

(19)



(11)

EP 2 013 114 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.04.2010 Patentblatt 2010/16

(51) Int Cl.:
B65D 83/14^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07720118.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH2007/000221

(22) Anmeldetag: **03.05.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/128157 (15.11.2007 Gazette 2007/46)

(54) **DRUCKBEHÄLTER MIT POLYETHYLENGLYKOLEN UND KOHLENDIOXID ALS TREIBMITTEL**

PRESSURE VESSEL CONTAINING POLYETHYLENE GLYCOLS AND CARBON DIOXIDE AS A PROPELLANT

RÉCIPIENTS SOUS PRESSION COMPRENANT DES POLYÉTHYLÈNE GLYCOLS ET DU DIOXYDE DE CARBONE EN TANT QU'AGENT PROPULSEUR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(72) Erfinder: **GEIGER, Jörg**
79730 Murg-Niederhof (DE)

(30) Priorität: **04.05.2006 CH 724062006**

(74) Vertreter: **Bohest AG**
Postfach 160
4003 Basel (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.01.2009 Patentblatt 2009/03

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 776 834 EP-A1- 0 314 554
EP-A1- 0 569 590 JP-A- 3 124 585
JP-A- 54 093 214

(73) Patentinhaber: **Aerosol-Service AG**
CH-4313 Möhlin (CH)

EP 2 013 114 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

BeschreibungGebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Druckbehälter, insbesondere Aerosolbehälter, bei denen das Treibmittel und das unter Druck stehende Gut in voneinander getrennten Kammern vorliegen.

Hintergrund der Erfindung

10 **[0002]** Die oben erwähnten Druckbehälter mit getrennten Kammern weisen gegenüber gewöhnlichen, einkammerigen Druck- oder Aerosolbehältern den Vorteil auf, dass sie in jeder räumlichen Orientierung zur Abgabe des Gutes befähigt sind, ohne dass der Behälter zunächst geschüttelt werden muss. Ein weiterer Vorteil dieser zweikammerigen Behälter ist, dass keine Rücksicht genommen werden muss auf allfällige chemische Unverträglichkeiten zwischen Treibmittel und dem Gut.

15 **[0003]** Beispiele für solche Behälter sind einerseits die Sprühbehälter, die im Inneren einen flexiblen Beutel mit dem zu versprühenden Gut enthalten, und wobei das Treibmittel den Zwischenraum zwischen diesem Beutel und dem eigentlichen Behälter ausfüllt. Mit zunehmender Leerung des Behälters von zu versprühendem Gut wird der Beutel durch die Einwirkung des Treibmittels zusammengedrückt und sorgt so dafür, dass der noch vorhandene Rest des zu versprühenden Gutes weiterhin unter Druck steht. Für solche Behälter wird in der Technik oft der Begriff "bag in a can" verwendet. Beispiele für am Anmeldetag der vorliegenden Anmeldung auf dem Markt erhältliche Zweikammerbehälter dieses ersten Typs sind die von der Anmelderin der vorliegenden Anmeldung unter den Handelsbezeichnungen LamiPACK, COMPACK, MicroCOMPACK, und AluCOMPACK vertriebenen Behälter. Weitere Beispiele sind die Behälter der Marke BiCan[®] von der Crown Aerosols (England), die von der Firma EP Spray Systems SA (Schweiz) unter der Handelsbezeichnung "EP Spray" vertriebenen Behälter, sowie die von der United States Can Company unter der Marke Sepro[®] erhältlichen Behälter.

20 **[0004]** Ein weitere Kategorie solcher Behälter sind diejenigen, die in der Technik unter dem Begriff "can-in-a-can" bekannt sind. Hier ist anstelle des flexiblen Beutels eine zweite, innere Dose vorgesehen, die sich unter der Einwirkung des Treibmittels und mit zunehmender Entleerung allmählich zusammenfaltet.

25 **[0005]** Eine weitere Kategorie von Zweikammerbehältern sind die Behälter, bei denen das Treibmittel von unten auf einen sich im Behälter befindenden, beweglichen Kolben drückt. Dieser Kolben ist typischerweise zunächst in der Nähe des Behälterbodens angebracht; das Treibmittel befindet sich im Hohlraum zwischen Behälterboden und Kolben. Das zu versprühende Gut befindet sich oberhalb des Kolbens im restlichen Hohlraum des Behälters. Mit zunehmender Leerung des Behälters vom zu versprühenden Gut gleitet der Kolben durch die Einwirkung des Treibmittels innerhalb des Behälters nach oben und sorgt so dafür, dass der noch verbleibende Anteil des zu versprühenden Guts weiterhin unter Druck steht. Solche kolbenhaltigen Druckbehälter werden etwa von der United States Can Company vertrieben.

30 **[0006]** Die in den vorstehend beschriebenen Zweikammerbehältern eingesetzten Treibmittel sind typisch gasförmiges Kohlendioxid, Luft, Stickstoff, Flüssiggase wie etwa Propan und Butan, Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe.

35 **[0007]** In einem Artikel ("ACS Symposium Series, 2002, Seiten 166-180) wurde im Hinblick auf die Bereitstellung von Lösungsmitteln für die katalytische Reduktion von Kohlendioxid (im Hinblick auf die Verringerung von Treibhausgasen) die Löslichkeit von Kohlendioxid in PEG 400 bestimmt.

40 **[0008]** In einem anderen Artikel ("Canadian Journal of Chemical Engineering" 83(2), 2005, Seiten 358-361) wurde, ebenfalls im Hinblick auf die Verringerung des Treibhausgases Kohlendioxid, die Löslichkeit von Kohlendioxid in verschiedenen Ethern von verschiedenen Polyethylenglykolen untersucht.

45 **[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Druckbehälters der eingangs erwähnten Art.

Zusammenfassung der Erfindung

50 **[0010]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch einen Druckbehälter zur Aufnahme eines unter Druck stehenden gasförmigen, flüssigen oder feinteiligen Gutes, umfassend eine Wand mit einer Wandinnenseite, die einen Innenraum des Druckbehälters definiert; ein sich in dem Innenraum befindendes Trennteil, das den Innenraum in eine Vorratskammer und in eine Treibmittelkammer unterteilt, wobei die Vorratskammer das Gut umfasst und die Treibmittelkammer ein Treibmittel umfasst, wobei das Trennteil zur flüssigkeitsdichten Unterteilung in Vorratskammer und Treibmittelkammer und, unter Einwirkung des Treibmittels, zur Variierung des Volumenverhältnisses zwischen Vorratskammer und Treibmittelkammer zugunsten der Treibmittelkammer befähigt ist; wobei der Druckbehälter dadurch gekennzeichnet ist, dass das Treibmittel besteht aus:

- a) einer Gasphase, die Kohlendioxid umfasst, und
- b) einer flüssigen Phase, die eine aus den Polyethylenglykolen und ihren (C₁-C₄) Monoethern und (C₁-C₄) Diethern ausgewählte Verbindung und darin gelöstes Kohlendioxid umfasst.

5 **[0011]** Bevorzugte Ausführungsformen des Druckbehälters und weitere Gegenstände der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen.

Kurze Beschreibung der Figuren

10 **[0012]**

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemässen Druckbehälter mit beweglichem Kolben in zwei unterschiedlichen Füllzuständen.

15 Fig. 2,3 zeigen zwei weitere erfindungsgemässe Druckbehälter mit Innenbeutel in jeweils zwei unterschiedlichen Füllzuständen.

Fig. 4,5,6 zeigen bei erfindungsgemässen Druckbehältern die Abhängigkeit des Drucks in der Treibmittelkammer von der Temperatur, wenn von drei verschiedene Ausgangsdrücken bei 25°C ausgegangen wird.

20 Fig. 7,8 zeigen bei erfindungsgemässen Druckbehältern die Abhängigkeit des Drucks in der Treibmittelkammer vom versprühten Volumen des zu versprühenden Gutes.

Beschreibung der Erfindung

25 **[0013]** Die erfindungsgemässen Druckbehälter umfassen ein Treibmittel mit einer flüssigen Phase, die ein Polyethylenglykol und/oder einen (C₁-C₄) Monoether und/oder einen C₁-C₄) Diether eines Polyethylenglykols umfasst. Die Polyethylenglykole oder ihre Ether können als Reinsubstanzen vorliegen; in der Regel sind die Polyethylenglykole oder ihre Ether jedoch, herstellungsbedingt, Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichen, etwa normalverteilten Molekulargewichten.

30 **[0014]** Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden die Molekulargewichte von Gemischen von Polyethylenglykolen oder ihren Ethern als Massen-Mittelgewichte M_w:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^z N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^z N_i M_i}$$

35
40
45 verstanden, wobei i ein über alle Molekülarten des Polyethylenglykols und/oder Polyethylenglykolmonoethers und/oder Polyethylenglykoldiethers laufender Index ist, und N_i bzw. M_i die Anzahl der Moleküle in der i-ten Molekülspezies bzw. das Molekulargewicht der i-ten Molekülspezies sind. Dieses mittlere Molekulargewicht M_w kann, wie in der Technik üblich, über Lichtstreuungsmessungen nach dem Prinzip des "Multi Angle Light Scattering" (MALS) mit Laserlicht an verdünnten Lösungen des Polyethylenglykols oder Polyethylenglykolethers bestimmt werden. Die hierzu erforderlichen Messgeräte sind bekannt und im Handel erhältlich. Die Bestimmung des M_w aus den erhaltenen Streuungsmessungen kann über die Zimm-Gleichung und das zugehörige Zimm-Diagramm erfolgen.

50 **[0015]** Das M_w des Polyethylenglykols und/oder des Ethers davon kann in Abhängigkeit von den Umgebungstemperaturen, bei denen der erfindungsgemässe Druckbehälter eingesetzt werden soll, gewählt werden: Bei höheren Umgebungstemperaturen kann ein höhermolekulares Polyethylenglykol und/oder ein höhermolekularer Polyethylenglykolether eingesetzt werden; wobei das Polyethylenglykol bei der gewünschten Umgebungstemperatur flüssig sein sollte. In der folgenden Tabelle sind die typischen Schmelzintervalle einiger repräsentativen, erfindungsgemäss einsetzbaren Polyethylenglykole in Abhängigkeit von ihrem Molekulargewicht aufgeführt:

EP 2 013 114 B1

M_w des Polyethylenglykols	Schmelzintervall (°C)
200	-65 bis -50
300	-15 bis -10
400	-6 bis 8
600	17 bis 22

[0016] Wenn die Umgebungstemperatur, bei denen der erfindungsgemässe Druckbehälter eingesetzt werden soll, im Bereich etwa der Raumtemperatur ist, also von etwa 0°C bis etwa 40°C, kann das M_w des Polyethylenglykols und/oder Polyethylenglycolmonoethers und/oder Polyethylenglycoldiethers bevorzugt im Bereich von 200 bis 600 Dalton, eher bevorzugt im Bereich von etwa 250 bis etwa 390 Dalton liegen; besonders bevorzugt ist es etwa 300 Dalton.

[0017] Beispiele für Polyethylenglycolmonoether und Polyethylenglycoldiether sind etwa die in der eingangs erwähnten Referenz von "Canadian Journal of Chemical Engineering" in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen. Bevorzugt werden Diether verwendet.

[0018] Die flüssige Phase des Treibmittels kann gewünschtenfalls ein Cosolvens enthalten. Solche Cosolventien können etwa Frostschutzmittel wie etwa Dipropylenglycol oder Ethylenglycol sein; es können auch viskositätsverändernde Zusätze wie etwa Wasser sein; es können auch Schaumhemmer wie etwa N-Octanol sein. Diese Cosolventien werden, wenn sie vorhanden sein sollen, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozenten, bezogen auf die flüssige, noch kohlendioxidfreie Phase, zugegeben.

[0019] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige Phase nur gerade ein Polyethylenglycol mit M_w in den oben angegebenen Bereichen, gewünschtenfalls in Kombination mit einem der oben erwähnten Cosolventien.

[0020] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die flüssige Phase nur gerade ein Polyethylenglycoldiether mit M_w in den oben angegebenen Bereichen, gewünschtenfalls in Kombination mit einem der oben erwähnten Cosolventien. Der Polyethylenglycoldiether ist besonders bevorzugt ein Polyethylenglykol-1,4-dibutylether, etwa das von der Clariant vertriebene "Polyglycol BB 300".

[0021] Der summierte Gehalt an Polyethylenglycol und Polyethylenglycolmono- und -diethern und darin gelöstem Kohlendioxid beträgt in der flüssigen Phase des Treibmittels bevorzugt mindestens 90 Gewichtsprozent, bezogen auf die flüssige Phase, eher bevorzugt mindestens 95 Gewichtsprozent.

[0022] In der Gasphase des erfindungsgemässen Treibmittels beträgt das Verhältnis von Partialdruck des Kohlendioxids zum Gesamtdruck bevorzugt mindestens 0,9, eher bevorzugt mindestens 0,95 und besonders bevorzugt mindestens 0,98.

[0023] Das Treibmittel wird bevorzugt vorgängig, vor dem Einfüllen in den erfindungsgemässen Druckbehälter hergestellt. Dabei kann in einem Druckreaktor mit Manometer eine flüssige Phase, die eine aus den Polyethylenglykolen und ihren (C_1 - C_4) Monoethern ihren (C_1 - C_4) Diethern ausgewählte Verbindung umfasst, mit Kohlendioxid beaufschlagt werden (gewünschtenfalls kann der Druckreaktor vor dem Beaufschlagen mit Kohlendioxid evakuiert werden, um Luftreste zu entfernen). Vorzugsweise unter Rühren oder Schütteln lässt man das Treibmittel äquilibrieren, was anhand des Einstellens der Druckkonstanz überprüft werden kann.

[0024] Für den Anfangsdruck im erfindungsgemässen Druckbehälter spielt es keine Rolle, in welchem Verhältnis flüssige Phase zu Gasphase das Treibmittel in die Treibmittelkammer eingefüllt wird; der Anfangsdruck in der Kammer ist gleich dem Druck, mit dem das Treibmittel in die Kammer eingefüllt wird. Der Druckabfall in der Treibmittelkammer mit zunehmendem versprühten Volumen ΔV ist aber vom Anfangsvolumen der flüssigen Phase und vom gesamten Treibmittel (d.h. vom Anfangsvolumen der Treibmittelkammer), von den Molzahlen aller Bestandteile des Treibmittels (diese bestimmen auch das Verhältnis flüssige Phase zu Gasphase) und von der Temperatur abhängig:

$$P = f(\Delta V, V_{T0}, N_g, N_l, T) \quad (1a)$$

worin

- V_{T0} das Anfangsvolumen des gesamten Treibmittels, d.h. das Anfangsvolumen der Treibmittelkammer ist;
- N_g die gesamte, über die flüssige Phase und die Gasphase des Treibmittels summierte Molzahl des Kohlendioxids ist (bleibt konstant, da bei den erfindungsgemässen Druckbehältern kein Kohlendioxid abgegeben wird);
- N_l die Summe der Molzahlen aller flüssigen Bestandteile (Polyethylenglycol, Polyethylenglycolmonoether, Polyethylenglycoldiether und Cosolventien) der flüssigen Phase des Treibmittels ist (bleibt konstant, da bei den erfindungsgemässen Druckbehältern keine flüssige Phase abgegeben wird); und

- T die absolute Temperatur ist.

[0025] Die Funktion (1a) lässt sich anhand einer einfachen Messapparatur für jeden erfindungsgemässen Druckbehälter und jedes Treibmittel experimentell bestimmen (siehe unten bei der Beschreibung der Figuren 7 und 8).

[0026] Wenn das im Treibmittel vorhandene Gas als reines Kohlendioxid angenommen wird und die flüssigen Bestandteile des Treibmittels als nichtflüchtig angenommen werden, lässt sich die Umkehrfunktion (1b):

$$\Delta V = f^{-1}(P, V_{T0}, N_g, N_l, T) \quad (1b)$$

berechnen, woraus dann wiederum (1a) erhalten werden kann. Hierzu werden zunächst einige Formeln benötigt, die im Folgenden erläutert werden:

a) Bei den in den erfindungsgemässen Druckbehältern typischerweise vorkommenden Drücken und Temperaturen lässt sich die Gleichgewichtsverteilung des Kohlendioxides zwischen Gasphase und flüssiger Phase anhand der folgenden Formel abschätzen:

$$P_{CO_2} = H \cdot x_{CO_2} + H_0 \quad (2)$$

worin

- P_{CO_2} der Partialdruck des Kohlendioxids in der Gasphase des Treibmittels ist,
- x_{CO_2} der Molenbruch des Kohlendioxids in der flüssigen Phase des Treibmittels ist, und
- H und H_0 für die jeweilige flüssige Phase und Temperatur charakteristische Konstanten sind.

Die Konstanten H und H_0 lassen sich nach dem Verfahren der eingangs erwähnten Publikation von "ACS Symposium Series", (Seite 168, Abschnitte "Batch Unit" und "Solubility Studies") bestimmen. In dieser Arbeit wurde für PEG mit M_w 400 bei $25^\circ C$ $H = 9,4$ MPa gefunden (H_0 ist gemäss der dortigen Figur 3 etwa $-0,5$ MPa). In den zur vorliegenden Anmeldung führenden Arbeiten wurde bei $25^\circ C$ für PEG mit M_w 300 für $H = 32,8$ MPa und für $H_0 = -0,39$ MPa gefunden.

b) Der in (2) verwendete Molenbruch x_{CO_2} ist definiert als:

$$x_{CO_2} = \frac{l n_g}{l n_g + N_l} \quad (3a)$$

$$= \frac{N_g - g n_g}{N_g - g n_g + N_l} \quad (3b)$$

worin

- $l n_g$ die Molzahl des Kohlendioxids in der flüssigen Phase des Treibmittels ist;
- $g n_g$ die Molzahl Kohlendioxid in der Gasphase des Treibmittels ist; und
- N_g und N_l die oben angegebene Bedeutung haben.

c) Wenn man (2) und (3b) kombiniert und nach $g n_g$ auflöst erhält man:

$$n_g = N_g + N_l \times \frac{P - H_0}{P - (H_0 + H)} \quad (4)$$

5

d) Die Van-der-Waals-Gleichung lautet:

$$\left(P + a \times \frac{n_g^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{n_g} - b\right) = RT \quad (5)$$

10

worin

15

- P und n_g wie oben definiert sind;
- V das Volumen der Gasphase ist;
- R die universelle Gaskonstante ist; und
- a und b die Van-der-Waals-Koeffizienten des Kohlendioxids sind; d.h. $3,96 \times 10^{-1} \text{ Pa m}^3$ und $42,69 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

20

e) Das Volumen ${}_1V$ der flüssigen Phase des Treibmittels wird approximiert als:

25

$${}_1V = {}_1V_0 + {}_1n_g \times b \quad (6a)$$

$$= {}_1V_0 + (N_g - {}_g n_g) \times b \quad (6b)$$

30

worin

35

- ${}_1V_0$ das Volumen der noch kohlendioxidfreien flüssigen Phase des Treibmittels ist (dieser Wert ist eine Konstante); und
- N_g , ${}_g n_g$, ${}_1 n_g$ und b die oben angegebene Bedeutung haben.

40

Bei Formeln (6a) und (6b) ist angenommen, dass die flüssige Phase inkompressibel ist, d.h. dass die Volumenänderung der flüssigen Phase nur durch Aufnahme oder Abgabe von Kohlendioxid erfolgt. Des Weiteren ist angenommen, dass zwischen gelöstem Kohlendioxid und den Molekülen der flüssigen Phase keine Interaktionen stattfinden, die zu einer zusätzlichen Volumenänderung führen würden.

45

f) Das gesamte versprühte Volumen ΔV , das in (1a) und (1b) vorkommt, ist:

$$\Delta V = {}_1V + {}_g V - V_{T0} \quad (7)$$

50

worin ${}_1V$, ${}_g V$ und V_{T0} die oben angegebene Bedeutung haben.

55

g) Die in den Formeln (1a), (1b), (3a), (3b) und (4) vorkommende Gesamtzahl der Mole N_1 in der flüssigen Phase (noch ohne Kohlendioxid, konstant) lässt sich nach der folgenden Formel (8):

$$N_i = \frac{m(PEG)}{M_w(PEG)} + \frac{m(PEGMonoether)}{M_w(PEGMonoether)} + \frac{m(PEGDiether)}{M_w(PEGDiether)} + n_i \quad (8)$$

5

berechnen, worin

10

- $m(PEG)$, $m(PEGMonoether)$ bzw. $m(PEGDiether)$ die frei wählbaren Massen des Polyethylenglykols bzw. Polyethylenglykolmonoethers bzw. Polyethylenglykoldiethers sind;
- $M_w(PEG)$, $M_w(PEGMonoether)$ bzw. $M_w(PEGDiether)$ die Massen-Mittelgewichte des Polyethylenglykols, Polyethylenglykolmonoethers bzw. Polyethylenglykoldiethers sind (die sich wie vorstehend beschrieben bestimmen lassen); und
- n_i die Molzahl der optionalen weiteren Cosolventien sind.

15

h) Die in den Formeln (1a), (1b), (3b), (4) und (6b) vorkommende gesamte, über die flüssige Phase und die Gasphase des Treibmittels summierte Molzahl N_g des Kohlendioxids (konstant) lässt sich dabei gemäss der folgenden Formel (9):

20

$$N_g = r(V_{T0} - {}_1V_0) + N_L(b \times r - 1) \left(\frac{P_0 - H_0}{P_0 - (H_0 + H)} \right) \quad (9)$$

25

berechnen, worin

30

- r die einzige reelle und positive Lösung der kubischen Gleichung $(P_0 + a \times r^2) \left(\frac{1}{r} - b \right) = RT$ ist, wobei in Formel (9) und der besagten kubischen Gleichung P_0 der frei wählbare Anfangsdruck in der Treibmittelkammer ist; und
- V_{T0} , ${}_1V_0$, a , b , H und H_0 die oben angegebene Bedeutung haben.

35

[0027] Zur Bestimmung einer Kurve gemäss Formel (1b) werden vorgängig mittels der Formeln (8) bzw. (9) das N_i bzw. das N_g bestimmt. Dann wird für jedes zu bestimmende Wertepaar P , ΔV dieser Kurve wie folgt vorgegangen:

40

- a) Es wird ein Druck P gewählt, der in einem für den erfindungsgemässen Druckbehälter typischen Bereich liegt; dieser Druck sollte nicht grösser sein als der für Formel (9) gewählte Anfangsdruck P_0 ;
- b) mit diesem P wird mittels Formel (4) ${}_g n_g$ berechnet;
- c) mit P und ${}_g n_g$ wird mittels Formel (5) ${}_g V$ bestimmt, indem Formel (5) zu einer kubischen Gleichung in ${}_g V$ umgewandelt und ${}_g V$ als die einzige reelle und positive Lösung dieser umgewandelten Gleichung bestimmt wird;
- d) mit ${}_g n_g$ wird mittels Formel (6b) ${}_1 V$ bestimmt;
- e) mit ${}_g V$ und ${}_1 V$ wird mittels Formel (7) das zu P gehörige ΔV bestimmt.

45

[0028] Die so erhaltenen Wertepaare P , ΔV können als P (y-Achse) gegen ΔV (x-Achse) aufgetragen werden, was eine Kurve gemäss Formel (1b) ergibt; sie können auch als ΔV (y-Achse) gegen P (x-Achse) aufgetragen werden, was eine Kurve gemäss Formel (1a) ergibt.

50

[0029] Die Temperaturabhängigkeit des Druckes in der Treibmittelkammer des erfindungsgemässen Druckbehälters ist überraschenderweise relativ gering. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der mit steigender Temperatur zunehmende Druck in der Gasphase durch die ebenfalls mit der Temperatur ansteigende Absorption des Kohlendioxids in der flüssigen Phase, die zu einer Verringerung der Kohlendioxidmenge in der Gasphase führt, teilweise kompensiert wird. Figuren 4 bis 6 zeigen dies beispielhaft für PEG 300 (Fig. 4 und 5) und PEG-Dibutylether (Fig. 6). Bei $T \sim 25^\circ\text{C}$ gibt es eine Druckänderung von ~ 2 bar. Unterhalb und oberhalb dieses Temperatursprungs ist der Druck als Funktion der Temperatur relativ konstant. Der Sprung des Druckes bei $T \sim 25^\circ\text{C}$ findet unabhängig von der Menge des gelösten Kohlendioxids und demzufolge unabhängig vom absoluten Wert des Drucks bei $T \sim 25^\circ\text{C}$ statt.

55

[0030] Die erfindungsgemässen Druckbehälter weisen ein Trennteil auf, das zur variablen Unterteilung des Innenraums des Druckbehälters in eine Treibmittelkammer und eine Vorratskammer befähigt ist. Als solches Trennteil eignen sich sämtliche Mittel, die in vorbekannten Druckbehältern mit unterteiltem Innenraum, etwa in Druckbehältern des eingangs erwähnten Typs "bag-in- α -can", "can-in- α -can" oder des Typs mit beweglichem Kolben eingesetzt werden. Die

Materialien für das Trennteil sind unkritisch, soweit sie sich nicht in dem jeweiligen Polyethylenglykol und/oder Mono- oder Diether des Polyethylenglykols lösen. Materialien für membranartige Trennteile sind etwa flexible, durch Vernetzung unlöslich gemachte Kunststoffe, etwa vulkanisierte Gummis oder Latex, oder quervernetzte Polyester oder Polyetherpolyester. Geeignet sind auch Laminatfolien oder reine Metallfolien, etwa aus Aluminium. Das Trennteil sollte, wegen
 5 der Verwendung der flüssigen Phase beim Treibmittel, zur flüssigkeitdichten Unterteilung zwischen Vorratskammer und Treibmittelkammer befähigt sein. Bevorzugt bildet das Trennteil auch eine gasdichte Barriere zwischen Vorratskammer und Treibmittelkammer. Bevorzugt ist bei den erfindungsgemässen Druckbehältern das Trennteil als ein beweglicher Kolben oder als ein dehnbarer und/oder faltbarer Innenbeutel ausgebildet.

[0031] Der erfindungsgemässe Druckbehälter kann auch ein Ventil und einen Sprühkopf aufweisen, so dass das Gut durch Betätigen des Sprühkopfs und des Ventils kontrolliert an die Umgebung abgegeben werden kann. Der erfindungsgemässe Druckbehälter ist dann bevorzugt ein Aerosolbehälter oder eine Sprühdose. Als Alternative kann er auch eine Kartusche sein, die noch kein Auslassventil aufweist und bei der erst durch Einspannen in eine Entnahmevorrichtung ein Loch in die Behälterwand gestochen und dieses gleichzeitig mit einem Entnahmeventil verschlossen wird.

[0032] Der Begriff "mindestens ein Teil der Länge der Mittelachse", wie er in den Ansprüchen verwendet wird, bedeutet bevorzugt mindestens 50 Längenprozent, bezogen auf die Gesamtlänge der Mittelachse des Innenraums. Als "Mittelachse" wird im Fall eines nicht rotationssymmetrischen Innenraums die längstmögliche gerade Linie verstanden, die innerhalb des Innenraums gelegt werden kann und die durch die beiden geometrischen Durchstosspunkte dieser Linie durch die Innenseite der Wand des Innenraums definiert ist; bei rotationsymmetrischen Innenräumen ist die Mittelachse die Rotationsachse. Die Gesamtlänge der Mittelachse ist in allen Fällen durch die beiden geometrischen Durchstosspunkte der Mittelachse durch die Innenseite der Wand des Innenraums definiert. Der Begriff "mindestens ein Teil des Innenraums", wie er in den Ansprüchen verwendet wird, bedeutet bevorzugt mindestens 70 Volumenprozent, bezogen auf das Gesamtvolumen des Innenraums.

[0033] Der Innenraum weist bei allen Ausführungsformen des erfindungsgemässen Druckbehälters bevorzugt über mindestens einen Teil der Länge der Mittelachse des Innenraums rotationssymmetrische, insbesondere zylindrische Form auf.

[0034] Das Gut, das in die erfindungsgemässen Druckbehälter eingefüllt werden kann, ist ein bei der Temperatur, bei dem der erfindungsgemässe Druckbehälter eingesetzt wird, gasförmiges, flüssiges Gut oder ein feinteiliges trockenes oder in einer Flüssigkeit suspendiertes Gut, wie es auch in den vorbekannten Druckbehältern, insbesondere vorbekannten Aerosolbehältern, verwendet wird. Als "feinteilig" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung verstanden, dass
 30 das feinteilige Gut über eine übliche Sprühdüse versprüht werden kann. Bevorzugt wird unter "feinteilig" eine Partikelgrösse verstanden, die von etwa 0.1 μm bis etwa 100 μm Teilchendurchmesser (gemessen als "Mass Median Aerodynamic Diameter" MMAD) verstanden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird unter "feinteilig" auch eine Partikelgrösse in einem inhalierbaren Grössenbereich von etwa 1 bis etwa 6 μm verstanden.

[0035] Die erfindungsgemässen Druckbehälter können in Analogie zu vorbekannten Druckbehältern hergestellt und befüllt werden. Insbesondere können die Ausgestaltungen für Ventile und Sprühköpfe, die für die erfindungsgemässen Druckbehälter verwendet werden, analog zu den vorbekannten Druckbehältern, etwa des eingangs erwähnten Typs "bag-in-a-can", sein.

[0036] In der Regel geht man von einem aus einem geeigneten Material vorgeformten Behälterrohling aus. Der Rohling kann aus einem druckfesten thermoplastischen Kunststoff, etwa aus Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer, Polycarbonat oder einem Polyester wie Polyethylenterephthalat, oder bevorzugt aus einem Metallblech wie etwa rostfreiem Stahlblech oder Aluminiumblech bestehen. Der Rohling weist bevorzugt die Form eines Zylinders auf, der in Richtung zu seiner oberen Deckfläche hin unter Verrundung verjüngt sein kann. Die Herstellung dieses Rohlings kann in an sich bekannter Weise durch Spritzguss (bei Kunststoffbehältern) oder durch Kalt- oder wahlweise Warmfliesspressen (bei Metallbehältern) erfolgen.

[0037] Im Folgenden werden einige beispielhafte Abfüllverfahren beschrieben:

1) Ein Druckbehälter, bei dem die Unterteilung zwischen Vorratskammer und Treibmittelkammer durch einen Kolben, eine Membran oder einen Beutel erfolgt, kann befüllt werden, indem ein Behälterrohling, der an seinem oberen Ende noch offen ist und der eine vorzugsweise nach innen gewölbte Bodenfläche mit einer verschliessbaren Öffnung aufweist, verwendet wird (dieses Verfahren ist analog zu dem in der EP-A-0 017 147 beschriebenen Verfahren).
 50 Der Kolben wird durch das noch offene obere Ende des Rohlings bis zu einer gewünschten Tiefe im Behälterrohling, die weitgehend das Volumenverhältnis zwischen Vorratskammer (oberhalb des Kolbens) und Treibmittelkammer (unterhalb des Kolbens) bestimmen wird, eingeführt. Bei dieser Ausführungsform wird der Behälterrohling erst nach dem Einführen des Kolbens verjüngend verrundet, sofern dies erwünscht ist. Anschliessend wird das Gut von oben
 55 eingefüllt, so dass es auf den Kolben zu liegen kommt, und die obere Öffnung mit einem Teller, der gewünschtenfalls ein Auslassventil aufweisen kann, unter Umbördelung mit dem Rand der Öffnung verschlossen. Als letzter Schritt wird durch die Öffnung im Boden des Rohlings das Treibmittel bis zum gewünschten Druck eingefüllt und die Öffnung mit einem geeigneten Stopfen verschlossen.

2) Ein Druckbehälter, der zur Unterteilung ein Innenbeutel oder eine Membran aufweist, kann wie folgt befüllt werden: Der Innenbeutel oder die Membran wird durch die obere Öffnung eines Behälterrohlings wie bei 1) beschrieben (der aber hier oben bereits verjüngt sein kann) eingeführt und auf dem Rand der Öffnung ringsum dicht festgehalten. Anschliessend wird das Gut von oben durch die obere Öffnung eingefüllt. Dabei wird im Rohling der Innenbeutel durch die Füllung entfaltet oder die Membran gedehnt und so im oberen Teil des Rohlings eine mit dem Gut ausgefüllte Vorratskammer ausgebildet. Anschliessend wird die Öffnung mit dem auf ihrem Rand dicht aufliegenden Teil des Beutels oder der Membran mittels eines Tellers, der wahlweise ein Ventil aufweisen kann, unter Umbördelung gasdicht verschlossen. Zum Schluss wird wiederum durch die Öffnung im Boden des Rohlings das Treibmittel bis zum gewünschten Druck eingefüllt und die Öffnung mit einem geeigneten Stopfen verschlossen.

3) Ein Druckbehälter mit Innenbeutel als Trennteil und mit Ventil kann auch ausgehend von einem Behälterrohling hergestellt werden, der einen Boden ohne Öffnung aufweist. Als erster Schritt wird in den Rohling von oben eine vorbestimmte Menge Treibmittel eingefüllt. Dann wird ein Teller, der ein Ventil aufweist und an dem der Innenbeutel oder die Membran bereits gasdicht befestigt ist, auf den Rand des vorgängig mit Treibmittel befüllten Rohlings aufgef lanscht oder aufgebördelt. Der Innenbeutel oder die Membran sind hier noch frei von dem zu versprühenden Gut. Vorzugsweise weist hier der Teller ein mit dem Ventil verbundenes hohles und mit Löchern versehenes Steigrohr auf, auf das der Innenbeutel oder die Membran zunächst aufgelegt oder aufgewickelt ist. Dieses Steigrohr kommt beim Anflanschen oder Anbördeln des Deckels in den Innenraum des Behälterrohlings hinein. Nach dem Anflanschen oder Anbördeln des Tellers wird das Gut durch den Ventilstem mit einem Druck, der grösser ist als der in dem Behälterrohling herrschende Innendruck des Treibmittels, in den Innenbeutel oder die Membran eingefüllt. Wenn das besagte Steigrohr verwendet wird, fliesst das Gut durch den Ventilstem in das Steigrohr und bläht über die in dem Steigrohr vorhandenen Löcher den Innenbeutel auf.

4) Ein Druckbehälter mit Innenbeutel oder des Typs "can-in- α -can", mit Ventil, kann wie folgt befüllt werden: Zunächst wird der Innenbeutel oder die Innendose, die noch unbefüllt oder schon befüllt sein können, in den Innenraum des Behälterrohlings eingebracht. Ein Ventil wird mit seinem Ventilteller allenfalls nur lose, jedenfalls aber nicht flüssigkeitsdicht, auf den Rand des Behälterrohlings aufgesetzt, oder wird in sehr geringem Abstand über dem Rand des Behälterrohlings gehalten. Über den Behälterrohling und den allenfalls lose aufsitzenden Ventilteller wird von oben her eine Füllvorrichtung nach dem Prinzip einer Glocke gestülpt, welche von aussen her fluiddicht an der Aussenwand des Behälterrohlings anliegt, was durch eine entsprechende Dichtung erreicht werden kann. Da der Ventilteller nicht dicht auf dem Rand des Behälterrohlings aufliegt, kann dann mit Hilfe der Füllvorrichtung durch den nicht fluiddichten Spalt zwischen Ventilteller und Rand des Behälterrohlings das unter Druck stehende Treibmittel in den Innenraum des Behälterrohlings eingebracht werden. Nach dem Befüllen des Innenraums mit dem Treibmittel muss der Ventilteller mit dem Rand des Behälterrohlings gasdicht verbunden werden, was typischerweise mit Hilfe einer im Ventilteller angeordneten Dichtung und wiederum durch Umbördeln des Rands des Ventiltellers erfolgt. Ist dies erfolgt, kann, wenn der Innenbeutel oder die Innendose nicht bereits mit dem zu versprühenden Gut befüllt war, das Befüllen mit dem Gut durch den Ventilstem hindurch erfolgen.

5) Wenn ein Behälter mit Kolben als Trennteil verwendet wird, kann auch ein zylindrischer Behälterrohling, der oben zu ist und wahlweise bereits ein Ventil aufweist, dessen Boden aber noch offen ist, verwendet werden. Hier wird zunächst in den umgekehrten Behälterrohling eine vorbestimmte Menge des Gutes eingefüllt, dann wird der Kolben bis zu einer gewünschten Tiefe in den Rohling heruntergestossen. Dann wird eine geeignete Menge des Treibmittels eingefüllt und auf das untere Ende des Behälterrohlings unter Druck ein Behälterboden aufgef lanscht.

[0038] Einige der in den erfindungsgemässen Druckbehältern einsetzbaren Treibmittel sind selber neu und sind daher auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Es handelt sich um Treibmittel, die bestehen aus: a) einer Gasphase, die Kohlendioxid umfasst, und b) einer flüssigen Phase, die mehr als 90 Gewichtsprozent, bezogen auf die flüssige Phase, eines Polyethylenglykols und gelöstes Kohlendioxid umfasst, mit der Massgabe, dass die Verbindung nicht Polyethylenglykol 400 ist.

[0039] Die oben gemachten Aussagen betreffend bevorzugte Molekulargewichtsbereiche und die Gehalte an Polyethylenglykol in der flüssigen Phase sind auch für die erfindungsgemässen Treibmittel anwendbar.

[0040] Unter Bezugnahme auf die Figuren werden nun konkrete Ausgestaltungsformen des erfindungsgemässen Druckbehälters beschrieben.

Figur 1 zeigt einen zylindrischen Aerosolbehälter mit einer Aussenwand 1 aus Aluminiumblech, der in seinem Innenraum einen Innenbeutel 2 aufweist, der den Innenraum in eine Vorratskammer 3 und eine Treibmittelkammer 4 unterteilt. Die Treibmittelkammer 4 enthält ein erfindungsgemässes Treibmittel. Dieses besteht aus einer gasförmigen Phase 5 mit einem Gesamtdruck in der Gasphase von typisch etwa 5 bar, wobei das Verhältnis Partialdruck

Kohlendioxid zu Gesamtdruck etwa 0,98 betragen kann, und aus einer flüssigen Phase 6, die im Wesentlichen aus Polyethylenglykol mit M_w 300 und darin gelöstem Kohlendioxid besteht. Die Vorratskammer 3 ist mit einem flüssigen Gut 7 gefüllt, das mittels eines üblichen Ventils (in der Figur nicht gezeigt) und mittels eines üblichen Sprühkopfs 8 aus dem Aerosolbehälter versprüht werden kann. Links ist der gefüllte Aerosolbehälter gezeigt, rechts der Aerosolbehälter nach weitgehender Entleerung, wobei sich die Membran 2 nach oben zusammengezogen hat.

Figur 2 zeigt einen erfindungsgemässen Aerosolbehälter mit einer Aussenwand 1 aus nichtrostendem Stahlblech. Sein Innenraum ist mittels eines Innenbeutels 2 in eine Vorratskammer 3 und eine Treibmittelkammer 4 unterteilt. Die Vorratskammer 3 ist mit einem feinteiligen Gut 9 gefüllt (etwa einem Trockenpulver von inhalierbarer Teilchengrösse). Die Treibmittelkammer 4 enthält ein Treibmittel, das aus einer Gasphase 5 und einer flüssigen Phase 6 besteht. Die Gasphase weist einen Gesamtdruck von typisch etwa 4 bar auf, wobei das Verhältnis Partialdruck Kohlendioxid zu Gesamtdruck etwa 0,99 betragen kann. Die flüssige Phase 6 besteht im Wesentlichen aus PEG mit M_w 250 und darin gelöstem Kohlendioxid. Bei dieser Ausführungsform weist der Innenbeutel 2 in seinem Inneren ein hohles Steigrohr 10 mit Durchtrittsöffnungen 11 auf. Beim Komprimieren und/oder Zusammenfallen des Innenbeutels 2 (rechte Seite der Figur 2) wird das zu versprühende Gut 9 durch die Öffnungen 11 in das Steigrohr 10 gedrückt; das Steigrohr 10 führt zu dem im Inneren des Sprühkopfs 8 angeordneten nicht sichtbaren Ventil.

Figur 3 zeigt einen erfindungsgemässen Aerosolbehälter mit einer Aussenwand 1 aus nichtrostendem Stahlblech. Der Innenraum des Aerosolbehälters ist mittels eines Kolbens 12, der etwa aus PVC bestehen kann, in eine Vorratskammer 3 und eine Treibmittelkammer 4 unterteilt. Diese Ausführungsform des Aerosolbehälters weist über mindestens einen Teil der Länge der Mittelachse einen konstant geformten, vorzugsweise zylindrischen Querschnitt auf. In der Figur ist die Mittelachse als gestrichelte Linie gezeigt. Der Kolben 12 ist passgenau zum Querschnitt des Innenraums. Die Vorratskammer enthält ein flüssiges zu versprühendes Gut 7. Die Treibmittelkammer 4 enthält ein Treibmittel, das aus einer Gasphase 5 und einer flüssigen Phase 6 besteht. Die Gasphase weist einen Gesamtdruck von typisch etwa 4 bar auf, wobei das Verhältnis Partialdruck Kohlendioxid zu Gesamtdruck etwa 0,95 betragen kann. Die flüssige Phase 6 besteht im Wesentlichen aus dem Dibutylether eines Polyethylenglykols, der ein M_w von etwa 350 aufweist, und darin gelöstem Kohlendioxid. Auf dem Kopf des Aerosolbehälters ist ein Sprühkopf 8 angebracht, der in seinem Inneren ein Auslassventil aufweist (in der Figur nicht gezeigt). Rechts ist in Figur 3 gezeigt, wie das Volumen der Vorratskammer 3 sich durch Heraufschieben des Kolbens 12 sich verringert hat.

Figuren 4 bis 6 zeigen die Abhängigkeit des Drucks in der Treibmittelkammer von der Temperatur, wenn die flüssige Phase PEG mit M_w 300 oder PEG-Dibutylether enthält. Für diese Messungen wurden als simulierte Treibmittelkammer plastifizierte Glasflaschen von 100 ml Volumen verwendet. Diese wurden zunächst geclincht und evakuiert, in die evakuierten Glasflaschen wurde die flüssige, noch kohlendioxidfreie Phase des Treibmittels (etwa 10 g) mit einer Spritze injiziert. Anschliessend wurde unter Schütteln die gewünschte Menge CO_2 von der Gasflasche in die Glasflaschen gegeben, bis nach Äquilibrierung bei 25°C der gewünschte Ausgangsdruck erzielt war. Es wurden drei verschiedene Ausgangsdrücke gewählt (Figur 4: 2,5 bar; Figur 5: ca. 5 bar; Figur 6: 7 bar). Der Druck wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. -15°C wurde in einer Salzlösung, die zuvor im Tiefkühler gekühlt wurde, erreicht. 8°C wurden durch Äquilibrierenlassen im Kühlschrank erzielt. Auf die Temperaturen von 20°C, 25°C, 30°C, 40°C und 50°C wurden die Glasflaschen jeweils in einem Wasserbad temperiert. Der nach Äquilibrierung vorhandene Druck wurde mittels eines Handmanometers gemessen.

[0041] Derselbe experimentelle Versuchsaufbau wie für die Figuren 4 bis 6 verwendet erlaubt es auch, bei gegebener, konstanter Temperatur die Abhängigkeit des Drucks in der Gasphase von der Gesamtmenge des zugeführten Kohlendioxids zu bestimmen. So wurde etwa für PEG 300 bei 25°C gefunden:

P (T=25°C) [bar]	3	4,75	7
wt % (CO_2)	1,6	2,8	4,0
x_{CO_2}	0,0998	0,1641	0,2212

[0042] Mit den P / x_{CO_2} - Werten aus der obigen Tabelle lässt sich für PEG 300 mittels linearer Regression das H und H_0 für die oben erwähnte Formel (2) bestimmen.

[0043] Figuren 7 und 8 zeigen die gemessene Abhängigkeit des Drucks P in der Treibmittelkammer von erfindungsgemässen Aerosolbehältern (Sprühdosen) in Abhängigkeit von versprühten Volumen ΔV . Die jeweilige noch kohlendioxidfreie flüssige Phase wurde in einem Mischzylinder, der einem Maximaldruck von 10 bar standhält, vorgelegt und verschlossen. Über ein Steckventil mit integriertem Hahn wurde die flüssige Phase mit CO_2 versetzt. Um die flüssige

Phase vollständig mit CO₂ zu sättigen, wurde CO₂ eingelassen, bis ein Druck von 10 bar im Mischzylinder war. Das Ventil wurde verschlossen und der Messzylinder kräftig geschüttelt bis der Druck auch unter Schütteln konstant blieb. Anschliessend wurde wieder CO₂ eingelassen. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis der gewünschte Druck im Mischzylinder auch nach dem Schütteln nicht unterschritten wurde. Anschliessend wurde das so vorgängig hergestellte Treibmittel, das etwa 5 Gewichtsprozent Kohlendioxid enthielt, ohne Gasphase mit einer Pumpe in die Abfüllmaschine ("Pamasol" Produktfüller) gepumpt und in handelsübliche Dosen mit Innenbeutel abgefüllt. Das Nennvolumen der Dosen betrug je 118 ml, das Volumen ihres Innenbeutels betrug 60 ml, und die abgefüllte Menge Treibmittel war 12 g pro Dose. Zur Simulierung eines zu versprühenden Doseninhalts wurde mit dem Produktfüller Wasser in den Innenbeutel gefüllt. Der schlussendliche Anfangsdruck in den Dosen ist in den Figuren 7 und 8 als y-Achsenabschnitt sichtbar. Anschliessend wurde das Wasser aus der Dose versprüht und der Druck als Funktion des Massenverlusts der Spraydose gemessen (1 g Massenverlust = 1 ml versprühtes Volumen) und grafisch aufgetragen.

Patentansprüche

1. Druckbehälter zur Aufnahme eines unter Druck stehenden gasförmigen, flüssigen oder feinteiligen Gutes (7, 9), umfassend eine Wand (1) mit einer Wandinnenseite, die einen Innenraum des Druckbehälters definiert; ein sich in dem Innenraum befindendes Trennteil (2, 12), das den Innenraum in eine Vorratskammer (3) und in eine Treibmittelkammer (4) unterteilt, wobei die Vorratskammer das Gut (7, 9) umfasst und die Treibmittelkammer (4) ein Treibmittel umfasst, wobei das Trennteil (2, 12) zur flüssigkeitsdichten Unterteilung in Vorratskammer (3) und Treibmittelkammer (4) und, unter Einwirkung des Treibmittels, zur Variierung des Volumenverhältnisses zwischen Vorratskammer (3) und Treibmittelkammer (4) zugunsten der Treibmittelkammer (4) befähigt ist; wobei der Druckbehälter **dadurch gekennzeichnet ist, dass** das Treibmittel besteht aus:
 - a) einer Gasphase (5), die Kohlendioxid umfasst, und
 - b) einer flüssigen Phase (6), die eine aus den Polyethylenglykolen und ihren (C₁-C₄) Monoethern und (C₁-C₄) Diethern ausgewählte Verbindung und darin gelöstes Kohlendioxid umfasst.
2. Druckbehälter nach Anspruch 1, wobei das Trennteil ein dehnbare und/oder faltbare Innenbeutel (2) ist, der durch Kontraktion und/oder Zusammenfallen zur Variierung des Volumenverhältnisses zwischen Vorratskammer (3) und Treibmittelkammer (4) befähigt ist.
3. Druckbehälter nach Anspruch 1, wobei der Innenraum eine Mittelachse und über mindestens einen Teil der Länge dieser Mittelachse, der zusammenhängend ist, einen hinsichtlich Form und Fläche konstanten, zur Mittelachse senkrecht stehenden Querschnitt aufweist, und wobei das Trennteil ein beweglicher Kolben (12) ist, der passgenau an die Wandinnenseite anliegt und mittels Bewegung entlang des besagten Teils der Mittelachse zur Variierung des Volumenverhältnisses zwischen Vorratskammer (3) und Treibmittelkammer (4) befähigt ist.
4. Druckbehälter nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei mindestens ein Teil des Innenraums eine zylindrische Form aufweist.
5. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der summierte Anteil von Polyethylenglykol und Polyethylenglykolmonoether und Polyethylenglykoldiether und gelöstem Kohlendioxid in der flüssigen Phase (6) mehr als 90 Gewichtsprozent, eher bevorzugt mindestens 95 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt mindestens 98 Gewichtsprozent, bezogen auf die flüssige Phase (6), beträgt.
6. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyethylenglykol oder der Polyethylenglykolmonoether oder der Polyethylenglykoldiether ein M_w im Bereich von 200 bis 600, eher bevorzugt 200 bis 390 und besonders bevorzugt von etwa 300 aufweist.
7. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Phase ein Polyethylenglykol oder ein Polyethylenglykol-1,4-dibutylether umfasst.
8. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Gasphase (5) des Treibmittels das Verhältnis von Partialdruck des Kohlendioxids zum Gesamtdruck mindestens 0,90, eher bevorzugt mindestens 0,95 und besonders bevorzugt mindestens 0,98 ist.
9. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mittels eines Ventils zur

EP 2 013 114 B1

kontrollierten Abgabe des Gutes aus der Vorratskammer (3) befähigt ist.

5 10. Druckbehälter nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mittels eines Sprühkopfs (8) zum Versprühen des Gutes befähigt ist.

11. Druckbehälter nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein Aerosolbehälter ist.

12. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** er eine Kartusche ist.

10 13. Treibmittel, bestehend aus

a) einer Gasphase (5), die Kohlendioxid umfasst, und

b) einer flüssigen Phase (6), die mehr als 90 Gewichtsprozent, eher bevorzugt mindestens 95 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt mindestens 98 Gewichtsprozent, bezogen auf die flüssige Phase (6), eines Polyethylenglykols und darin gelöstem Kohlendioxid umfasst;

mit der Massgabe, dass das Polyethylenglykol nicht Polyethylenglykol 400 ist.

20 14. Treibmittel nach Anspruch 13, wobei das Polyethylenglykol ein Polyethylenglykol mit M_w im Bereich von 200 bis 600, eher bevorzugt 200 bis 390 und besonders bevorzugt 300 ist.

25 15. Treibmittel nach Anspruch 13 oder 14, wobei der Anteil Polyethylenglykol und gelöstem Kohlendioxid in der flüssigen Phase (6) mehr als 90 Gewichtsprozent, eher bevorzugt mindestens 95 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt mindestens 98 Gewichtsprozent, bezogen auf die flüssige Phase (6), beträgt.

30 16. Treibmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei das Polyethylenglykol ein Polyethylenglykol mit M_w im Bereich von 200 bis 600, eher bevorzugt 200 bis 390 und besonders bevorzugt etwa 300 ist.

35 17. Treibmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei in der Gasphase (5) das Verhältnis von Partialdruck des Kohlendioxids zum Gesamtdruck mindestens 0,90, eher bevorzugt mindestens 0,95 und besonders bevorzugt mindestens 0,98 ist.

40 18. Verfahren zur kontrollierten Abgabe eines gasförmigen, flüssigen oder feinteiligen Gutes, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gut in der Vorratskammer (3) eines Druckbehälters nach einem der Ansprüche 1 bis 10 bereitgestellt wird, und das Gut mittels eines Ventils aus der Vorratskammer (3) des Druckbehälters kontrolliert abgegeben wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Gut mittels eines Sprühkopfs versprüht wird.

Claims

45 1. Pressure vessel for receiving a pressurized substance (7, 9) in gaseous, liquid or finely particulate form, said pressure vessel comprising a wall (1) with an inner wall face that defines an interior space of the pressure vessel; a separating part (2, 12) located in the interior space and dividing the interior space into a storage chamber (3) and into a propellant chamber (4), wherein the storage chamber contains the substance (7, 9) and the propellant chamber (4) contains a propellant, wherein the separating part (2, 12) is able to permit liquid-tight division into storage chamber (3) and propellant chamber (4) and, under the action of the propellant, is able to vary the volume ratio between storage chamber (3) and propellant chamber (4) in favour of the propellant chamber (4); and wherein the pressure vessel is **characterized in that** the propellant consists of:

a) a gas phase (5) comprising carbon dioxide, and

b) a liquid phase (6) comprising a compound chosen from the polyethylene glycols and their (C₁-C₄) monoethers and (C₁-C₄) diethers, and comprising carbon dioxide dissolved therein.

55 2. Pressure vessel according to claim 1, wherein the separating part is an extensible and/or foldable inner bag (2) which, by contraction and/or folding, is able to vary the volume ratio between storage chamber (3) and propellant chamber (4).

- 5 3. Pressure vessel according to claim 1, wherein the interior has a central axis and, extending along at least a part of the length of this central axis, which part is continuous, has a cross section that is constant in terms of its shape and surface area and that is perpendicular to the central axis, and wherein the separating part is a movable piston (12) which bears with an exact fit on the inner wall face and, by means of movement along said part of the central axis, is able to vary the volume ratio between storage chamber (3) and propellant chamber (4).
4. Pressure vessel according to one of the preceding claims, wherein at least a part of the interior has a cylindrical shape.
- 10 5. Pressure vessel according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the total amount of polyethylene glycol and polyethylene glycol monoether and polyethylene glycol diether and dissolved carbon dioxide in the liquid phase (6) amounts to more than 90 percent by weight, more preferably at least 95 percent by weight, and particularly preferably at least 98 percent by weight, relative to the liquid phase (6).
- 15 6. Pressure vessel according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the polyethylene glycol or the polyethylene glycol monoether or the polyethylene glycol diether has a M_w in the range of 200 to 600, more preferably of 200 to 390, and particularly preferably of approximately 300.
- 20 7. Pressure vessel according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** the liquid phase comprises a polyethylene glycol or a polyethylene glycol 1,4-dibutyl ether.
8. Pressure vessel according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** in the gas phase (5) of the propellant the ratio of the partial pressure of carbon dioxide to the total pressure is at least 0.90, more preferably at least 0.95, and particularly preferably at least 0.98.
- 25 9. Pressure vessel according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** it is able to dispense the substance from the storage chamber (3) in a controlled manner by means of a valve.
- 30 10. Pressure vessel according to claim 9, **characterized in that** it is able to spray the substance by means of a spray head (8).
11. Pressure vessel according to claim 10, **characterized in that** it is an aerosol container.
- 35 12. Pressure vessel according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** it is a cartridge.
13. Propellant, consisting of
- 40 a) a gas phase (5) comprising carbon dioxide, and
b) a liquid phase (6) comprising more than 90 percent by weight, more preferably at least 95 percent by weight, and particularly preferably at least 98 percent by weight, relative to the liquid phase (6), of a polyethylene glycol, and carbon dioxide dissolved therein;
- with the proviso that the polyethylene glycol is not polyethylene glycol 400.
- 45 14. Propellant according to claim 13, wherein the polyethylene glycol is a polyethylene glycol with a M_w in the range of 200 to 600, more preferably of 200 to 390, and particularly preferably of 300.
- 50 15. Propellant according to claim 13 or 14, wherein the proportion of polyethylene glycol and dissolved carbon dioxide in the liquid phase (6) amounts to more than 90 percent by weight, more preferably at least 95 percent by weight, and particularly preferably at least 98 percent by weight, relative to the liquid phase (6).
16. Propellant according to one of claims 13 to 15, wherein the polyethylene glycol is a polyethylene glycol with a M_w in the range of 200 to 600, more preferably of 200 to 390, and particularly preferably of approximately 300.
- 55 17. Propellant according to one of claims 13 to 16, wherein in the gas phase (5) the ratio of the partial pressure of carbon dioxide to the total pressure is at least 0.90, more preferably at least 0.95, and particularly preferably at least 0.98.

18. Method for controlled dispensing of a substance in gaseous, liquid or finely particulate form, **characterized in that** the substance is provided in the storage chamber (3) of a pressure vessel according to one of claims 1 to 10, and the substance is dispensed from the storage chamber (3) of the pressure vessel in a controlled manner by means of a valve.

19. Method according to claim 18, wherein the substance is sprayed by means of a spray head.

Revendications

1. Récipient à pression pour la réception d'un produit pressurisé (7, 9) sous forme gazeuse, liquide ou particulaire fine, comprenant une paroi (1) dotée d'un côté de paroi intérieur qui définit un espace intérieur du récipient à pression; une pièce de séparation (2, 12) se trouvant dans l'espace intérieur qui divise l'espace intérieur en une chambre de stockage (3) et en une chambre d'agent propulseur (4), la chambre de stockage comprenant le produit (7, 9) et la chambre d'agent propulseur (4) comprenant un agent propulseur, la pièce de séparation (2, 12) étant capable de diviser de façon étanche aux fluides en chambre de stockage (3) et en chambre d'agent propulseur (4), et étant capable de varier, sous l'effet de l'agent propulseur, le rapport volumique entre chambre de stockage (3) et chambre d'agent propulseur (4) en faveur de la chambre d'agent propulseur (4), le récipient à pression étant **caractérisé en ce que** l'agent propulseur consiste en

- a) une phase gazeuse (5) qui comprend du gaz carbonique, et
- b) une phase liquide (6) qui comprend un composé choisi parmi les polyéthylènes glycols et leurs mono-éthers en C₁ à C₄ et leurs diéthers en C₁ à C₄, et du gaz carbonique dissous dans celui-ci.

2. Récipient à pression selon la revendication 1, dans lequel la pièce de séparation est une poche interne (2) pouvant être étirée et/ou plissée, qui est capable de varier, par contraction et/ou repliement, le rapport volumique entre chambre de stockage (3) et chambre d'agent propulseur (4).

3. Récipient à pression selon la revendication 1, dans lequel l'espace interne présente un axe médian et, sur au moins une partie de la longueur de cet axe médian, ladite partie étant continue, une section perpendiculaire à l'axe médian qui est constante pour ce qui est de la forme et de la surface, et la pièce de séparation est un piston mobile (12) qui se situe de façon à s'ajuster exactement du côté de paroi intérieur et qui est capable de varier, par un mouvement le long de ladite partie de l'axe médian, le rapport volumique entre chambre de stockage (3) et chambre d'agent propulseur (4).

4. Récipient à pression selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une partie de l'espace intérieur présente une forme cylindrique.

5. Récipient à pression selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** dans la phase liquide (6) la proportion totale de polyéthylène glycol et de mono-éther de polyéthylène glycol et de diéther de polyéthylène glycol et de gaz carbonique dissous est supérieure à 90 % en poids, de manière davantage préférée est d'au moins 95 % en poids, et de manière particulièrement préférée est d'au moins 98 % en poids par rapport à la phase liquide (6).

6. Récipient à pression selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le polyéthylène glycol ou le mono-éther de polyéthylène glycol ou le diéther de polyéthylène glycol présente un M_w dans la gamme de 200 à 600, de manière davantage préférée de 200 à 390 et de manière particulièrement préférée d'environ 300.

7. Récipient à pression selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la phase liquide comprend un polyéthylène glycol ou un polyéthylène glycol-1,4-dibutyléther.

8. Récipient à pression selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** dans la phase gazeuse (5) de l'agent propulseur le rapport de pression partielle du gaz carbonique à la pression totale est d'au moins 0,90, de manière davantage préférée d'au moins 0,95, et de manière particulièrement préférée d'au moins 0,98.

9. Récipient à pression selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** est capable, à l'aide d'une soupape, à la distribution contrôlée du produit de la chambre de stockage (3).

10. Récipient à pression selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'il** est capable, à l'aide d'une tête de vaporisation

(8), de vaporiser le produit.

11. Récipient à pression selon la revendication 10, **caractérisé en ce qu'il** est un récipient d'aérosol.

5 12. Récipient à pression selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** est une cartouche.

13. Agent propulseur, consistant de

10 a) une phase gazeuse (5) qui comprend du gaz carbonique, et

b) une phase liquide (6) qui comprend plus de 90 % en poids, de manière davantage préférée au moins 95 % en poids et de manière particulièrement préférée au moins 98 % en poids, par rapport à la phase liquide (6), d'un polyéthylène glycol et du gaz carbonique dissous dans celui-ci ;

15 sous réserve que le polyéthylène glycol ne soit pas du polyéthylène glycol 400.

14. Agent propulseur selon la revendication 13, dans lequel le polyéthylène glycol est un polyéthylène glycol avec un M_w dans la gamme de 200 à 600, de manière davantage préférée de 200 à 390, et de manière particulièrement préférée de 300.

20 15. Agent propulseur selon la revendication 13 ou 14, dans lequel dans la phase liquide (6) la proportion de polyéthylène glycol et de gaz carbonique dissous est supérieur à 90 % en poids, de manière davantage préférée d'au moins 95 % en poids, et de manière particulièrement préférée d'au moins 98 % en poids par rapport à la phase liquide (6).

25 16. Agent propulseur selon l'une des revendications 13 à 15, dans lequel le polyéthylène glycol est un polyéthylène glycol avec M_w dans la gamme de 200 à 600, de manière davantage préférée de 200 à 390, et de manière particulièrement préférée d'environ 300.

30 17. Agent propulseur selon l'une des revendications 13 à 16, dans lequel dans la phase gazeuse (5) le rapport de pression partielle du gaz carbonique à la pression totale est d'au moins 0,90, de manière davantage préférée d'au moins 0,95, et de manière particulièrement préférée d'au moins 0,98.

35 18. Procédé de distribution contrôlée d'un produit sous forme gazeuse, liquide ou particulaire fine, **caractérisé en ce que** le produit est mis à disposition dans la chambre de stockage (3) d'un récipient à pression selon l'une des revendications 1 à 10, et que le produit est distribué d'une manière contrôlée au moyen d'une soupape de la chambre de stockage (3) du récipient sous pression.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le produit est vaporisé au moyen d'une tête de vaporisation.

Fig. 1

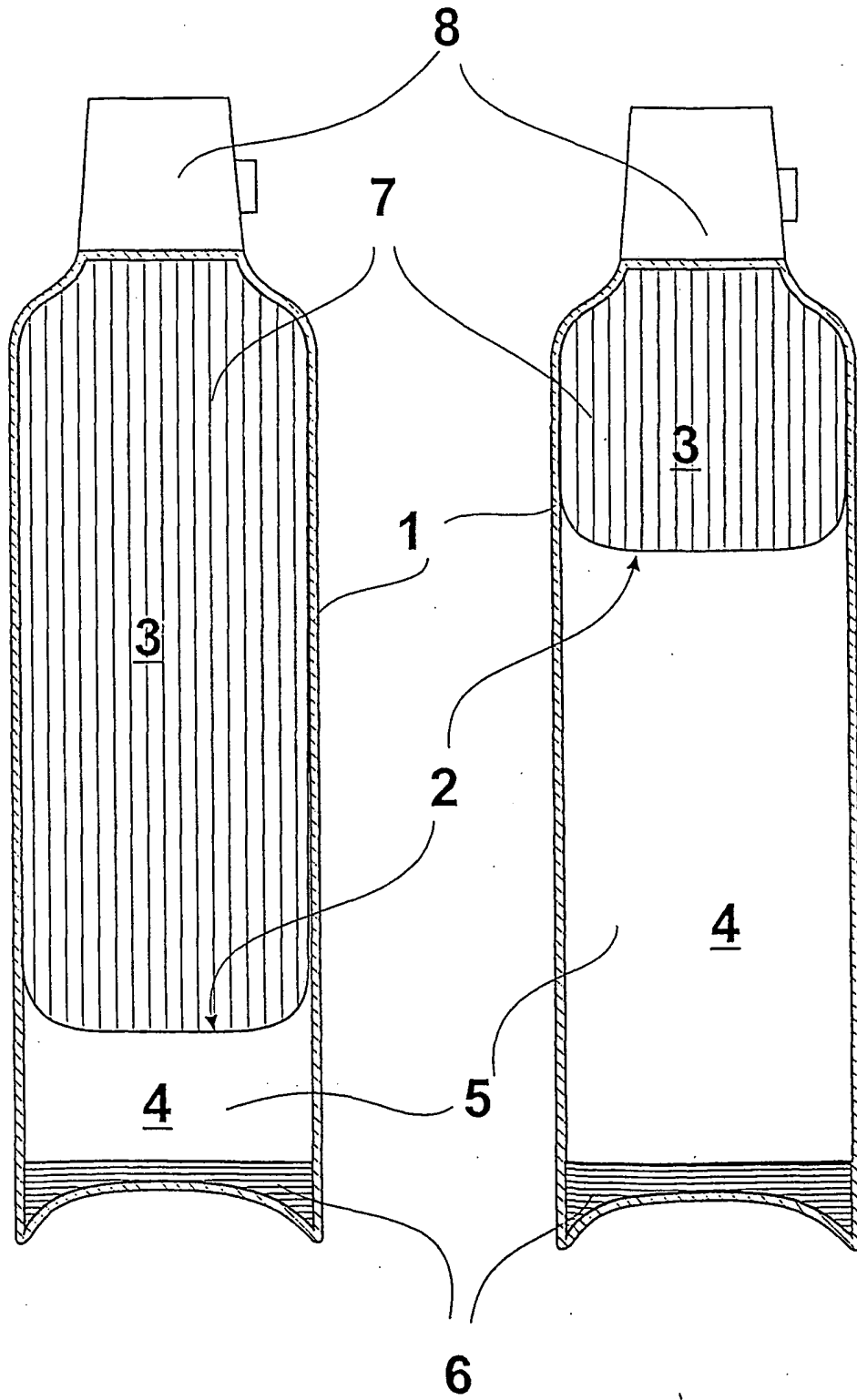


Fig. 2

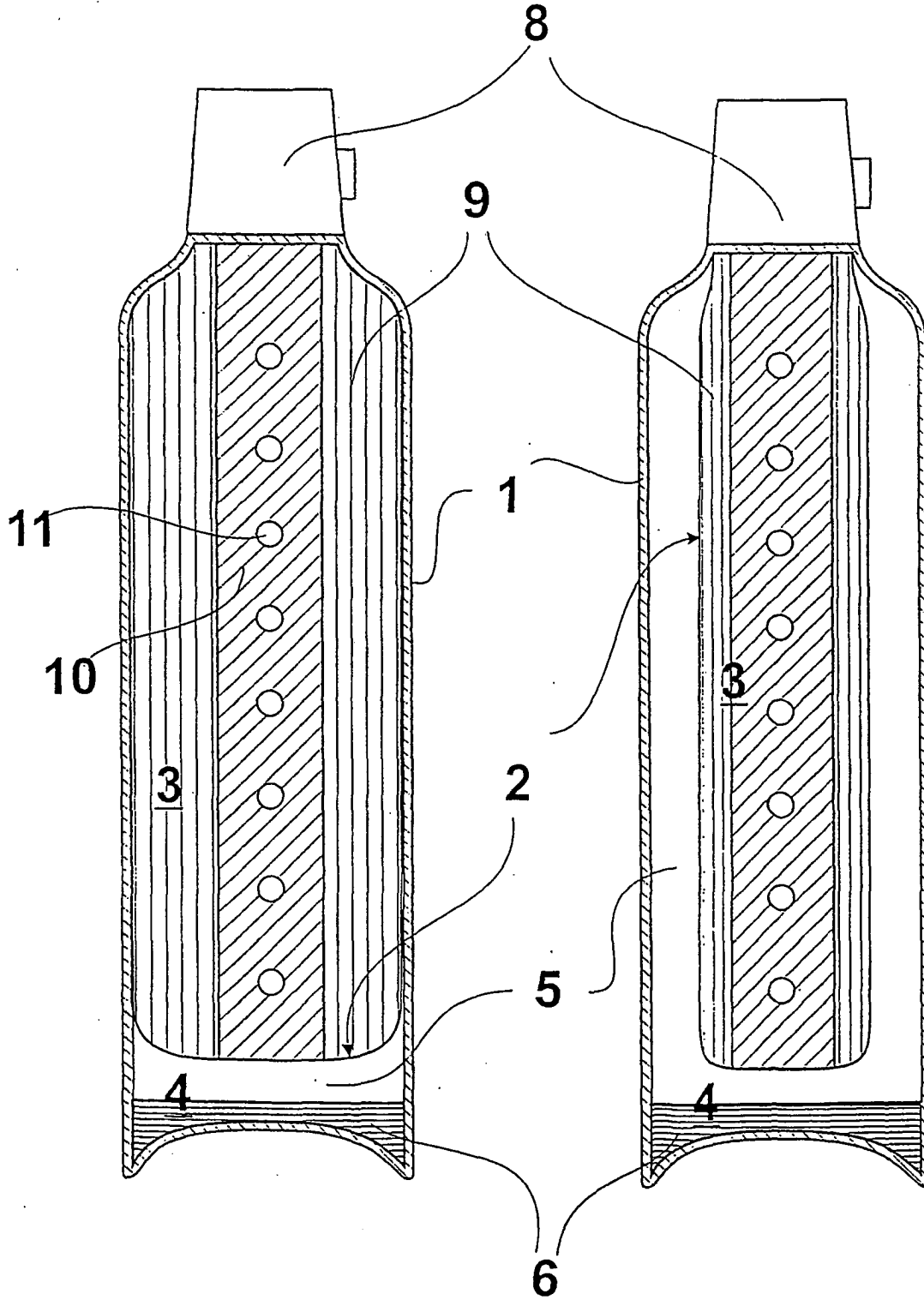


Fig. 3

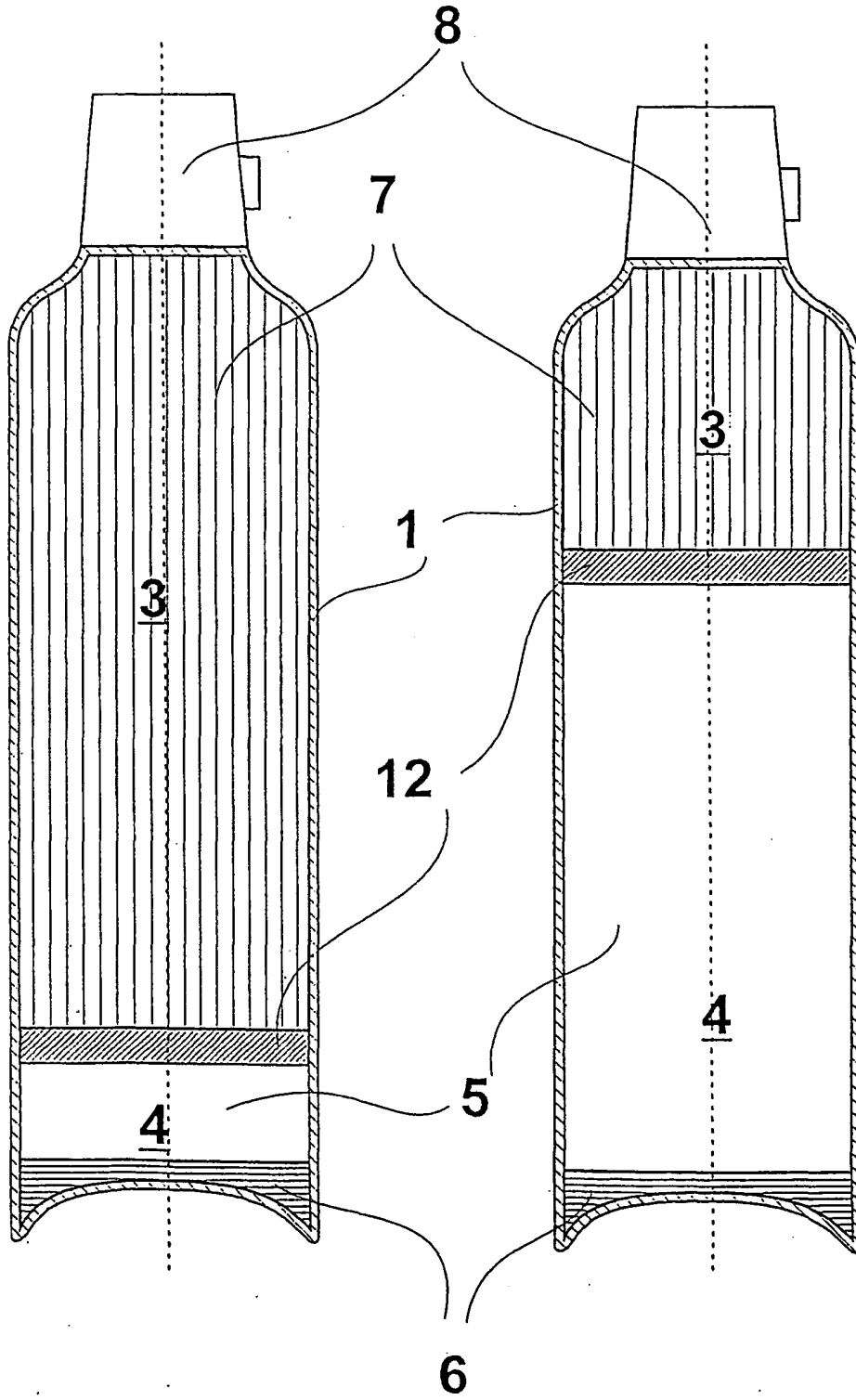


Fig. 4

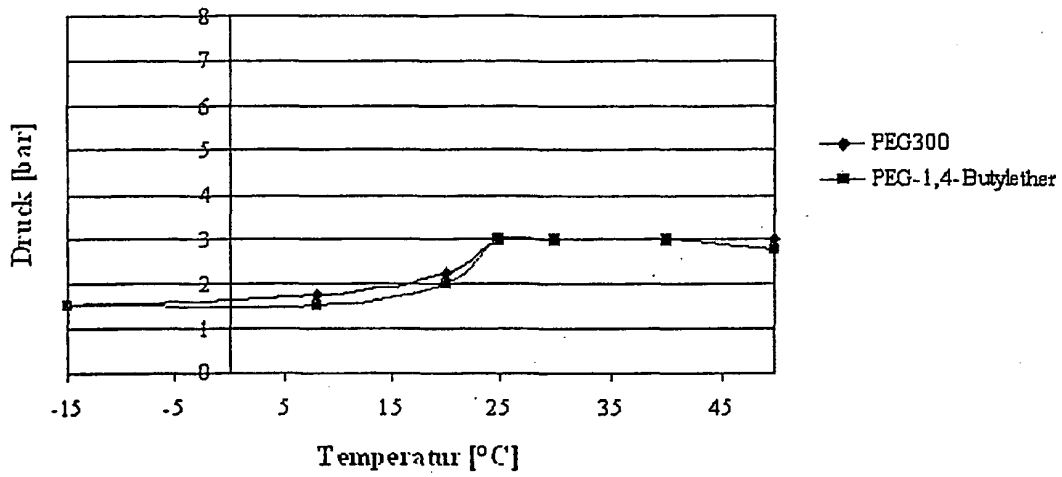


Fig. 5

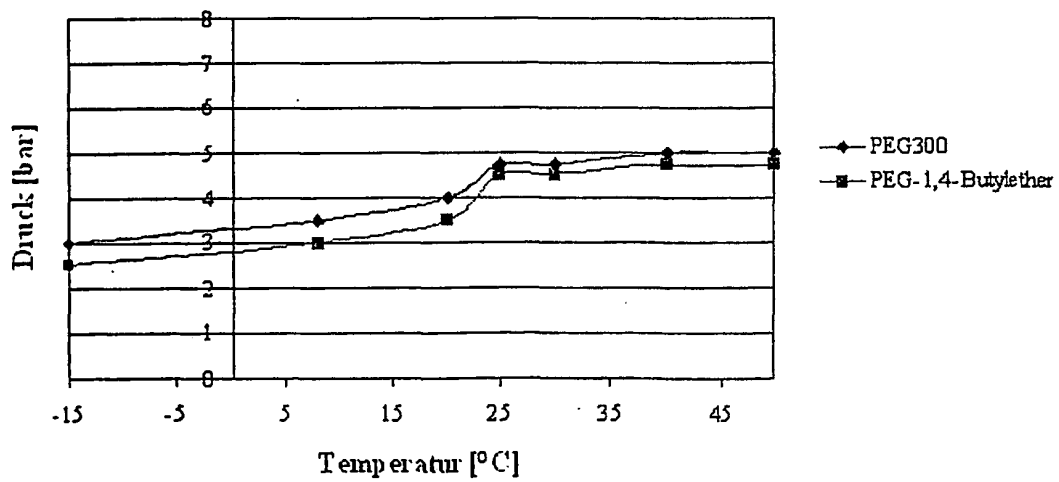


Fig. 6

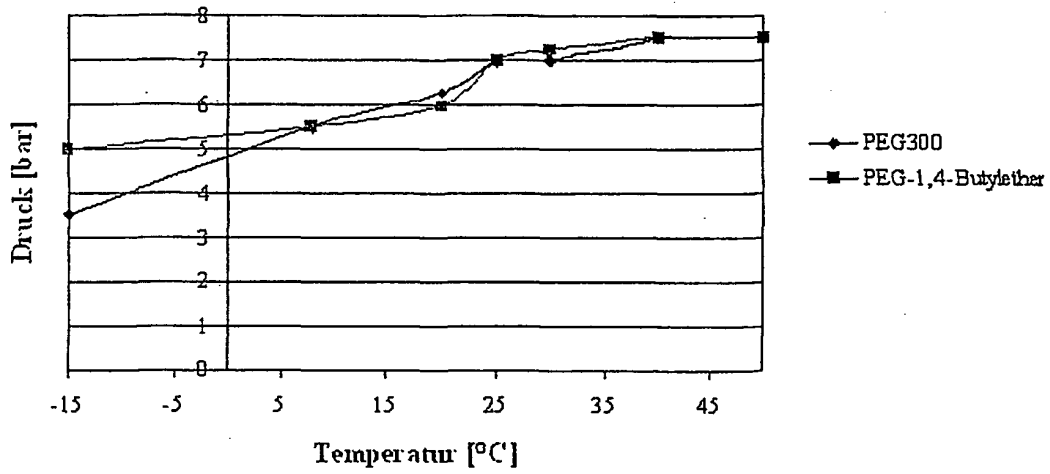


Fig. 7

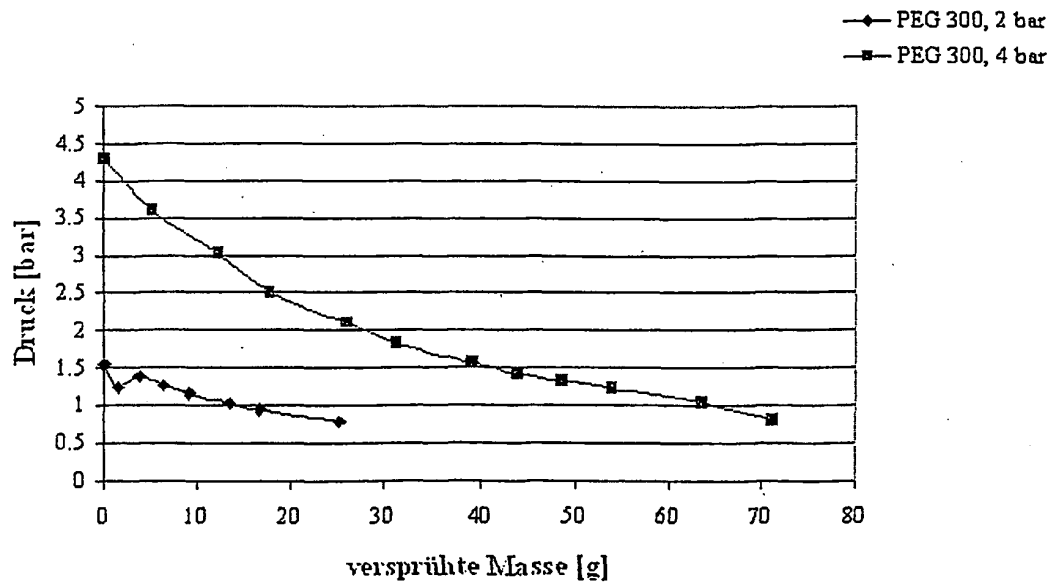
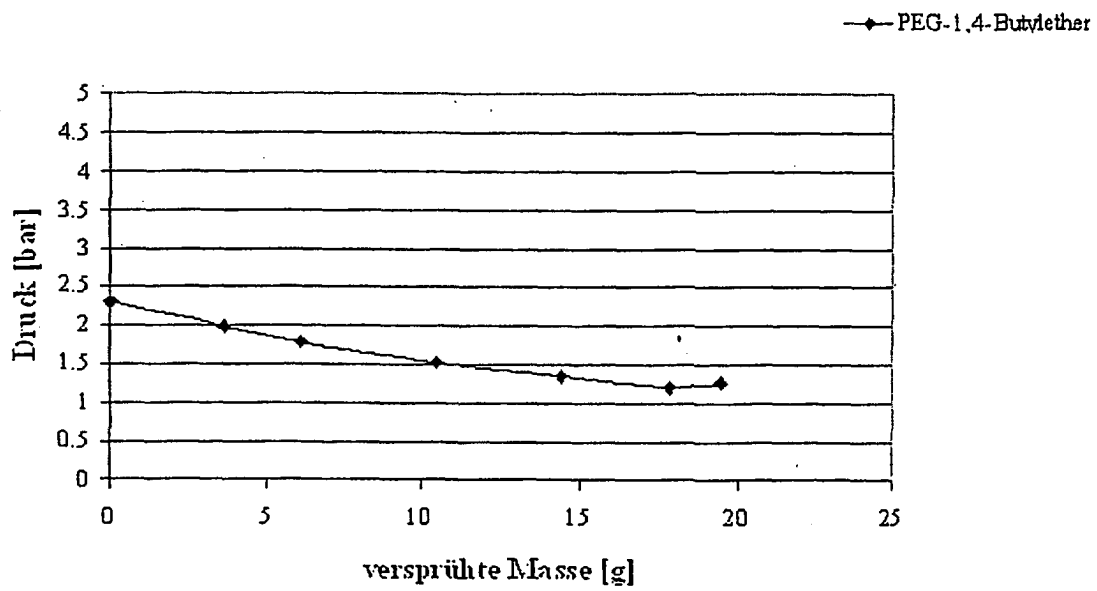


Fig. 8



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0017147 A [0037]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- ACS Symposium Series, 2002, 166-180 [0007]
- Canadian Journal of Chemical Engineering, 2005, vol. 83 (2), 358-361 [0008]