

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

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
15. Mai 2014 (15.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/072236 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**D01F 9/10** (2006.01) **D01F 9/22** (2006.01)  
**D01F 9/12** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/072895

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. November 2013 (04.11.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2012 220 341.9  
8. November 2012 (08.11.2012) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE];  
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **BERGHAHN, Matthias**  
[DE/DE]; Endstraße 16, 47445 Moers (DE). **BAILEY,  
David** [DE/DE]; Dorotheenstieg 1, 45657 Recklinghausen  
(DE). **SCHÜTTE, Rüdiger** [DE/DE]; Pfaffstättner Straße  
14, 63755 Alzenau-Hörstein (DE). **SCHAAK, Senada**  
[BA/DE]; Katharina-Staritz-Str. 10, 60438 Frankfurt am  
Main (DE). **GLÖCKLER, Bernd** [DE/DE]; Im Lochseif

49, 63517 Rodenbach (DE). **MÜLLER, Thomas**  
[DE/DE]; Leimenkautenfeld 2, 63674 Altenstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CARBON FIBRE PRODUCTION WITH IMPROVED HYDROGEN CYANIDE PRODUCTION

(54) Bezeichnung : KOHLENSTOFFFASERHERSTELLUNG MIT VERBESSERTER BLAUSÄUREGEWINNUNG

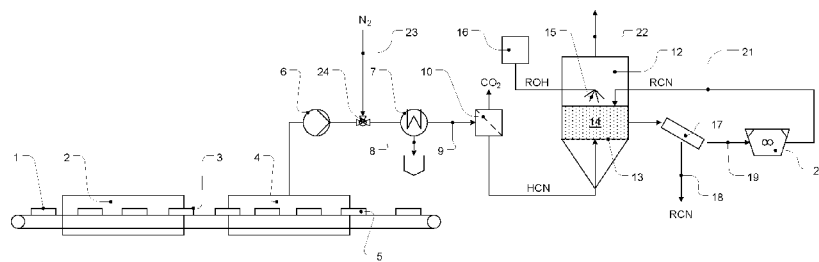


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for carbonising and/or graphitising oxidised polyacrylonitrile (PAN) in an inert atmosphere, in which the hydrogen cyanide (HCN) that is released is captured by reaction into a cyanide (RCN). The aim of the invention is to develop such a method which makes the cyanide produced easier to handle, transport and store. The problem is solved by reacting the hydrogen cyanide with an alkaline hydroxide or with an alkaline earth hydroxide (ROH) into the corresponding cyanide (RCN), and by performing the reaction in a released gaseous fluidised bed (14) which is liquefied by a gaseous medium and which contains hydrogen cyanide, aqueous alkaline and/or alkaline earth hydroxide, water and cyanide nuclei, in which fluidised bed the cyanide is obtained as a granular solid.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Carbonisierung und/oder Graphitisierung von oxidiertem Polyacrylnitril (PAN) in inerter Atmosphäre, bei welchem die freigesetzte Blausäure (HCN) durch Umsetzung in ein Cyanid (RCN) aufgefangen wird. Ihr liegt die Aufgabe zu Grunde, ein solches Verfahren dahingehend weiter zu bilden, das das gewonnene Cyanid einfacher zu handhaben, zu transportieren und zu lagern ist. Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass die Blausäure mit einem Alkali-Hydroxid oder einem Erdalkali-Hydroxid (ROH) in das entsprechende Cyanid (RCN) umgesetzt wird, und dass die Umsetzung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/072236 A1



---

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

in einer freigesetzten gasförmigen Blausäure, wässrigem Alkalibeziehungsweise Erdalkali-Hydroxid, Wasser und Cyanid-Keimen umfassenden, von einem gasförmigen Medium fluidisiertem Wirbelschicht (14) erfolgt, in welcher das Cyanid als körniger Festkörper anfällt.

## Kohlenstofffaserherstellung mit verbesserter Blausäuregewinnung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Carbonisierung und/oder

- 5 Graphitisierung von oxidiertem Polyacrylnitril (PAN) in inerter Atmosphäre, bei welchem die freigesetzte Blausäure (HCN) durch Umsetzung in ein Cyanid (RCN) aufgefangen wird. Bekannt ist ein derartiges Verfahren aus US3914393.

Kohlenstofffasern bestechen durch ihr geringes Gewicht und ihre hohe

- 10 mechanische Belastbarkeit. Sie werden aus diesem Grunde als Fasern zur Verstärkung von Faserverbund-Bauteilen eingesetzt, wie sie in der Luft- und Raumfahrt, in Sportgeräten, im Spezialmaschinenbau und neuerdings auch zunehmend im Automobilwesen eingesetzt werden.

- 15 Ein industriell verbreitetes, technisch ausgereiftes Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern besteht darin, Fasern aus Polyacrylnitril (PAN) in einem zumindest zweistufigen thermischen Umwandlungsverfahren zu verkohlen.

In einer ersten Stufe, genannt Stabilisierung, Oxidierung oder Thermosetting,

- 20 wird das Polyacrylnitril in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C in Gegenwart von Sauerstoff oxidiert. Dabei entstehen sogenannte oxidierte (oder auch schwarze) PAN-Fasern, welche bereits ein eigenes Vermarktungsprodukt darstellen. Oxidierte PAN-Fasern dienen beispielsweise zur Auskleidung von Pumpen, zur Herstellung von feuerfesten Textilien und allgemein als Ersatz für  
25 Asbest. Der Kohlenstoffgehalt von oxidierten PAN-Fasern beträgt in der Regel etwa 62 Gew.-%. Ein Beispiel für derartige oxidierte PAN-Fasern sind die PANOX®-Fasern erhältlich bei SGL Carbon Fibers Ltd., Muir of Ord, GB.

Zur Herstellung von echten Kohlefasern sind weitere Wärmebehandlungsschritte

- 30 zur Steigerung des Kohlenstoff-Anteils in den Fasern erforderlich. So werden die oxidierten PAN-Fasern in einem Carbonisierungsschritt einer Temperatur im Bereich zwischen 1000 °C und 2000 °C ausgesetzt und zwar in inerter Atmosphäre (zumeist unter Stickstoff). In diesem Carbonisierungsschritt pyrolysieren die Fasern weiter und erreichen am Ende der Carbonisierung einen  
35 Kohlenstoffgehalt von 92 – 95 Gew.-%. Die auf diese Weise hergestellten

- 2 -

Carbon-Fasern lassen sich bereits als Fasermaterial in den meisten Faserverbund-Anwendungen einsetzen.

- Sofern besonders hohe Anforderungen an die mechanische Festigkeit der Fasern gestellt werden ist es möglich, in einem dritten Wärmebehandlungsschritt die Carbon-Fasern zu graphitisieren. Die Graphitisierung erfolgt in einem Temperaturbereich von 2500 °C bis 3000 °C ebenfalls in inerter Atmosphäre und führt zu Fasern mit einem Kohlenstoff-Anteil von über 99 Gew.-%; sogenannte Graphit-Fasern. Es sei angemerkt, dass es sich bei den Graphit-Fasern nicht um Fasern aus Graphit im strengen wissenschaftlichen Sinne handelt. Gemeint sind Polyacrylnitril-basierte Fasern, die Temperaturen oberhalb von 2500 °C gesehen haben und damit fast ausschließlich aus reinem Kohlenstoff bestehen.
- Erhitzt man Polyacrylnitril in sauerstofffreier Atmosphäre auf Temperaturen über 700 °C, entweicht ein Blausäure-haltiges Gasgemisch mit etwa der folgenden Zusammensetzung:

|  | <u>Gas</u>       | <u>Anteil in Mol-%</u> |
|--|------------------|------------------------|
|  | HCN              | 30                     |
|  | NH <sub>3</sub>  | 14                     |
|  | H <sub>2</sub> O | 12                     |
|  | N <sub>2</sub>   | 15                     |
|  | CO <sub>2</sub>  | 10                     |
|  | CO               | 5                      |
|  | H <sub>2</sub> O | 10                     |
|  | CH <sub>4</sub>  | 4                      |

**Tabelle 1:** Typische Zusammensetzung der Pyrolysegase bei der Verkohlung von Polyacrylnitril

- Die genaue Zusammensetzung der Pyrolysegase hängt von der Temperatur und den Verweilzeiten in der Carbonisierungs- bzw. Graphitisierungsstufe ab. Blausäure (HCN) wird jedoch fast immer in den Wärmebehandlungsstufen

- 3 -

Carbonisierung und Graphitisierung gebildet, wohingegen beim Thermosetting auf Grund der geringeren Temperaturen und der Gegenwart von Sauerstoff kaum Blausäure anfällt.

- 5 Da Blausäure in hohem Maße toxisch ist und nicht in die Umwelt gelangen darf, wird nach dem Stand der Technik die Blausäure-haltige Atmosphäre aus den Wärmebehandlungsöfen abgezogen und verbrannt. So beschreiben DE3435120C2 und US2011/0104041A1 jeweils einen Wärmebehandlungsöfen zur Carbonisierung und/oder Graphitisierung von oxidiertem Polyacrylnitril-  
10 Fasern, bei welchen die Blausäure-haltige Atmosphäre aus dem Ofen abgezogen und verbrannt wird. Durch die Verbrennung wird die Blausäure in einfacher Weise unschädlich gemacht. Die bei der Verbrennung anfallende Wärme kann zur Beheizung des Ofens oder zur Vorwärmung des Ofeneinsatzgutes verwendet werden. Auf diese Weise wird die hochgiftige  
15 Blausäure in einfacher Weise entsorgt und dabei sogar noch thermisch genutzt.

- Blausäure stellt jedoch einen wertvollen Synthese-Baustein dar, der beispielsweise für die Herstellung von Aminosäuren oder für Kunststoff-Vorprodukte verwendet wird. Eine weitere wichtige Einsatzmöglichkeit von  
20 Blausäure ist die Goldlaugerei.

Im Hinblick auf die stoffliche Verwertung der bei der Herstellung von Kohlenstofffasern anfallenden Blausäure gibt es bereits erste Ansätze:

- 25 So beschreibt US3914393 ein Verfahren zur Carbonisierung und/oder Graphitisierung von oxidiertem Polyacrylnitril in inerter Atmosphäre, bei welchem die freigesetzte Blausäure mit Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) in Kupfercyanid ( $\text{CuCN}$  beziehungsweise  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ) umgesetzt wird. Das Kupfercyanid fällt dabei aus einer wässrigen Lösung aus und wird entsprechend abgefiltert. Der Nachteil  
30 dieses nasschemischen Verfahrens besteht darin, dass Kupfercyanid nur begrenzt stofflich verwertbar ist, nämlich in der Galvanotechnik. Außerdem verklumpt das ausfallende Kupfercyanid, was seine Handhabung erschwert.

- Die zum Hinterlegungszeitpunkt noch unveröffentlichte deutsche  
35 Patentanmeldung DE102011075595 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung

von Kohlenstofffasern, bei welchem die bei der Pyrolyse von PAN freigesetzte Blausäure unter Erhalt eines Cyanid-Salzes mit einem alkalischen Medium wie beispielsweise Natronlauge (NaOH) beziehungsweise (KOH) umgesetzt wird. Vorteil dieses ebenfalls nasschemischen Verfahrens besteht darin, dass das  
5 erhaltene Natriumcyanid (NaCN) beziehungsweise Kaliumcyanid (KCN) einen größeren technischen Einsatzbereich abdeckt und daher die Blausäure wirtschaftlicher verwertet werden kann. Prinzipbedingter Nachteil dieses Verfahrens ist die durch die nasschemische Gewinnung bedingte Gestalt der Cyanide, die verpackungs- und förderungstechnisch schwierig zu handhaben  
10 sind.

Aus der DE19704180C1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkalicyanid und Erdalkalicyanid-Granulaten bekannt, bei welchem Blausäure mit wässrigen Alkali- oder Erdalkalihydroxid in einem Wirbelschicht-Reaktor umgesetzt wird.  
15 Dabei fällt das entsprechende Cyanid als körniger Festkörper an, der sich hervorragend transportieren und lagern lässt.

Im Lichte dieses Standes der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren der eingangs genannten Gattung  
20 dahingehend weiterzubilden, das das gewonnene Cyanid einerseits vielfältiger zu verwenden und andererseits einfacher zu handhaben, zu transportieren und zu lagern ist.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass die Blausäure mit einem Alkali-  
25 Hydroxid oder einem Erdalkali-Hydroxid (ROH) in das entsprechende Cyanid (RCN) umgesetzt wird, und dass die Umsetzung in einer freigesetzten gasförmigen Blausäure, wässrigem Alkali- beziehungsweise Erdalkali-Hydroxid, Wasser und Cyanid-Keimen umfassenden, von einem gasförmigen Medium fluidisiertem Wirbelschicht erfolgt, in welcher das Cyanid als körniger  
30 Festkörper anfällt.

Die vorliegende Erfindung beruht auf dem Gedanken, die Umsetzung der Blausäure mit dem Hydroxid nicht nasschemisch durchzuführen, sondern trocken in einem Wirbelschicht-Reaktor, so dass das entsprechende Cyanid als  
35 körniger Festkörper (Granulat) anfällt. Das in der Wirbelschicht granulierte

Cyanid lässt sich nämlich deutlich einfacher handhaben, transportieren und lagern als das entsprechende Cyanid, welches in einem nasschemischen Prozess aus der Lauge ausfällt.

- 5 Ein Weiterer Vorteil der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik besteht darin, dass sich die gewonnenen Alkali- bzw. Erdalkalicyanide vielfältig einsetzen lassen, sodass sich die Blausäure wirtschaftlicher nutzen lässt.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich grundsätzlich auf jedwede Gestalt  
10 von oxidiertem Polyacrylnitril anwenden. Bevorzugt wird es jedoch auf Fasern aus diesem Material angewandt. Die Carbonisierung und/oder Graphitisierung erfolgt dann in einem Ofen, aus welchem eine gasförmige Ofenatmosphäre enthalten zumindest gasförmige Blausäure abgezogen wird, welche dann - optional nach Kühlung und/oder Aufreinigung - zur Umsetzung in einen  
15 Wirbelschichtreaktor eindüst wird. Somit erfolgt die Carbonisierung und/oder Graphitisierung apparativ an einem anderen Ort als die Umsetzung der Blausäure in das Cyanid, welche in dem Wirbelschichtreaktor erfolgt. Auf diese Weise wird verhindert, dass die unidirektionale Ausrichtung der Fasern während der Umsetzung verwirbelt wird. Sofern mit dem beschriebenen Prozess Graphit-  
20 Objekte aus oxidiertem PAN hergestellt werden sollen, bei welchem es auf die Ausrichtung der Objekte nicht ankommt, wie beispielsweise Pulver, kann die Carbonisierung und/oder Graphitisierung und die Umsetzung der entweichenden Blausäure in die Cyanide in demselben Apparat erfolgen. Bei der Faserherstellung ist dies jedoch aus besagten Gründen nicht angestrebt.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Alkali-Hydroxid Natronlauge (NaOH) eingesetzt. Dementsprechend wird die Blausäure (HCN) mit der Natronlauge (NaOH) in Natriumcyanid (NaCN) umgesetzt. Die Verwendung von Natronlauge als Hydroxid hat den Vorteil, dass dieses Medium  
30 vergleichsweise preisgünstig ist. Die Natronlauge wird in Form einer wässrigen Lösung in die Wirbelschicht eingedüst.

In derselben Weise kann Kalilauge (KOH) als Alkali-Hydroxid mit der Blausäure in Kaliumcyanid (KCN) umgesetzt werden. Auch hier wird die Kalilauge als  
35 wässrige Lösung in die Wirbelschicht eingespritzt.

Die Carbonisierung und/oder Graphitisierung im erfindungsgemäßen Prozess erfolgt bei Temperaturen von über 400 °C. Insbesondere in einem Temperaturbereich von 1000 °C bis 2000 °C würde eine Carbonisierung der oxidierten PAN-Fasern erfolgen, in einem Bereich zwischen 2500 °C und 3000 °C die Graphitisierung. Carbonisierung und Graphitisierung finden in inerter Atmosphäre statt, also unter Ausschluss von Sauerstoff. In der Regel wird Stickstoff als inerte Atmosphäre verwendet. Alternativ kann auch ein Edelgas wie Argon eingesetzt werden.

Die Umsetzung der Blausäure mit dem Hydroxid erfolgt hingegen bei deutlich niedrigeren Temperaturen, bevorzugt wird die Wirbelschicht bei einer Temperatur von 100 °C bis 250 °C betrieben.

Die deutlich heißere, gasförmige Ofenatmosphäre muss dementsprechend zunächst gekühlt werden bevor sie zur Umsetzung in den Wirbelschichtreaktor eingedüst wird. Die Kühlung kann in einem Wärmetauscher mit oder ohne stofflichen Kontakt mit dem Wärmeträgermedium erfolgen. Bevorzugt wird ein Kondensations-Wärmetauscher verwendet, welcher dafür eingerichtet ist, dass bei der Abkühlung der Ofenatmosphäre anfallende Kondensat aufzufangen. Alternativ kann die Kühlung auch durch Abschrecken der Ofenatmosphäre mit einem Wassernebel erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung wird die gekühlte Ofenatmosphäre vor Eintritt in die Wirbelschicht um Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) abgereichert, also gereinigt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, enthält die Ofenatmosphäre in einem nennenswerten Anteil CO<sub>2</sub>, welches in Gegenwart der Lauge NatriumCarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / Soda) beziehungsweise Kaliumcarbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / Pottasche) bildet. Diese in der Wirbelschicht stattfindende Konkurrenz-Reaktion führt zu einer Verunreinigung des anfallenden Granulats mit Pottasche beziehungsweise Soda. Insbesondere zum Aufschließen von Edelmetallen werden jedoch hochreine Cyanid-Granulate benötigt, so dass entsprechende Anteile von Fremdstoffen unerwünscht sind. Das Abtrennen von CO<sub>2</sub> aus der Ofenatmosphäre vor dem Eintritt in die Wirbelschicht verbessert somit die Reinheit des gewonnenen Granulats.

- 7 -

Bevorzugt wird die Ofenatmosphäre auf eine Temperatur zwischen 200 °C und 300 °C abgekühlt. Das dabei im Wärmetauscher anfallende Kondensat wird aufgefangen und aus dem Prozess ausgeschleust. Die kondensierbaren Anteile  
5 der Ofenatmosphäre sollten deshalb aus dem Prozess ausgeschleust werden, da sie schwer flüchtige Teere darstellen, welche die Apparate rasch zusetzen. Ein Ausschleusen des Kondensats nach der Abkühlung führt somit zu einer besseren Standzeit der nachgeordneten Aggregate wie Trenneinrichtung und Wirbelschichtreaktor.

10 Die von dem Kondensat befreite, abgekühlte Ofenatmosphäre wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mittels einer Membran um CO<sub>2</sub> abgereichert. Hierfür wird eine für die Gaspermeation entsprechend geeignete Membran eingesetzt.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Ofenatmosphäre als Medium zur Fluidisierung der Wirbelschicht verwendet und dementsprechend über einen Anströmboden des Wirbelschicht-Reaktors eingedüst. Die Ofenatmosphäre eignet sich deshalb als Fluidisierungsmedium,  
20 weil sie mit einem entsprechend großen Volumenstrom verfügbar ist. Sollte die Menge der anfallenden Ofenatmosphäre nicht zum Fluidisieren der Wirbelschicht ausreichen, empfiehlt es sich, einen Gasstrom zum Beispiel aus Stickstoff oder überhitzten Wasserdampf hinzuzugeben.

25 Die Zugabe eines Gasstroms zur Ofenatmosphäre, um ein voluminöses Fluidisierungsmedium zu erhalten, hat auch den besonderen Vorteil, dass sich die Ofenatmosphäre mit Hilfe des Gasstroms zugleich abkühlen lässt: Wird beispielsweise die heiße Ofenatmosphäre mit kühlerem Stickstoff oder Wasserdampf vermischt, liegt die Temperatur des erhaltenen Gasmisches  
30 unter der Temperatur der eingesetzten Ofenatmosphäre. Auf diese Weise wird ein HCN-haltiges und damit reaktives Fluidisierungsmedium erhalten, welches hinsichtlich Temperatur und Volumen zur Fluidisierung der Wirbelschicht bestens geeignet ist. Unter Umständen kann ein separater Kühler sogar entfallen.

35

- 8 -

Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung besteht demnach darin, dass die abgezogene Ofenatmosphäre mit einem kühleren Gasstrom vermischt und das erhaltene Gasgemisch als Medium zur Fluidisierung der Wirbelschicht verwendet wird.

5 Das wässrige Alkali- beziehungsweise Erdalkali-Hydroxid wird bevorzugt flüssig in die Wirbelschicht eingedüst weil auf diese Weise das Kornwachstum in der Wirbelschicht angeregt wird. Ein solcher Prozess wird als Wirbelschicht-Sprühgranulation bezeichnet.

10 Das in der Wirbelschicht anfallende, körnige Cyanid wird entsprechend einer weiteren Ausführungsform der Erfindung aus der Wirbelschicht abgetrennt und klassiert, also der Korngröße nach sortiert, wobei eine Fraktion des klassierten Cyanids erforderlichenfalls nach Mahlung als Cyanid-Keim in die Wirbelschicht  
15 zurückgeführt wird. Bei der Klassierung kann es sich beispielsweise um eine Siebung handeln. Das Gutkorn stellt dann die Fraktion des gewünschten körnigen Cyanids dar, das Überkorn kann zur Stimulierung des Keimwachstums durch Mahlung gebrochen und als Cyanid-Keim in den Reaktor zurückgeführt werden. Alternativ zur Siebung kann das aus dem Reaktor abgeschiedene  
20 Cyanid auch in einem Sieb klassiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche die folgenden Merkmale umfasst:

- 25 a) die Anlage umfasst mindestens einen Ofen, mittels welchem oxidiertes Polyacrylnitril auf Temperaturen im Bereich  $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , insbesondere in einem Bereich zwischen  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$  in inerter Atmosphäre erhitzbar ist,
- 30 b) sie umfasst Mittel zum Abziehen der Ofenatmosphäre aus dem Ofen;
- c) weiterhin mindestens einen Kühler zum Abkühlen der abgezogenen Ofenatmosphäre;

- 9 -

- d) weiter umfasst die Anlage eine Trenneinrichtung zum Abtrennen von CO<sub>2</sub> aus der abgekühlten Ofenatmosphäre;
- e) und schließlich einen Wirbelschicht-Reaktor;
- 5 f) wobei der Wirbelschicht-Reaktor mindestens einen mit abgekühlter Ofenatmosphäre beaufschlagbaren Anströmboden aufweist;
- g) wobei der Wirbelschicht-Reaktor mindesten eine Verdüsungseinrichtung aufweist, mittels welcher flüssiges, wässriges Alkali-Hydroxid beziehungsweise Erdalkali-Hydroxid in die Wirbelschicht eindüsbar ist;
- 10 h) wobei der Wirbelschicht-Reaktor mit mindestens einer Entnahmevorrichtung zur Entnahme von körnigem Cyanid aus dem Reaktor versehen ist.
- 15

Bevorzugt handelt es sich bei der Trenneinrichtung um eine Membran.

Schließlich weist die Anlage bevorzugt eine Klassiereinrichtung zum Klassieren von aus dem Wirbelschicht-Reaktor entnommenen, körnigen Cyanid auf sowie eine Keimrückführung mittels welcher eine aus der Klassiereinrichtung erhaltene Fraktion körnigen Cyanids gegebenenfalls nach Mahlung in den Wirbelschicht-Reaktor zurückführbar ist.

25 Als Kühler kommt insbesondere ein Kondensator in Betracht, welcher mit Aufnahmemitteln zur Aufnahme von anfallendem Kondensat versehen ist.

Alternativ kann ein Gasmischer als Kühler verwendet werden, mittels welchem ein kühlender Gasstrom mit der Ofenatmosphäre vermischbar ist.

30 Beide Ausgestaltungen des Kühlers können auch miteinander kombiniert werden.

- 10 -

Weitere bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung ergeben sich aus der nun folgenden Beschreibung einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

- 5 Die Anlage wird in diesem Zusammenhang lediglich schematisch und vereinfacht beschrieben, da der Fachmann technische Einzelheiten derartiger Anlagen kennt. Hinsichtlich des Wirbelschicht-Reaktors wird insbesondere auf die DE19704180C1 verwiesen sowie auf den hervorragenden Einführungsartikel

10 Uhlemann, Hans: Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation. Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr. 10, S. 822 – 834.

und auf den das allgemeine Fachwissen wieder gebende Artikel im Ullmann:

15 Werter, Joachim: Fluidicized-Badreactors. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. DOI: 10.1002/14356007. B04\_239. Pub2

Auf den Offenbarungsgehalt dieser Druckschriften wird explizit Bezug  
genommen.

20

Es zeigt:

### Figur 1: Vereinfachtes Verfahrensfließbild

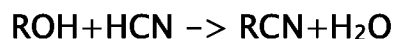
- 25 Der Gesamtprozess ist als kontinuierliches Verfahren ausgeführt. Polyacrylnitril-Fasern (1) werden in einem ersten Ofen (2) in sauerstoffhaltiger Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C oxidiert und damit stabilisiert. Sodann werden die oxidierten PAN-Fasern (3) in einem zweiten Ofen (4) eingefahren, in dem eine sauerstofffreie, inerte Atmosphäre herrscht. Die Temperatur im zweiten Ofen (4) beträgt zwischen 1000 °C und  
30 2000 °C, so dass Carbon-Fasern (5) erhalten werden. Anschließend wäre es noch möglich, die Carbon-Fasern (5) in einen dritten Ofen einzufahren und dort zu graphitisieren. Der dritte Wärmebehandlungsschritt ist hier jedoch nicht dargestellt. Das Abziehen der Ofenatmosphäre aus dem Graphitisierungs-ofen

- 11 -

erfolgt in identischer Weise wie nun für den Carbonisierungssofen (4) beschrieben.

Mittels einer Vakuumpumpe (6) wird die Blausäure-haltige Ofenatmosphäre aus dem Carbonisierungssofen (4) abgezogen. Die typische Zusammensetzung einer solchen Atmosphäre zeigt Tabelle 1. In einem Kondensator (7) wird die Ofenatmosphäre auf Temperaturen im Bereich von etwa 250 °C abgekühlt. Das dabei anfallende Kondensat (8), eine Teer-artige Substanz, wird ausgeschleust. Die abgekühlte, von Kondensat befreite Ofenatmosphäre (9) wird sodann eine Trenneinrichtung in Gestalt einer Membran (10) zugeführt, welche das in der Ofenatmosphäre enthaltene CO<sub>2</sub> weitestgehend abtrennt. Sodann wird die gereinigte, Blausäure-haltige Atmosphäre als Fluidisierungsmedium (11) in einen Wirbelschicht-Reaktor (12) eingedüst. Dies erfolgt über dessen Anströmboden (13). Über dem Anströmboden (13) bildet sich innerhalb des Reaktors (12) eine Wirbelschicht (14) aus, die neben dem Blausäure-gashaltigen Fluidisierungsmedium (11) auch Cyanid-Keime, Alkali- oder Erdalkali-Hydroxid (ROH) und Wasser (H<sub>2</sub>O) enthält, welches entweder in der Reaktion anfällt oder über die Ofenatmosphäre (11) eingetragen wird. Das Hydroxid (ROH) wird über eine Verdünsungsanlage (15) in die Wirbelschicht (14) eingedüst und stammt aus einem Vorlagetank (16). Die Verdünsungsanlage (15) kann, wie in der Zeichnung dargestellt, oberhalb der Wirbelschicht (14) angeordnet sein. Alternativ kann sich die Verdünsungsanlage (15) innerhalb der Wirbelschicht (14) befinden oder unterhalb derselben, am Anströmboden (13).

Innerhalb der Wirbelschicht (14) wird das Hydroxid (ROH) mit der Blausäure (HCN) gemäß der folgenden Formel zu Cyanid und Wasser umgesetzt:



Der Formelbuchstabe R steht dabei für ein Alkali- oder ein Erdalkali-Metall wie beispielsweise Natrium oder Kalium. Innerhalb der Wirbelschicht (14) findet nicht nur die chemische Umsetzung statt, sondern auch das physikalische Keimwachstum der gebildeten Cyanide. Ein solcher Prozess ist als Wirbelschicht-Sprühgranulation bekannt. Insoweit wird auf den genannten Artikel von Uhlemann verwiesen.

- 12 -

Das körnige Cyanid RCN wird aus der Wirbelschicht (14) in bekannter Weise abgetrennt und einer Klassiereinrichtung in Gestalt eines Siebes (17) zugeführt. Im Sieb (17) wird das abgezogene Cyanid in zwei Fraktionen getrennt, nämlich  
5 ein Gutkorn (18), welches als gewünschtes Zielprodukt aus dem Prozess ausgeschleust wird, und Überkorn (19), welches die gewünschte Größenspezifikation nicht erfüllt. Das Überkorn (19) wird in einer Mühle (20) gemahlen und als Cyanid-Keime über eine Keimrückführung (21) in die Wirbelschicht (14) zurückgeführt. Die zurückgeführten Keime aus der Mühle  
10 (20) stimulieren das Keimwachstum in der Wirbelschicht (14). Abluft (22) aus dem Wirbelschicht-Reaktor (12) wird kontinuierlich abgezogen und verbrannt.

Optional kann die Ofenatmosphäre dadurch gekühlt werden, dass ein kühlerer Gasstrom (23) beispielsweise aus Wasserdampf und/oder Stickstoff zudosiert  
15 wird. Dies geschieht mittels eines Gasmischers (24). Auf diese Weise wird auch ein größeres Gasvolumen zur Fluidisierung der Wirbelschicht (14) erzielt. Die Kühlung über die Beimischung des Gasstroms (23) kann zusätzlich zur Kühlung über den Kondensator (7) erfolgen. Sofern der Gasmischer (24) entsprechend leistungsfähig ist, kann der Kondensator (7) grundsätzlich auch entfallen. Im  
20 Interesse einer Teerabscheidung vor dem Reaktor (12) ist ein Kondensator (7) aber wünschenswert.

**Bezugszeichenliste**

|    |                  |                                                            |
|----|------------------|------------------------------------------------------------|
|    | 1                | PAN-Faser                                                  |
|    | 2                | erster Ofen (Stabilisierung)                               |
| 5  | 3                | oxidierte PAN-Faser                                        |
|    | 4                | zweiter Ofen (Carbonisierung)                              |
|    | 5                | Carbon-Faser                                               |
|    | 6                | Vakuum-Pumpe                                               |
|    | 7                | Kühler / Kondensator                                       |
| 10 | 8                | Kondensat (Teer)                                           |
|    | 9                | gekühlte Ofenatmosphäre                                    |
|    | 10               | Membran                                                    |
|    | 11               | gekühlte, gereinigte Ofenatmosphäre = Fluidisierungsmedium |
|    | 12               | Wirbelschicht-Reaktor                                      |
| 15 | 13               | Anströmboden                                               |
|    | 14               | Wirbelschicht                                              |
|    | 15               | Verdüsungseinrichtung                                      |
|    | 16               | Vorlagetank                                                |
|    | 17               | Sieb                                                       |
| 20 | 18               | Gutkorn = körniges Cyanid                                  |
|    | 19               | Überkorn                                                   |
|    | 20               | Mühle                                                      |
|    | 21               | Keimrückführung                                            |
|    | 22               | Abgas                                                      |
| 25 | 23               | kühlender Gasstrom                                         |
|    | 24               | Gasmischer                                                 |
|    | HCN              | Blausäure                                                  |
|    | RCN              | (Alkali/Erdalkali-)Cyanid                                  |
| 30 | ROH              | (Alkali/Erdalkali-)Hydroxid                                |
|    | H <sub>2</sub> O | Wasser                                                     |
|    | CO <sub>2</sub>  | Kohlendioxid                                               |
|    | N <sub>2</sub>   | Stickstoff                                                 |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Carbonisierung und/oder Graphitisierung von oxidiertem Polyacrylnitril (PAN) in inerter Atmosphäre, bei welchem die freigesetzte  
5      Blausäure (HCN) durch Umsetzung in ein Cyanid (RCN) aufgefangen wird, dadurch gekennzeichnet,  
        dass die Blausäure mit einem Alkali-Hydroxid oder einem Erdalkali-Hydroxid (ROH) in das entsprechende Cyanid (RCN) umgesetzt wird,  
        und dass die Umsetzung in einer freigesetzte gasförmige Blausäure,  
10     wässrigem Alkali- bzw. Erdalkali-Hydroxid, Wasser und Cyanid-Keimen umfassenden, von einem gasförmigen Medium fluidisierten Wirbelschicht erfolgt, in welcher das Cyanid als körniger Festkörper anfällt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
15     dadurch gekennzeichnet,  
        dass es sich bei dem oxidiertem Polyacrylnitril um Fasern aus diesem Material handelt, dass die Carbonisierung und/oder Graphitisierung in einem Ofen erfolgt, aus welchem eine gasförmige Ofenatmosphäre  
20     enthaltend zumindest gasförmige Blausäure abgezogen wird, und bei welchem die Ofenatmosphäre, optional nach Kühlung und/oder Aufreinigung, zur Umsetzung in einen Wirbelschicht-Reaktor eingedüst wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
25     dadurch gekennzeichnet,  
        dass die Blausäure (HCN) mit Natronlauge (NaOH) in Natriumcyanid (NaCN) umgesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
30     dadurch gekennzeichnet,  
        dass die Blausäure (HCN) mit Kalilauge (KOH) in Kaliumcyanid (KCN) umgesetzt wird.

- 15 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Carbonisierung und/oder Graphitisierung bei einer Temperatur  
von größer 400°C erfolgt, insbesondere in einem Temperaturbereich von  
1000°C bis 3000°C.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Umsetzung bei einer Wirbelschicht-Temperatur von 100°C bis  
250°C erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 2, 5 und 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die aus dem Ofen abgezogene, gasförmige Ofenatmosphäre  
zunächst gekühlt und sodann von darin enthaltenem Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)  
gereinigt wird, bevor sie zur Umsetzung in den Wirbelschicht-Reaktor  
eingedüst wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Ofenatmosphäre auf eine Temperatur zwischen 200°C und 300°C  
abgekühlt wird, und dabei anfallendes Kondensat aufgefangen und aus  
dem Prozess ausgeschleust wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die abgekühlte, von Kondensat befreite Ofenatmosphäre mittels  
einer Membran um Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) abgereichert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Ofenatmosphäre als Medium zur Fluidisierung der Wirbelschicht  
verwendet wird und dementsprechend über einen Anströmboden des  
Wirbelschicht-Reaktors eingedüst wird.

- 16 -

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Ofenatmosphäre mit einem kühlenden Gasstrom vermischt und  
das dabei erhaltene Gasgemisch als Medium zur Fluidisierung der  
Wirbelschicht verwendet wird und dementsprechend über einen  
Anströmboden des Wirbelschicht-Reaktors eingedüst wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das wässrige Alkali- bzw. Erdalkali-Hydroxid flüssig in die  
Wirbelschicht eingedüst wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass körniges Cyanid aus der Wirbelschicht abgetrennt und klassiert wird,  
wobei eine Fraktion der klassierten Cyanids erforderlichenfalls nach  
Mahlung als Cyanid-Keime in die Wirbelschicht zurückgeführt wird.

14. Anlage zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der  
vorhergehenden Ansprüche, umfassend:

a) mindestens einen Ofen, mittels welchem oxidiertes Polyacrylnitril  
(PAN) auf Temperaturen im Bereich von größer 400°C, insbesondere  
in einem Bereich zwischen 1000°C und 3000°C, in inerter  
Atmosphäre erhitzbar ist;

b) Mittel zum Abziehen der Ofenatmosphäre aus dem Ofen;

c) mindestens einen Kühler zum Abkühlen der abgezogenen  
Ofenatmosphäre;

d) einer Trenneinrichtung zum Abtrennen von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) aus  
der abgekühlten Ofenatmosphäre;

- 17 -

- e) und mit mindestens einem Wirbelschicht-Reaktor;
- f) wobei der Wirbelschicht-Reaktor mindestens einen mit abgekühlter Ofenatmosphäre beaufschlagbaren Anströmboden aufweist;
- 5 g) wobei der Wirbelschicht-Reaktor mindestens eine Verdüsungseinrichtung aufweist, mittels welcher flüssiges wässriges Alkali-Hydroxid oder Erdalkali-Hydroxid (ROH) in die Wirbelschicht eindüsbar ist;
- 10 h) und wobei der Wirbelschicht-Reaktor mit mindestens einer Entnahmevorrichtung zur Entnahme von körnigem Cyanid aus dem Reaktor versehen ist.

15 15. Anlage nach Anspruch 14, welche eine Membran als Trenneinrichtung aufweist.

16. Anlage nach Anspruch 14 oder 15, weiter umfassend eine Klassiereinrichtung zum Klassieren von aus dem  
20 Wirbelschicht-Reaktor entnommenen, körnigen Cyanid und mit einer Keimrückführung, mittels welcher eine aus der Klassiereinrichtung erhaltene Fraktion körnigen Cyanids gegebenenfalls nach Mahlung in den Wirbelschicht-Reaktor rückführbar ist.

25 17. Anlage nach Anspruch 14, 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kühler um einen Kondensator handelt, welcher mit Mitteln zur Aufnahme von anfallendem Kondensat versehen ist, oder  
30 dass es sich bei dem Kühler um einen Gasmischer handelt, mittels welchem ein kühlender Gasstrom mit der Ofenatmosphäre vermischbar ist, oder  
35 dass es sich bei dem Kühler um eine Kombination aus einem Kondensator und einem Gasmischer handelt.

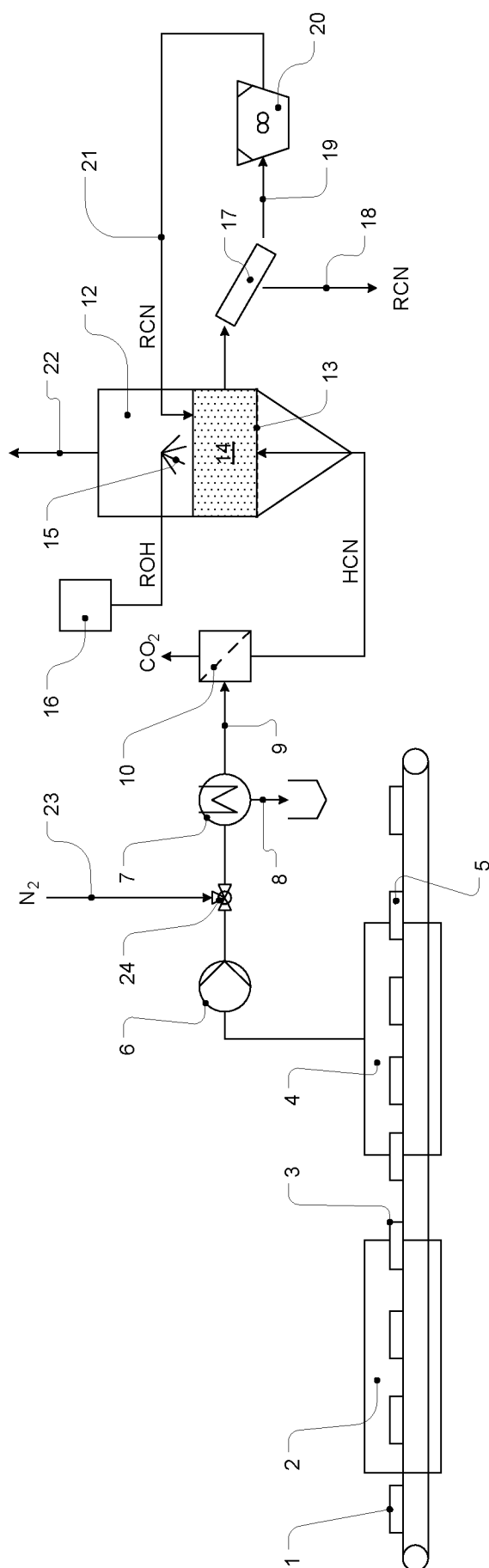


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/072895

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D01F9/10 D01F9/12 D01F9/22  
ADD.

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)  
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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | EP 0 857 689 A1 (DEGUSSA [DE])<br>12 August 1998 (1998-08-12)<br>claim 1; figure 1                           | 1-17                  |
| A         | -----<br>US 2011/104041 A1 (CENTA TIM [US] ET AL)<br>5 May 2011 (2011-05-05)<br>the whole document           | 1-17                  |
| A         | -----<br>US 3 914 393 A (RAM MICHAEL J ET AL)<br>21 October 1975 (1975-10-21)<br>the whole document<br>----- | 1-17                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

10 January 2014

Date of mailing of the international search report

17/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lux, Rudolf

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/072895

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date         |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| EP 0857689                                | A1                  | 12-08-1998                 | AP 786 A 26-11-1999         |
|                                           |                     | AU 721518 B2 06-07-2000    |                             |
|                                           |                     | AU 5293098 A 13-08-1998    |                             |
|                                           |                     | BR 9800554 A 28-09-1999    |                             |
|                                           |                     | CA 2228809 A1 05-08-1998   |                             |
|                                           |                     | CN 1190080 A 12-08-1998    |                             |
|                                           |                     | CZ 9800289 A3 12-08-1998   |                             |
|                                           |                     | DE 19704180 C1 20-08-1998  |                             |
|                                           |                     | EP 0857689 A1 12-08-1998   |                             |
|                                           |                     | ES 2137788 T3 16-12-1999   |                             |
|                                           |                     | JP 3537656 B2 14-06-2004   |                             |
|                                           |                     | JP H10310424 A 24-11-1998  |                             |
|                                           |                     | KR 100422264 B1 27-05-2004 |                             |
|                                           |                     | RU 2201895 C2 10-04-2003   |                             |
|                                           |                     | SK 14398 A3 05-08-1998     |                             |
|                                           |                     | US 5958588 A 28-09-1999    |                             |
|                                           |                     | ZA 9800908 A 04-08-1998    |                             |
| US 2011104041                             | A1                  | 05-05-2011                 | FR 2952051 A1 06-05-2011    |
|                                           |                     |                            | GB 2474910 A 04-05-2011     |
|                                           |                     |                            | US 2011104041 A1 05-05-2011 |
| US 3914393                                | A                   | 21-10-1975                 | NONE                        |

| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>INV. D01F9/10 D01F9/12 D01F9/22<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                      |                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                      |                                                     |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>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)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                      |                                                     |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                      |                                                     |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.                                  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 0 857 689 A1 (DEGUSSA [DE])<br>12. August 1998 (1998-08-12)<br>Anspruch 1; Abbildung 1<br>-----   | 1-17                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 2011/104041 A1 (CENTA TIM [US] ET AL)<br>5. Mai 2011 (2011-05-05)<br>das ganze Dokument<br>-----  | 1-17                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 3 914 393 A (RAM MICHAEL J ET AL)<br>21. Oktober 1975 (1975-10-21)<br>das ganze Dokument<br>----- | 1-17                                                |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                      |                                                     |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"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)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"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<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                      |                                                     |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                      | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 10. Januar 2014                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                      | 17/01/2014                                          |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                      | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Lux, Rudolf    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072895

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0857689                                         | A1                            | 12-08-1998                        | AP 786 A 26-11-1999           |
|                                                    |                               | AU 721518 B2                      | 06-07-2000                    |
|                                                    |                               | AU 5293098 A                      | 13-08-1998                    |
|                                                    |                               | BR 9800554 A                      | 28-09-1999                    |
|                                                    |                               | CA 2228809 A1                     | 05-08-1998                    |
|                                                    |                               | CN 1190080 A                      | 12-08-1998                    |
|                                                    |                               | CZ 9800289 A3                     | 12-08-1998                    |
|                                                    |                               | DE 19704180 C1                    | 20-08-1998                    |
|                                                    |                               | EP 0857689 A1                     | 12-08-1998                    |
|                                                    |                               | ES 2137788 T3                     | 16-12-1999                    |
|                                                    |                               | JP 3537656 B2                     | 14-06-2004                    |
|                                                    |                               | JP H10310424 A                    | 24-11-1998                    |
|                                                    |                               | KR 100422264 B1                   | 27-05-2004                    |
|                                                    |                               | RU 2201895 C2                     | 10-04-2003                    |
|                                                    |                               | SK 14398 A3                       | 05-08-1998                    |
|                                                    |                               | US 5958588 A                      | 28-09-1999                    |
|                                                    |                               | ZA 9800908 A                      | 04-08-1998                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| US 2011104041                                      | A1                            | 05-05-2011                        | FR 2952051 A1 06-05-2011      |
|                                                    |                               |                                   | GB 2474910 A 04-05-2011       |
|                                                    |                               |                                   | US 2011104041 A1 05-05-2011   |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| US 3914393                                         | A                             | 21-10-1975                        | KEINE                         |
| -----                                              |                               |                                   |                               |