspannungsgefäß, das auch gleichzeitig als Vorlagebehälter dient, hat ein Volumen von ca. 2,5 l.

Im unteren Bereich 8 des Entspannungsgefäßes 3 werden ca 900 g einer Mischung mit 13 Gew.% Cellulose mit einem Polymerisationsgrad DP von ca. 700 sowie ca. 87 Gew.% eines Gemisches aus N-Methyl-morpholin-N-oxid (NMMO) und Wasser mit einem Wassergehalt von ca. 23 Gew.% vorgelegt und mit 0,14 Gew.% Gallussäure-Propylester stabilisiert.

Die Mischung wird mittels der Exzenterschneckenpumpe 1 umgewälzt, dabei wird fortlaufend das verdampfende Wasser über den Vakuumanschluß 7 abgezogen.

Nach ca. 2 Stunden ist die Cellulose vollständig gelöst, es können keine ungelösten Celluloseteilchen mehr beobachtet werden. Der Wassergehalt der Spinnlösung beträgt 10,2 Gew.%.

Beispiel 2:

Die kontinuierliche Herstellung erfolgt in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage, wie in Fig. 2 schematisch dargestellt. Die Cellulose, NMMO und Wasser enthaltende Mischung 9 gemäß Beispiel 1 wird aus einem beheizten Vorlagegefäß 10, das auf 80°C beheizt ist, mittels einer Förderschnecke 11 in eine auf 120°C beheizte Zahnradpumpe 12 gefördert. Die Zahnradpumpe 12 drückt ca. 850 g/h der Mischung in die erste Entspannungsstufe.

Diese erste Entspannungsstufe besteht aus einer beheizten Düsenplatte 13.1, dem Entspannungsraum 14.1 mit Zuführschnecke 15.1 und einer anschließenden Verdichterstufe 16.1. Die Düsenplatte 13.1 ist auf 120°C beheizt. In der Düsenplatte befinden sich zehn Rundlochdüsen 17.1 mit konisch ausgebildetem Düsenkanal. Die Rundlochdüsen haben eine Kanallänge von 10 mm und einen Austrittsdurchmesser von 6 mm. Die Düsenaustrittsöffnungen befinden sich im ersten Entspannungsraum 14.1, der aus der Einzugszone einer als Verdichter eingesetzten Exzenterschnekkenpumpe 16.1 besteht. Der Druck im Entspannungsraum 14.1 beträgt 100 mbar und wird über eine Vakuumeinheit 18.1 konstant gehalten. Die auf 110°C beheizte Exzenterschneckenpumpe fördert die in ihrem Wassergehalt

gegenüber dem Eintrittszustand reduzierte Mischung nach der Entspannung zur nachfolgenden zweiten Entspannungsstufe.

Die zweite Entspannungsstufe besteht aus denselben Anlagenteilen wie die erste Entspannungsstufe. Die Anlagenteile werden daher mit 13.2, 14.2, 15.2, 16.2, 17.2, 18.2 bezeichnet, wobei gleiche Ziffern vor dem Punkt auch gleiche Anlagenteile in den Entspannungsstufen bedeuten und die Ziffer hinter dem Punkt die jeweilige Entspannungsstufe angibt.

Die der zweiten Entspannungsstufe nachfolgenden Entspannungsstufen drei bis sieben sind identisch zur zweiten Entspannungsstufe und daher in der Fig. 2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Entspannungsstufen eins bis sieben unterscheiden sich gemäß diesem Beispiel lediglich durch die Anzahl und den Durchmesser der eingesetzten Rundlochdüsen und dem jeweils eingestellten Druck, wie in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

Entspannungsstufe	1	2	3	4	5	6	7	8
Anzahl der Düsen	10	10	15	15	24	40	40	40
Düsendurchmesser [mm]	6	6	5	5	4	3	2	1,5
Druck [mbar]	100	100	80	80	50	50	50	ca. 300

Die Mischung wird nach der Entspannung und Verdichtung in der siebten Entspannungsstufe durch die Rohrleitung 19 und einen statischen Mischer 20 zur Feineinstellung des Wassergehaltes sowie zur Fertigstellung der homogenen Celluloselösung einer weiteren, der achten Entspannungsstufe zugeführt. Die Düsenplatte 13.8 dieser Stufe hat 40 zylindrische Rundlochdüsen mit einem Austrittsdurchmesser von 1,5 mm und einer Länge von 6 mm. Sie ist ebenfalls auf 120°C beheizt. Der Druck im letzten Entspannungsraum 14.8, der gleichzeitig der Einzugsbereich eines Einschneckenextruders 21 ist, beträgt in der Größenordnung von 300 mbar. Er wird über den Wassergehalt der ausgetragenen Celluloselösung geregelt, welcher on-line 22

mittel IR-Absorption gemessen wird. Im Extruder findet auch eine letzte Entgasung der Lösung statt.

Die Lösung konnte nach einer anschließenden Filtrierung 23 problemlos über geeignete Düsen 24 zu textilen Fäden versponnen werden.

Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Cellulose in wasserhaltigen tertiären Amin-N-oxiden durch Bereiten einer Cellulose, Wasser und tertiäre Amin-N-oxide enthaltenden Mischung und anschließende Verringerung des Wassergehalts dieser Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß es zumindest folgende Schritte umfaßt:

   a) einen ersten Schritt, in dem die Mischung unter einem Druck, der über dem Partialdruck des in der Mischung enthaltenen Wassers liegt, Wärme zugeführt wird, und
   b) einen zweiten Schritt, in dem die Mischung unter einem verminderten Druck entspannt und dabei Wasser verdampft wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in mehreren Teilströmen dem Schritt b), dem Entspannungsschritt, zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilströme dem Entspannungsschritt über Düsen zugeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Düsen eingesetzt werden, deren geringste Querschnittsabmessung zwischen 0,1 und 10 mm, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 mm liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß Rundloch- oder Schlitzdüsen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen einen Kanal mit konischer Kontur aufweisen, wobei sich der Kanalquerschnitt in Richtung auf den Düsenaustritt verjüngt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entspannung in einem Kolonnenschuß erfolgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entspannung im Vorraum einer zwangsfördernden Pumpe mit Zuführorgan erfolgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt a) die Mischung auf eine Temperatur zwischen 80°C und 140°C,

bevorzugt auf eine Temperatur zwischen 100°C und 120°C aufgeheizt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung vor der Entspannung auf einen Druck zwischen 1 bar und 15 bar, bevorzugt zwischen 2 bar und 6 bar gebracht wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Anprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung im Schritt b) auf einen Druck zwischen 20 mbar und 1000 mbar, bevorzugt zwischen 50 mbar und 500 mbar entspannt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß alle Schritte so ausgeführt werden, daß die Temperatur der Mischung nicht unter 50°C, bevorzugt nicht unter 60°C absinkt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens für einen Teil der Mischung Schritt a) und/oder Schritt b) mehrfach durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung einer Scherung unterworfen wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Scherung in statischen Mischelementen erfolgt.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in einem oder mehreren Verfahrensschritten in einem Extruder behandelt wird.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in einem oder mehreren Verfahrensschritten in einem Dünnschichtverdampfer behandelt wird.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Amin-N-oxid N-Methyl-morpholin-N-oxid eingesetzt wird.

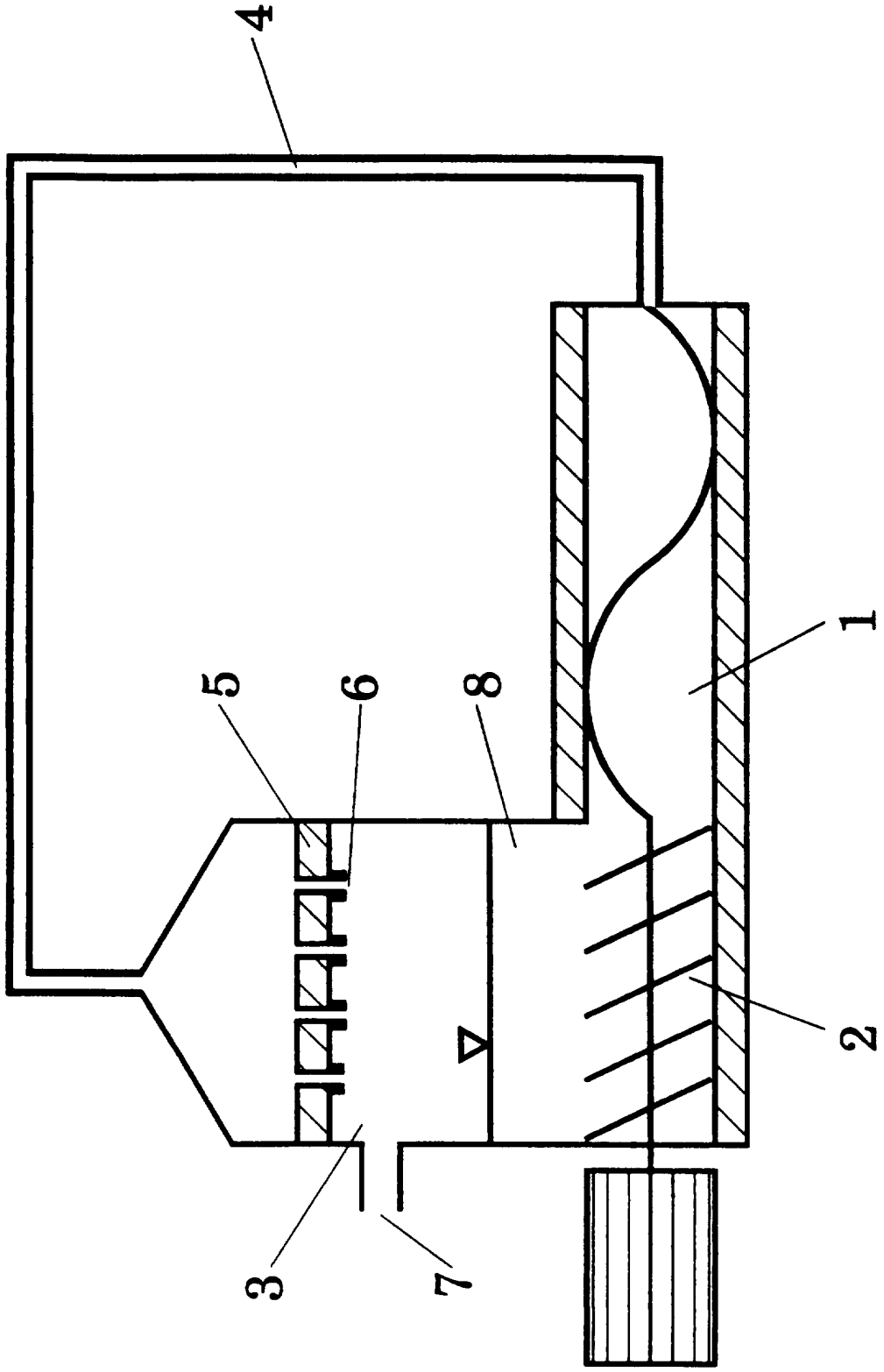


Fig. 1

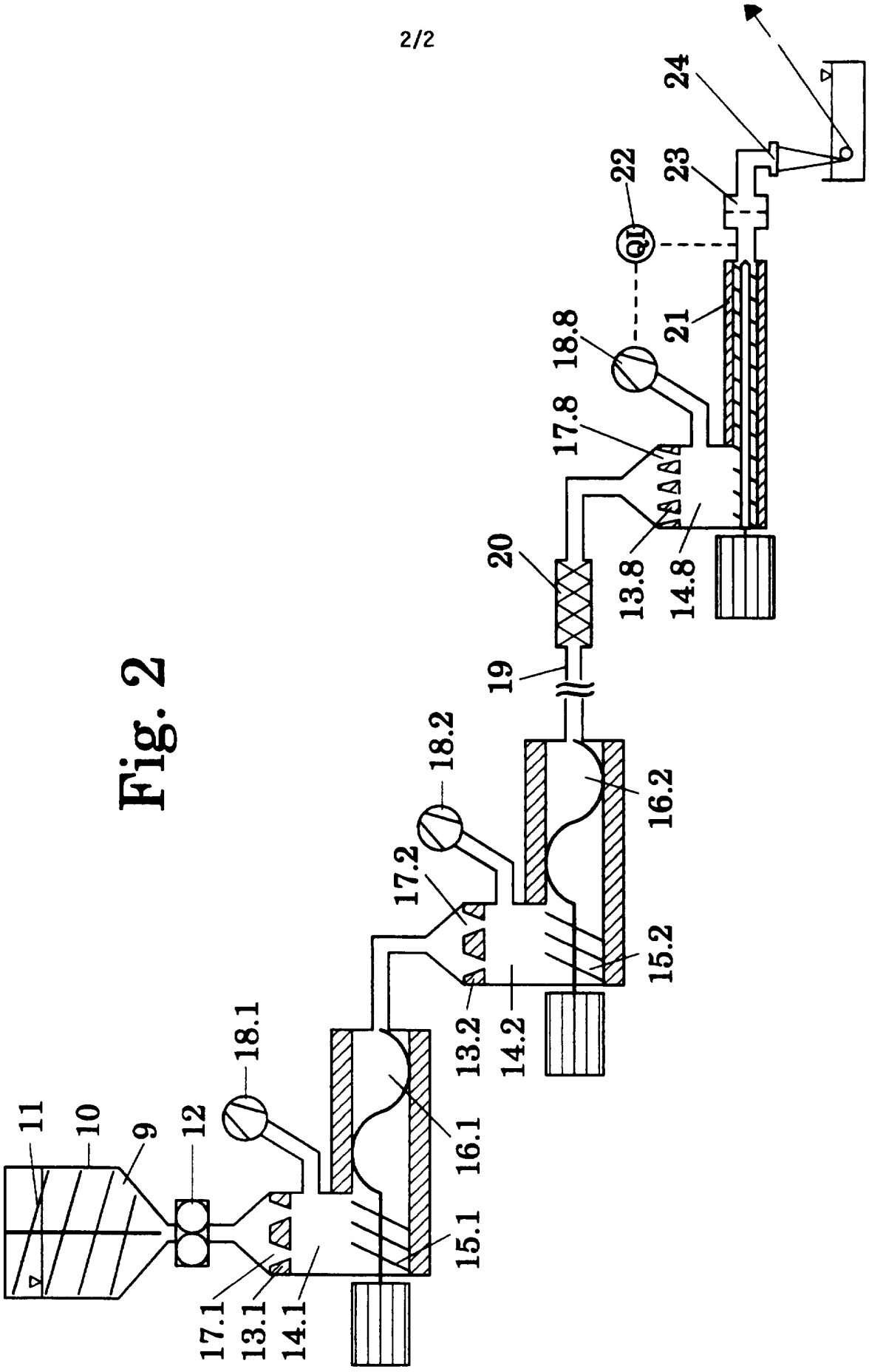

11
10
9
12
18.1
16.1
15.1
17.1
13.1
14.1
13.2
14.2
17.2
18.2
16.2
15.2
19
20
18.8
17.8
13.8
14.8
21
22
23
24

Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08B1/00 C08J3/09 D01F2/00

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 6 C08B C08J D01F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,28 30 683 (AKZONA INC.) 15 February 1979 see page 7, line 5 see page 8, line 18-33 see page 10, line 29 - page 11, line 5	1,8-18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
30 July 1996	05. 08. 96

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	Lensen, H

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ıtional Application No
PCT/EP 96/01186

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-2830683	15-02-79	US-A-	4142913	06-03-79
		AR-A-	225003	15-02-82
		BE-A-	868736	03-11-78
		CA-A-	1110404	13-10-81
		FR-A-	2398759	23-02-79
		GB-A,B	2001321	31-01-79
		JP-C-	1048125	28-05-81
		JP-A-	54024962	24-02-79
		JP-B-	55041692	25-10-80
		NL-A-	7807423	30-01-79
		SE-A-	7808038	27-01-79

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01186

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08B1/00 C08J3/09 D01F2/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08B C08J D01F

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,28 30 683 (AKZONA INC.) 15.Februar 1979 siehe Seite 7, Zeile 5 siehe Seite 8, Zeile 18-33 siehe Seite 10, Zeile 29 - Seite 11, Zeile 5 -----	1,8-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30 Juli 1996	05. 08. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Lensen, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentli[illegible]gen, die zur selben Patentfamilie gehören

In [illegible]tionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01186

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-2830683	15-02-79	US-A-	4142913	06-03-79
		AR-A-	225003	15-02-82
		BE-A-	868736	03-11-78
		CA-A-	1110404	13-10-81
		FR-A-	2398759	23-02-79
		GB-A,B	2001321	31-01-79
		JP-C-	1048125	28-05-81
		JP-A-	54024962	24-02-79
		JP-B-	55041692	25-10-80
		NL-A-	7807423	30-01-79
		SE-A-	7808038	27-01-79