

(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
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/014491 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A62D 3/00**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006425
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juni 2003 (18.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 34 837.5 31. Juli 2002 (31.07.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH** [DE/DE]; Weberstr. 5, 76133 Karlsruhe (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HORNUNG, Andreas** [DE/DE]; Breite Strasse 111a, 76135 Karlsruhe (DE). **BALABANOVICH, Aliaksandr** [BY/DE]; Reinhold-Frank-Strasse 48c, 76133 Karlsruhe (DE). **DONNER, Susanne** [DE/DE]; Bienwaldstrasse 4, 76187 Karlsruhe (DE). **SEIFERT, Helmut** [DE/DE]; Wolfgrubenweg 3, 67069 Ludwigshafen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH**; Stabsabteilung Marketing, Patente und Lizenzen, Postfach 36 40, 76021 Karlsruhe (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR TREATING WASTE MATERIALS CONTAINING HALOGEN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG HALOGENHALTIGER ABFALLSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to a method for treating waste materials containing halogen, especially containing bromine, wherein useful material and/or energy can be recycled and no other harmful halogenated substances arise. This is achieved by means of a method for treating waste materials containing halogen, comprising the following steps: a) the waste materials containing halogen are mixed with a melted, substituted or un-substituted polyolefin in an inert gas atmosphere, b) the hydrogen halogenide arising during melting is separated.

(57) Zusammenfassung: Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung halogenhaltiger, insbesondere bromhaltiger Abfallstoffe vorzuschlagen, bei dem sich Wertstoffe und/oder Energie zurückgewinnen lassen, bei dem jedoch keine weiteren halogenierten Schadstoffe entstehen. Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung halogenhaltiger Abfallstoffe mit den Schritten: a) Vermischen der halogenhaltigen Abfallstoffe mit einem aufgeschmolzenen, substituierten oder unsubstituierten Polyolefin in einer Inertgasatmosphäre, b) Abtrennen des beim Aufschmelzen entstehenden Halogenwasserstoffs.

WO 2004/014491 A1

Verfahren zur Behandlung halogenhaltiger Abfallstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung halogenhaltiger Abfallstoffe gemäß dem ersten Patentanspruch.

Elektro- und Elektronikschrott enthält eine Reihe von giftigen Verbindungen. Unter diesen giftigen Verbindungen sind hauptsächlich halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere bromierte Kohlenwasserstoffe zu nennen. Bromierte Kohlenwasserstoffe finden häufig in Flammenschutzmitteln Verwendung. Der Bromanteil kann 20 bis 40 Gew.-% betragen. Vielfach wird Tetrabrombisphenol A in Flammenschutzmitteln eingesetzt; andere häufig verwendete bromhaltige Verbindungen sind polybromierte Diphenylether und Bis(tribromphenoxy)ethan. Aber auch chlorhaltige Kohlenwasserstoffe und solche, die sowohl Chlor als auch Brom enthalten, spielen eine wichtige Rolle.

Eine übliche Methode zur Behandlung von schadstoffhaltigen Abfallstoffen besteht darin, sie einer Pyrolyse auszusetzen. Die Pyrolyse besitzt gegenüber anderen Entsorgungsverfahren wie Verbrennung oder Deponierung den Vorteil, dass chemische Stoffe und/oder Energie zurückgewonnen werden können. Bei halogenhaltigen, insbesondere bei brom- und chlorhaltigen Abfallstoffen ist diese Methode jedoch problematisch, da dabei ein breites Spektrum weiterer giftiger Verbindungen entsteht. Beispielsweise bildet Tetrabrombisphenol A beim Pyrolysieren giftige mono- und di-Bromphenole. Andere typische Pyrolyseprodukte sind halogenierte p-Dibenzodioxine (PBDD) und p-Dibenzofurane (PBDF). Dem Vorteil einer Energie- und Wertstoffrückgewinnung steht somit die Toxizität der Pyrolyseprodukte gegenüber.

Aus der DE 44 25 658 C1 ist bekannt, dass polyhalogenierte Verbindungen aus dem Rauchgas einer Verbrennungsanlage in Kontakt mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen und Polypropylen, abgetrennt werden können. Dabei werden die polyhalogenierten Verbindungen in den Polyolefinen jedoch nur reversibel adsorbiert, so dass sie sich unter geeigneten Bedingungen wieder desorbieren lassen. Für eine endgültige

und langwährende Immobilisierung dieser halogenierten

Schadstoffe sind Polyolefine als Adsorptionsmittel unter den in der zitierten Patentschrift beschriebenen Randbedingungen nicht geeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung halogenhaltiger, insbesondere bromhaltiger Abfallstoffe vorzuschlagen, bei dem sich wie generell in Pyrolyseverfahren Wertstoffe und/oder Energie zurückgewinnen lassen und die Abfallstoffe zumindest weitgehend zerstört werden, bei dem jedoch in größerem Ausmaß keine zusätzlichen halogenierten Schadstoffe entstehen.

Die Aufgabe wird durch das im ersten Patentanspruch beschriebene Verfahren gelöst. Die weiteren Ansprüche geben bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens an.

Erfindungsgemäß werden die halogenhaltigen Abfallstoffe mit einem aufgeschmolzenen, substituierten oder unsubstituierten Polyolefin vermischt. Unter halogenhaltigen Abfallstoffe sollen insbesondere Abfallstoffe aus der Produktion von Komponenten der Elektro- und Elektronikindustrie, aber auch Elektro- und Elektronikgeräte selbst oder ihre Einzelteile verstanden werden. Das wichtigste Einsatzgebiet des Verfahrens ist die Anwendung auf halogenierte, vorzugsweise bromierte Kohlenwasserstoffe, die in der Technik der elektrischen Isolation und/oder dem Flammenschutz dienen. Die Vermischung mit den halogenhaltigen Abfallstoffen erfolgt mit einem aufgeschmolzenen Polyolefin, dessen Temperatur somit mindestens der Schmelztemperatur entspricht.

Das Verfahren wird in allen seinen Varianten unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, da sonst das Polyolefin bei den Verfahrenstemperaturen verbrennen kann. Zur Herstellung der Inertgasatmosphäre können die üblichen Schutzgase verwendet werden. Wichtig ist in allen Fällen, dass kein Sauerstoff anwesend ist. Das Verfahren kann unter Normaldruck, aber auch unter einem erhöhten Druck, beispielsweise bis zu 10 bar, durchgeführt werden.

Manche Polyolefine schmelzen auch unter Inertgasatmosphäre nur unter Zersetzung. Die Zersetzung kann bereits beim Schmelzpunkt einsetzen. Soweit bei der Beschreibung des Verfahrens von einem Schmelzpunkt die Rede ist, ist der Übergang von der festen zur flüssigen Phase gemeint, wobei eine chemische Zersetzung unbeachtlich ist. Eine beginnende Zersetzung des Polyolefins während des Aufschmelzens beeinträchtigt das Verfahren keineswegs.

An sich können die halogenhaltigen Abfallstoffe in fester und nicht vorbehandelter Form mit dem aufgeschmolzenen Polyolefin vermischt werden. Man erhält jedoch weniger zufriedenstellende Ergebnisse, wenn die Abfallstoffe bei der Temperatur, bei der das Polyolefin aufgeschmolzen wird, fest bleiben. Beispielsweise ist es weniger günstig, feste Komponenten wie Transformatoren ohne weitere Vorbehandlung dem erfindungsgemäßen Verfahren zu unterwerfen. Vielmehr sollen die Abfallstoffe so weit getrennt werden, dass die zu behandelnden Stoffe bei der Temperatur, bei der das Polyolefin aufgeschmolzen wird, zumindest flüssig, vorzugsweise jedoch gasförmig sind. In der Praxis bedeutet das, dass Metalle wie z. B. Gehäuseteile oder Stützstrukturen vor Beginn des Verfahrens von den chemischen Verbindungen, die der elektrischen Isolation oder dem Flammschutz dienen, zumindest grob getrennt werden sollten.

Bei halogenhaltigen Abfallstoffen, die bei der Temperatur der Polyolefin-Schmelze gasförmig vorliegen, ist eine Verfahrensvariante besonders gut geeignet, gemäß der geschmolzenes Polyolefin vorgelegt und der gasförmige halogenhaltige Abfallstoff durch das flüssige Polyolefin geleitet und auf diese Weise mit der Polyolefin-Schmelze vermischt wird. Auf diese Weise wird eine besonders intensive Mischung von Polyolefin und Abfallstoff erzielt, weshalb sich erheblich höhere Ausbeuten ergeben als bei anderen Verfahrensvarianten.

Die beiden einfachsten Polyolefine, Polyethylen und Polypropylen, sind für das Verfahren besonders geeignet. Ihr Schmelzpunkt liegt im

Bereich von ca. 200°C. Das Verfahren kann somit je nach der Natur der Abfallstoffe in einem Temperaturbereich zwischen ca. 200°C, dem Schmelzpunkt des Polyolefins, und 500°C durchgeführt werden. Falls keine schwer umsetzbaren Abfallstoffe eingesetzt werden, wird ein Temperaturbereich knapp über der Schmelztemperatur, also etwa 50°C bis maximal 200°C oberhalb der Schmelztemperatur, bevorzugt.

Anstelle der unsubstituierten Polyolefine Polyethylen und Polypropylen können auch substituierte Polyolefine eingesetzt werden. Als substituiertes Polyolefin eignet sich vor allem Polyvinylalkohol.

Bei der Reaktion des halogenhaltigen Abfalls mit dem Polyolefin wird dem Abfall der Halogenanteil entzogen, wobei sich Halogenwasserstoff bildet. Da - wie eingangs erwähnt - im Elektro- und Elektronikbereich viele bromhaltige Verbindungen eingesetzt werden, bildet sich bei der Durchführung des Verfahrens Bromwasserstoff. Bromwasserstoff stellt einen beträchtlichen Wert dar und wird deshalb vorzugsweise bei der Durchführung des Verfahrens von den übrigen Ausgangs- und Reaktionsprodukten abgetrennt und aufgefangen. Dies bereitet keine Schwierigkeiten, da Bromwasserstoff unter den Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegt und allenfalls von gasförmigen halogenhaltigen Abfallstoffen getrennt werden muss.

Die thermische Behandlung von bromhaltigen Kohlenwasserstoffen ohne den Einsatz eines Reaktionspartners führt bei Temperaturen oberhalb von 270°C zur Spaltung der Kohlenstoff-Brom-Bindung. Bei Aromaten werden dabei Phenyl- und Bromradikale gebildet. Die Stabilisierung von Phenylradikalen kann z. B. durch Radikalrekombination mit einer anderen aromatischen Verbindung erfolgen. Dieser Reaktionsweg führt zu Biphenylderivaten, zur Verkohlung und zur Bildung von PBDD und PBDF (Eitan J. C. Borojovich, Zeev Aizenshtat, „Thermal behavior of brominated and polybrominated compounds II. Pyroproducts of brominated phenols as mechanistic tools“, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63 (2002) 129-145).

Es hat sich gezeigt, dass die Bildung von PBDD und PBDF wirksam unterdrückt wird, wenn die Pyrolyse in Gegenwart von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen und Polypropylen, erfolgt. In diesem Fall scheinen die Phenyl- und Bromradikale die Makromoleküle des Polyolefins unter Wasserstoffabstraktion anzugreifen, so dass auf diese Weise eine Entbromierung erfolgt. Geht man beispielsweise von Bromphenol und Polypropylen aus, so gewinnt man Phenol und Bromwasserstoff als Hauptprodukte. Als Nebenprodukte bilden sich Alkylphenole und Alkylbromide. Die Zugabe von Polyethylen oder Polypropylen lässt aus den Radikalen stabile Moleküle entstehen, und damit wird auch die Bildung von PBDD und PBDF vermieden.

Die Reaktion kann in einer üblichen Weise durchgeführt werden. Die Mengenverhältnisse zwischen dem halogenhaltigen Abfallstoff und dem einzusetzenden Polyolefin lassen sich in Kenntnis des Halogenanteils errechnen. Die optimale Verfahrenstemperatur kann anhand einiger Vorversuche ermittelt werden. Eine brauchbare Verfahrensführung ist, in einem Reaktor kontinuierlich Polyolefin aufzuschmelzen, das von einem gasförmigen Strom des halogenhaltigen Abfallstoffes durchströmt wird. Der entstandene Bromwasserstoff wird kontinuierlich von restlichen Abfallstoffen abgetrennt. Die restlichen Abfallstoffe können recycelt werden.

Die Erfindung wird im folgenden mit einem Durchführungsbeispiel näher erläutert.

Beispiel:

Verschiedene stöchiometrische Mischungen an substituiertem oder unsubstituiertem Polyolefin wurden mit bromhaltigen Verbindungen in geschlossenen und offenen Reaktionssystemen umgesetzt. Eine geeignete unter mehreren möglichen Versuchsdurchführungen beschreibt die nachstehende Vorschrift: 80 mg Tetrabrombisphenol A oder 2,4-Dibromphenol werden unter Stickstoffatmosphäre zusammen mit 15 mg Polypropylen in eine Glasampulle mit einer Länge von 6,5 cm und einem Durchmesser von 6 mm eingebracht. Diese wird anschließend abgeschmolzen und bei 350

°C für 20 Minuten pyrolysiert.

Eine Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Untersuchung der Pyrolyseprodukte zeigt, dass Phenol, Alkylphenol und Bromwasserstoff Hauptprodukte sind. Bromhaltige Verbindungen, vor allem polybromierte Dibenzodioxine und -furane, sind nicht nachweisbar.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung halogenhaltiger Abfallstoffe mit den Schritten:
 - a) Vermischen der halogenhaltigen Abfallstoffe mit einem aufgeschmolzenen,
substituierten oder unsubstituierten Polyolefin in einer Inertgasatmosphäre,
 - b) Abtrennen des beim Aufschmelzen entstehenden Halogenwasserstoffs.
2. Verfahren nach Anspruch 1 mit Polyvinylalkohol, Polyethylen und/oder Polypropylen als Polyolefin.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das aufgeschmolzene Polyolefin eine Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Polyolefins und 500°C aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem die halogenhaltigen Abfallstoffe Brom enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 4 mit solchen Brom enthaltenden Abfallstoffen, die bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des Polyolefins gasförmig sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5 bei dem das Vermischen der halogenhaltigen Abfallstoffe mit dem Polyolefin dadurch erfolgt, dass die gasförmigen Abfallstoffe durch das aufgeschmolzene Polyolefin geleitet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6, bei dem entstehender Bromwasserstoff aufgefangen und isoliert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A62D3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A62D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 554 761 A (KLOECKNER ER WE PA GMBH) 11 August 1993 (1993-08-11) column 2, line 36-53 column 3, line 20-38 column 4, line 45-50 column 5, line 51-58 column 7, line 10-26 ---	1-7
X	WO 96 27412 A (MOLTEN METAL TECH INC ;WILKINSON MARK A (US); NAGEL CHRISTOPHER J) 12 September 1996 (1996-09-12) page 26, line 26-33 page 31, line 25-35 ---	1-7
Y	---	1-7
Y	US 5 688 335 A (KRABbenhOFT HERMAN OTTO ET AL) 18 November 1997 (1997-11-18) column 3, line 4-15 --- -/--	1-7
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 November 2003		Date of mailing of the international search report 11/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dalkafouki, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06425

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 982 027 A (KORFF JOACHIM ET AL) 1 January 1991 (1991-01-01) column 8, line 17-29 column 11; example 7 column 8, line 35-47 claims 7, 11-14 -----	1-7
A	BE 903 383 A (DESEMBERG RICHARD) 7 April 1986 (1986-04-07) -----	
A	WO 83 04259 A (FRANKLIN INSTITUTE) 8 December 1983 (1983-12-08) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06425

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0554761	A	11-08-1993	DE 4203052 A1	05-08-1993
			DE 4207328 A1	14-10-1993
			DE 4219794 A1	23-12-1993
			DE 4221408 A1	05-01-1994
			EP 0554761 A1	11-08-1993
WO 9627412	A	12-09-1996	US 5744117 A	28-04-1998
			AU 4923396 A	23-09-1996
			DE 69601031 D1	07-01-1999
			EP 0813438 A1	29-12-1997
			JP 11501864 T	16-02-1999
			WO 9627412 A1	12-09-1996
			ZA 9601372 A	11-09-1996
US 5688335	A	18-11-1997	NONE	
US 4982027	A	01-01-1991	DE 3602041 A1	30-07-1987
			AT 53859 T	15-06-1990
			AU 583704 B2	04-05-1989
			AU 6809087 A	06-08-1987
			BR 8700298 A	01-12-1987
			CA 1300540 C	12-05-1992
			CN 87101612 A	28-10-1987
			DD 261170 A1	19-10-1988
			DE 3762522 D1	07-06-1990
			EP 0236701 A1	16-09-1987
			GR 88300006 T1	22-06-1989
			GR 3000553 T3	31-07-1991
			IN 169120 A1	07-09-1991
			JP 62253689 A	05-11-1987
			PL 263795 A1	04-02-1988
			ZA 8700408 A	26-08-1987
BE 903383	A	07-04-1986	BE 903383 A1	07-04-1986
WO 8304259	A	08-12-1983	WO 8304259 A1	08-12-1983
			AU 8731482 A	16-12-1983
			CA 1205495 A1	03-06-1986
			JP 60500253 T	28-02-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/06425

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A62D3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A62D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 554 761 A (KLOECKNER ER WE PA GMBH) 11. August 1993 (1993-08-11) Spalte 2, Zeile 36-53 Spalte 3, Zeile 20-38 Spalte 4, Zeile 45-50 Spalte 5, Zeile 51-58 Spalte 7, Zeile 10-26	1-7
X	WO 96 27412 A (MOLTEN METAL TECH INC ;WILKINSON MARK A (US); NAGEL CHRISTOPHER J) 12. September 1996 (1996-09-12) Seite 26, Zeile 26-33	1-7
Y	Seite 31, Zeile 25-35	1-7
Y	US 5 688 335 A (KRABbenhOFT HERMAN OTTO ET AL) 18. November 1997 (1997-11-18) Spalte 3, Zeile 4-15	1-7
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dalkafouki, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/06425

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 982 027 A (KORFF JOACHIM ET AL) 1. Januar 1991 (1991-01-01) Spalte 8, Zeile 17-29 Spalte 11; Beispiel 7 Spalte 8, Zeile 35-47 Ansprüche 7, 11-14 ----	1-7
A	BE 903 383 A (DESEMBERG RICHARD) 7. April 1986 (1986-04-07) ----	
A	WO 83 04259 A (FRANKLIN INSTITUTE) 8. Dezember 1983 (1983-12-08) -----	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/06425

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0554761 A	11-08-1993	DE 4203052 A1	05-08-1993
		DE 4207328 A1	14-10-1993
		DE 4219794 A1	23-12-1993
		DE 4221408 A1	05-01-1994
		EP 0554761 A1	11-08-1993
WO 9627412 A	12-09-1996	US 5744117 A	28-04-1998
		AU 4923396 A	23-09-1996
		DE 69601031 D1	07-01-1999
		EP 0813438 A1	29-12-1997
		JP 11501864 T	16-02-1999
		WO 9627412 A1	12-09-1996
		ZA 9601372 A	11-09-1996
US 5688335 A	18-11-1997	KEINE	
US 4982027 A	01-01-1991	DE 3602041 A1	30-07-1987
		AT 53859 T	15-06-1990
		AU 583704 B2	04-05-1989
		AU 6809087 A	06-08-1987
		BR 8700298 A	01-12-1987
		CA 1300540 C	12-05-1992
		CN 87101612 A	28-10-1987
		DD 261170 A1	19-10-1988
		DE 3762522 D1	07-06-1990
		EP 0236701 A1	16-09-1987
		GR 88300006 T1	22-06-1989
		GR 3000553 T3	31-07-1991
		IN 169120 A1	07-09-1991
		JP 62253689 A	05-11-1987
		PL 263795 A1	04-02-1988
		ZA 8700408 A	26-08-1987
BE 903383 A	07-04-1986	BE 903383 A1	07-04-1986
WO 8304259 A	08-12-1983	WO 8304259 A1	08-12-1983
		AU 8731482 A	16-12-1983
		CA 1205495 A1	03-06-1986
		JP 60500253 T	28-02-1985