PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) **Internationale Patentklassifikation** 6 :
B01D 1/22, 3/06, C08F 6/10, F28F 13/08, 3/08, F28D 9/00

A1

(11) **Internationale Veröffentlichungsnummer:** **WO 99/54017**

(43) **Internationales Veröffentlichungsdatum:** 28. Oktober 1999 (28.10.99)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP99/02398

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 8. April 1999 (08.04.99)

(30) **Prioritätsdaten:**
198 17 678.3 21. April 1998 (21.04.98) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: ELSNER, Thomas [DE/DE]; Haus–Endt–Strasse 205, D–40593 Düsseldorf (DE). HEUSER, Jürgen [DE/DE]; Minkweg 29a, D–47803 Krefeld (DE). KORDS, Christian [DE/DE]; Am Oberfeld 39, D–47829 Krefeld (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D–51368 Leverkusen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, 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, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) **Title:** DEVICE AND METHOD FOR REMOVING VOLATILE COMPONENTS FROM POLYMER SOLUTIONS

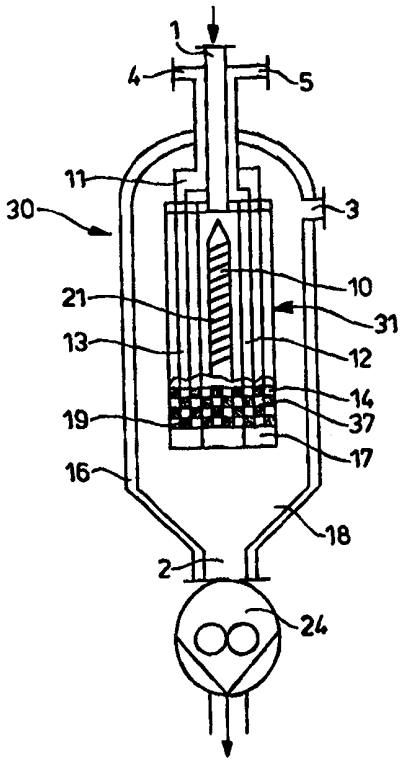
(54) **Bezeichnung:** VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON FLÜCHTIGEN KOMPONENTEN AUS POLYMERLÖSUNGEN

(57) **Abstract**

The invention relates to a device and a method for removing volatile constituents from polymers, especially for stripping volatile components from polymer solutions by indirect heat exchange. The inventive device has at least one container (30) with an inlet (1) for the polymer solution, an outlet (3) for the volatile components and a runoff (2) for the polymer liberated from said volatile components, and a heat exchanger (31) with a number of channels (14) which form a heat exchange zone. Said channels (14) are 1.0 to 40 cm in length, have a constant height of 1.3 to 13 mm over said length and are 1 to 10 cm wide in the channel entrance area. The width of the channels (14) at least doubles between the entry (23) and the exit (32).

(57) **Zusammenfassung**

Es wird eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Entfernen flüchtiger Bestandteile aus Polymeren beschrieben, insbesondere zum Ausdampfen von flüchtigen Komponenten aus Polymerlösungen durch indirekten Wärmeaustausch. Die Vorrichtung weist wenigstens einen Behälter (30) mit Einlaß (1) für die Polymerlösung und Auslaß (3) für die flüchtigen Komponenten und einen Ablauf (2) für das von den flüchtigen Komponenten befreite Polymer auf, und einen Wärmetauscher (31) mit einer Vielzahl von Kanälen (14), die eine Wärmeaustauschzone bilden, wobei die Kanäle (14) eine Länge von 1,0 bis 40 cm, eine über ihre Länge konstante Höhe von 1,3 bis 13 mm und im Eintrittsbereich der Kanäle (14) eine Breite von 1 bis 10 cm aufweisen und wobei sich die Breite der Kanäle (14) zwischen ihrem Eingang (23) und ihrem Ausgang (32) mindestens verdoppelt.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Vorrichtung und Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Komponenten aus Polymerlösungen

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Entfernen flüchtiger Bestandteile aus Polymeren, insbesondere zum Ausdampfen von flüchtigen Komponenten aus Polymerlösungen durch indirekten Wärmeaustausch. Die Vorrichtung weist wenigstens einen Behälter mit Einlaß für die Polymerlösung und Auslaß für die flüchtigen Komponenten und einen Ablauf für das von den flüchtigen Komponenten befreite Polymer auf, und einen Wärmetauscher mit einer Vielzahl von Kanälen, die eine Wärmeaustauschzone bilden, wobei die Kanäle eine Länge von 1,0 bis 40 cm, eine über ihre Länge konstante Höhe von 1,3 bis 13 mm und im Eintrittsbereich der Kanäle eine Breite von 1 bis 10 cm aufweisen und wobei sich die Breite der Kanäle zwischen ihrem Eingang und ihrem Ausgang mindestens verdoppelt.

Das Entfernen von flüchtigen Komponenten aus einer Polymerlösung ist einer der letzten Verfahrensschritte bei der Herstellung vieler Polymere. Die zu entfernenden flüchtigen Bestandteile können entweder Lösungsmittel oder nicht polymerisierte Monomere sein. Abhängig von der Größenordnung der Viskosität der Polymerlösung sind verschiedene Varianten zur Entfernung der flüchtigen Komponenten aus Polymerlösungen bekannt, bei denen jeweils die Polymerlösung mittels Wärmetauscher auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Bestandteile erhitzt wird. Als Trockenvorrichtungen sind z.B. Dünnschichtverdampfer, Extruder und solche mit indirektem Wärmeaustausch beschrieben.

Entscheidend ist bei der Erwärmung der Polymerlösung, daß das Polymere nicht thermisch geschädigt wird.

In der Offenlegungsschrift EP-A-150225 wird ein Apparat beschrieben, der über zwei in Reihe geschaltete Wärmetauscherpakete verfügt. Die Wärmetauscherpakete weisen rechteckige Kanäle auf. Dieser Apparat wird hauptsächlich für das

zweistufige Aufheizen oder Kühlen während der Reaktion eingesetzt, ist aber apparativ relativ aufwendig.

Die EP-B-226204 offenbart ein Verfahren und einen Wärmetauscher zur Entfernung flüchtiger Bestandteile aus einer Polymerlösung mit wenigstens 25-Gew.-% Polymer. Die Polymerlösung wird in einer Zone indirekten Wärmeaustausches erhitzt, die aus einer Vielzahl von Kanälen besteht. Die Kanäle weisen ein im Wesentlichen gleichmäßiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Bereich von 0,158 bis 1,97 mm^{-1}, eine Höhe von 1,27 bis 12,7 mm, eine Breite von 2,54 bis 10,16 cm und eine Länge von 1,27 bis 30,48 cm auf. Die Polymerlösung wird in dem Kanälen bei einem Druck von 2-200 bar auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten aber unterhalb der Siedetemperatur des Polymeren erhitzt. Die Verweilzeit der Polymerlösung in den Kanälen beträgt 5 bis 120 Sekunden. Nach dem Erhitzen wird die Lösung in eine Kammer überführt, in der mindestens 25 % der flüchtigen Bestandteile aus der Lösung ausgasen. Der Prozeß verringert die thermische Schädigung dadurch, daß die Zeit, der das Polymere hohen Temperaturen ausgesetzt wird, verringert worden ist. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß eine vollständige Entfernung des Lösungsmittels einstufig nicht möglich ist. Ferner entstehen an der Außenseite des Wärmetauscherpakets Polymerablagerungen, die mit der Zeit verkohlen und gelegentlich abplatzen, so daß das von Lösungsmittel befreite Polymere verunreinigt wird.

Die EP-B-352 727 offenbart einen Prozeß zur Entfernung flüchtiger Bestandteile aus Polymerlösungen, indem die Polymerlösung in einer Vielzahl parallel geschaltete, Kanäle über die Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten erhitzt wird. Das Verhältnis von Wärmeaustauschfläche zu Produktvolumenstrom ist ~ $80m^2/m^3/h$. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen ist ~ 0,5 mm/s und die Verweilzeit der Polymerlösung in den Kanälen beträgt 120 bis 200 Sekunden. Auch dieses Verfahren hat den Nachteil, daß eine vollständige Entfernung des Lösungsmittels einstufig nicht möglich ist. Ferner entstehen an der Außenseite des Wärme-

tauscherpakets Polymerablagerungen, die mit der Zeit verkohlen und gelegentlich abplatzen, so daß das von Lösungsmittel befreite Polymere verunreinigt wird.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, einen Apparat und ein Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Komponenten aus einer Polymerlösung zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung einer Vorrichtung nach dem unabhängigen Anspruch 1.

Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zum Entfernen flüchtiger Komponenten aus einer Polymerlösung umfassend wenigstens einen Behälter, der einen Einlaß für die Polymerlösung, einen Auslaß für die flüchtigen Komponenten und einen Ablauf für die von den flüchtigen Komponenten befreite Polymerlösung aufweist, und einen Wärmetauscher, der innerhalb des Behälters angeordnet ist, mit einer zentralen Aufnahmezone für die Polymerlösung, die mit dem Einlaß des Behälters verbunden ist, einer Produktzone zur Aufnahme der behandelten Polymerlösung, einem Wärmetauscherkörper mit einer Vielzahl von Kanälen, die eine Wärmeaustauschzone bilden und die die Aufnahmezone mit der Produktzone verbinden, einem Heizmittel zum Heizen des Wärmetauscherkörpers und der Kanäle, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle eine Länge von 1,0 bis 40 cm, eine über ihre Länge konstante Höhe von 1,3 bis 13 mm und im Eintrittsbereich der Kanäle in der Aufnahmezone eine Breite von 1 bis 10 cm aufweisen, wobei sich die Breite der Kanäle zwischen ihrem Eingang und ihrem Ausgang zur Produktzone mindestens verdoppelt.

Vorzugsweise haben die Kanäle einen rechteckigen Querschnitt und die Breite der Kanäle ist am Auslaß dreimal so groß wie die Breite der Kanäle am Einlaß, wobei die Verbreiterung der Kanäle kontinuierlich, jedoch gemäß einer beliebigen Kontur erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform verbreitern sich die Kanäle parabelförmig.

Ebenfalls bevorzugt wird eine Vorrichtung bei der die Breite der Kanäle wenigstens bis zu deren halber Länge konstant gehalten ist und sich dann auf die mindestens doppelte Breite aufweitet, wobei die Erweiterung kontinuierlich, jedoch gemäß einer beliebigen Kontur, insbesondere nicht linear erfolgt. Die Kanalformen ermöglichen bei entsprechend angepaßter Temperatur, daß die Breite der Kanäle in dem Bereich konstant ist, wo die Polymerlösung erhitzt wird und sich erst dann erweitert, wenn die Polymerlösung eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten erreicht hat, so daß diese noch in den Kanälen gut aus der Lösung ausgasen können.

In einer Variante kann sich sowohl die Breite als auch die Höhe der Kanäle in der bevorzugten Weise zum Ausgang verbreitern.

Der Wärmetauscher der erfindungsgemäßen Vorrichtung weist vorzugsweise mindestens 100 solcher Kanäle auf. Insbesondere sind jedoch 200 bis 100 000 der Kanäle in dem Wärmetauscher vorhanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform hat der Wärmetauscher eine zylindrische Form, so daß auch die Kanäle in einer zylindrischen Konfiguration die Aufnahmezone umgeben. Vorzugsweise ist der Wärmetauscher im Bereich der Auslässe der Kanäle so gestaltet, daß die einzelnen Kanäle seitlich und/oder an ihrer Ober- und Unterseite direkt aneinander stoßen, so daß es zwischen den Ausgängen der Kanäle keine Zonen gibt, in denen sich Polymermaterial anlagern kann. Dies gilt sowohl für die zylindrische als auch für jede andere Konfiguration der Kanäle.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung hat der Wärmetauscherkörper insbesondere eine Quaderform und ist unterhalb der Aufnahmezone angeordnet.

In einer bevorzugten Vorrichtung wird der Wärmetauscherkörper aus einer Vielzahl in Ebenen übereinander bzw. nebeneinander angeordneter Plattensegmente gebildet, wobei die Plattensegmente in einer Ebene voneinander beabstandet sind, und wobei ihr Abstand und ihre seitliche Kontur in der Ebene die Breite der Kanäle und die Dicke der Plattensegmente die Höhe der Kanäle bestimmt.

In einer bevorzugten Variante der Vorrichtung wird der Wärmetauscherkörper aus einer Vielzahl in Ebenen übereinander bzw. nebeneinander angeordneter Platten gebildet, die durch Abstandhalter voneinander getrennt sind, wobei der Abstand und die seitliche Kontur der Abstandhalter die Breite der Kanäle und die Dicke der Abstandhalter die Höhe der Kanäle bestimmt.

Die Vorrichtung ist vorzugsweise ganz oder teilweise, insbesondere an den von der Polymerlösung berührten Teilen, aus einem eisenarmen metallenen Werkstoff gefertigt, der höchstens 10 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-% Eisen enthält.

Der eisenarme Werkstoff ist bevorzugt Tantal oder eine eisenarme Nickellegierung und ist insbesondere ausgewählt aus der Reihe Alloy 59 (2.4605), Inconell 686 (2.4606), Alloy - B2, Alloy - B3, Alloy - B4, Hastelloy C-22, Hastelloy-C276, Hastelloy-C4, vorzugsweise Alloy 59.

Der Wärmetauscher weist ein beliebiges, dem Fachmann bekanntes Mittel zum Erhitzen der Kanäle auf Temperaturen oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten auf. Diese Mittel sind z.B. Widerstandserhitzer oder ein Leitungsnetzwerk zum Transport einer Wärmetauscherflüssigkeit.

Die Kanäle in dem Wärmetauscherkörper sind bevorzugt über ihre Länge um einen Winkel zur Horizontalen geneigt und zu ihrem Ausgang fallend angeordnet, insbesondere sind sie vertikal angeordnet. In diesem Fall ist die Aufnahmezone oberhalb der Kanäle angeordnet.

Die Heizmittel für den Wärmetauscher sind bevorzugt als eine Vielzahl von Rohrleitungen ausgebildet, die quer zu den Kanälen durch die Plattensegmente bzw. durch die Platten geführt sind und durch die eine Wärmetauscherflüssigkeit zirkuliert.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Entfernen flüchtiger Komponenten aus einer Polymerlösung mit mindestens 40 Gew.-% Polymerem unter Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei das Verfahren umfaßt:

A) Einleiten der Polymerlösung in die Aufnahmezone unter einem Druck von 1 bis 100 bar abs.,

B) Durchleiten und Erhitzen der Polymerlösung in den Kanälen des Wärmetauschers auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten der Polymerlösung und unterhalb der Siedetemperatur bzw. Zersetzungstemperatur des Polymeren, wobei die Verweilzeit der Polymerlösung innerhalb der Kanäle von 5 bis 120 sec beträgt,

C) Abtrennen der flüchtigen Komponenten von der Polymerlösung über den Auslaß und

D) Abführen des von flüchtigen Komponenten befreiten Polymeren.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das Verfahren können generell zur Entfernung von flüchtigen Komponenten aus empfindlichen Feststoffen, insbesondere aus thermoplastischen Polymeren, Elastomeren, Silkon-Polymeren und Schmierstoffen mit einem hohen Molekulargewicht und ähnlichen Substanzen eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch zur Entgasung von thermoplastischen Polymeren eingesetzt. Diese Polymeren umfassen alle

Kunststoffe, die unter dem Einfluß von Druck und Temperatur fließfähig werden. Beispielhaft sei hier Polystyrol, Polycarbonat, Polyphenylen, Polyurethan, Polyamid, Polyester, Polyacrylat, Polymethacrylat genannt. Ganz besonders eignet sich das Verfahren zum Entgasen von Polycarbonat.

Die flüchtigen Komponenten können sowohl nicht polymerisierte Monomere als auch Lösungsmittel sein. Ein bei der Herstellung von thermoplastischen Polymeren häufig eingesetztes Lösungsmittel ist beispielsweise Methylenchlorid oder ein Gemisch aus Methylenchlorid und Chlorbenzol.

Die Polymerlösungen enthalten zumindest 40 Gew.-% Polymer. Die Polymerlösung hat im geschmolzenen Zustand typischerweise eine Viskosität von 0,5 bis 200 Pas.

Die Polymerlösung wird bei dem Verfahren insbesondere mit einem Druck von 1,5 bis 50 bar abs., vorzugsweise von 2 bis 5 bar abs. in die Kanäle gepreßt, durchfließt die Kanäle des Wärmetauschers und wird dabei auf eine Temperatur von vorzugsweise 250 bis 350°C erhitzt. Am Auslaß der Kanäle herrscht vorzugsweise ein Druck, der unterhalb des Sättigungsdruckes der flüchtigen Komponente bei der jeweiligen Temperatur liegt. Vorzugsweise beträgt der Druck in der Produktzone kleiner oder gleich 10^5 Pa, insbesondere von 3 000 Pa bis 10^5 Pa.

Vorzugsweise werden die Drücke vor und hinter den Kanälen, die Temperatur in den Kanälen und die Form der Kanäle so gewählt, daß die flüchtigen Komponenten schon innerhalb der Kanäle vollständig von dem Polymeren getrennt werden.

Der Druck in der Aufnahmezone und die Temperatur in den Kanälen wird insbesondere so gewählt, daß die flüchtigen Komponenten der Polymerlösung in den Kanälen zu wenigstens 95 %, insbesondere wenigstens 98 %, bevorzugt zu wenigstens 99,5 %, besonders bevorzugt zu wenigstens 99,8 % verdampfen.

Die Verweilzeit der Polymerlösung in den Kanälen beträgt typischerweise 5 bis 120 sec, vorzugsweise 80 bis 120 sec. Die Fließgeschwindigkeit der Polymerlösung beträgt insbesondere von 0,0001 bis 0,01 mm/s, vorzugsweise von 0,001 bis 0,005 mm/s. Das Verhältnis von Wärmeaustauschoberfläche der Kanäle zu dem Polymerlösungsvolumenstrom beträgt 5 bis 75, vorzugsweise 15 bis 50 $m^2/m^3/h$.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Figuren näher erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken somit die Erfindung nicht ein.

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen Apparat im Längsschnitt.

Fig. 2 zeigt eine bevorzugte Ausgestaltung der Kanalbreite.

Fig. 3 zeigt eine Ebene des Wärmetauschers im Querschnitt.

Fig. 4 zeigt im Längsschnitt durch einen Teil eines Wärmeaustauschers wie die Ebenen des Wärmetauschers übereinander liegen.

Fig. 5 zeigt einen Querschnitt durch einen Teil einer Variante des Wärmetauschers einer erfindungsgemäßen Vorrichtung aufgebaut aus übereinander angeordneten Plattensegmenten.

Fig. 6 zeigt einen Längsschnitt durch eine Variante der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit vertikal angeordneten Kanälen.

Fig. 7 zeigt einen Längsschnitt entsprechend Linie A-A in Fig. 6 in vereinfachter Form zur Verdeutlichung der Führung des Wärmetauschermediums durch die Rohre 13.

Beispiele

In Figur 1 ist der erfindungsgemäße Apparat dargestellt. Alle Aggregate sind aus Alloy 59 gefertigt oder haben eine Alloy 59 - Beschichtung. Der Apparat weist einen Doppelmantel 16 auf. Im oberen Bereich hat der Apparat einen Einlaß 1 für die Polymerlösung und einen Auslaß 3 für die flüchtigen Komponenten. Im unteren Bereich wird das von flüchtigen Bestandteilen befreite Polymere über den Auslaß 2 unter Zuhilfenahme der Pumpe 24 abgelassen. Der Einlaß 1 wird mit einem Wärmetauschermedium temperiert.

Innerhalb des Doppelmantels 16 befindet sich der Wärmetauscher 31 mit einer zentralen Aufnahmezone 21 für die Aufnahme der zu entgasenden Polymerlösung. Die Aufnahmezone 21 ist mit dem Einlaß 1 verbunden. Um die Aufnahmezone 21 sind 200 Kanäle 14 (vergleiche Fig. 2) angeordnet, die sich von der Aufnahmezone bis zur Peripherie des Wärmetauschers 31 erstrecken und sich zum Ausgang 32 in die Produktzone 18 parabelförmig öffnen.

Die Polymerlösung wird mit einer konventionellen Pumpe (nicht dargestellt) durch den Einlaß 1 in die Aufnahmezone 21 gepumpt. Um eine gleichmäßigere Verteilung der Polymerlösung in die einzelnen Kanäle zu erzielen, befindet sich in der Mitte der Aufnahmezone 21 ein zylindrischer Verdrängerkörper 10. Darüber hinaus verfügt der Wärmetauscher über Mittel zur Erwärmung der Kanäle über die Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten. Diese Mittel sind eine Vielzahl von Rohren 13 an der Peripherie bzw. im Inneren des Wärmetauschers 31, die über die ringförmige Kammer 17 miteinander verbunden sind. Im oberen Teil sind die Rohre 13 mit der ringförmigen Kammer 11 verbunden, in die das heiße Wärmetauscheröl durch die Leitung 4 eingeleitet wird. Durch die Leitung 5 wird das Wärmetauscheröl wieder aus dem Wärmetauscher abgeleitet. Die Rohre 13 werden durch Endplatten zusammengehalten. Der Mantel 16 des Apparats kann mit einem Wärmetauscherfluid beheizt werden.

In **Figur** 2 ist ein erfindungsgemäßer Kanal der Vorrichtung im Längsschnitt schematisch dargestellt. Der Eingang 23 hat einen rechteckigen Querschnitt mit einer Höhe von 2 mm und einer Breite von 10 mm. Die Länge des Kanals beträgt 110 mm. Die Breite des Kanals ist auf den ersten 60 mm konstant 10 mm. Danach weitet sich der Kanal auf, so daß seine Breite am Ausgang 32 40 mm beträgt. Die Seitenwände 25 und 26 des Kanals 14 sind im hinteren Bereich wie eine Parabel geformt

Figur 3 zeigt wie die erfindungsgemäßen Kanäle 14 in einer kreisförmigen Konfiguration um die Aufnahmezone 21 angeordnet sind. Durch die Löcher 22 in den Abstandshaltern 20 verlaufen die Rohre 13.

In **Figur** 4 sind mehrere Kanalebenen im Längsschnitt übereinander dargestellt. Die Kanäle 14 werden durch eine Vielzahl von übereinander alternierend angeordneten Abstandhaltern 20 und Platten 19 gebildet, durch die die Rohre 13 verlaufen und die die Abstandhalter und die Platten in ihrer Lage fixieren. Die hier gezeigte Anordnung ist für eine Vorrichtung mit vertikaler Position der Kanäle 14 geeignet. Die Aufnahmezone 21 befindet sich dabei oberhalb der Kanaleingänge 23.

In der in **Figur** 5 gezeigten Variante wird durch Lagen 37 von übereinander angeordneten Plattensegmenten 36 der Wärmetauscherkörper 32 gebildet. Die Segmente 36 sind in einer Lage 37 voneinander beabstandet und bilden dadurch die Breite der Kanäle 14. Die Höhe der Kanäle 14 ist durch die Dicke der Plattensegmente 36 definiert.

Die Funktionsweise des erfindungsgemäßen Apparates wird weiter anhand der **Figur** 1 erläutert. Nachdem die zu behandelnde Polymerlösung in die Aufnahmezone 21 gefördert ist, passiert die Lösung die Kanäle 14, in denen sie erhitzt und von den flüchtigen Komponenten befreit wird. Am Ende 32 der Kanäle 14 fällt das entgaste Polymere aufgrund der Schwerkraft in die Produktzone 18 des Mantels 16 und wird mittels der Pumpe 24 über die Leitung 2 aus dem erfindungsgemäßen Apparat gefördert. Die flüchtigen Komponenten werden durch den Auslaß 3 abgezogen. Die

Kanäle werden durch eine Wärmetauscherflüssigkeit beheizt, die in den Leitungen 4, 13 und 5 zirkuliert.

In der Variante der Vorrichtung nach Fig. 6 (Längsschnitt) sind vertikal angeordnete Lagen von rechteckige Plätten 19 und Abstandhaltern 20 (s. Fig. 4) durch ein Bündel von Rohrleitungen 13 zusammengehalten, die an ihren Enden mit (nicht gezeichneten) Rohrbögen verbunden sind, und ein Rohrleitungssystem bilden. Das Rohrleitungssystem ist mit dem Einlaßrohr 4 und dem Auslaß 5 zur Durchleitung eines Wärmetauscheröles verbunden (siehe Fig. 7).

Bei Polymerlösung tritt am Einlaß 1 (Fig. 6) in die Vorrichtung ein, passiert die Aufnahmezone 21 mit den Verdrängerkörper 10 und wird auf die Kanäle 14 verteilt. In den Kanälen 14 fließt die Lösung nach unten und wird durch Aufheizen von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Polymerschmelze verläßt die Kanäle 14 und tropft in die Produktzone 18 zur Weiterverarbeitung hinab. Das Polymer wird mittels Pumpe 24 durch die Leitung 2 ausgebracht.

Versuchsbeispiel

Bei diesem Beispiel wurde eine 75 gew.-%ige Polycarbonatlösung mit 24 Gew.-% Chlorbenzol und 1 Gew.-% Methylenchlorid in einem Apparat, wie er in Figur 1 dargestellt ist, aufkonzentriert. Die Polycarbonatlösung wurde mit einem Druck von 3000 hPa in die Kanäle 14 gepreßt und dort auf 300°C erhitzt. In der Produktzone hinter den Kanälen lag ein Druck von 40 hPa an. Die Verweilzeit des Polymeren in den Kanälen 14 betrug 100 Sekunden. Die Kanäle waren am Eingang 23 1 cm und am Ausgang 32 3 cm breit und erweiterten sich nach der Hälfte der Kanallänge wie in Fig. 2 dargestellt. Alle produktberührten Teile waren aus der Legierung Alloy 59 gefertigt. Die Drücke am Eingang 23 und am Ausgang 32 der Kanäle 14 sowie die Form der Kanäle waren so gewählt, daß die flüchtigen Komponenten schon in den Kanälen vollständig oder zu mindestens nahezu vollständig entgasen. Das entgaste

Polycarbonat wies einen Chlorbenzolgehalt (Lösungsmittel) von nur noch 400 ppm auf.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zum Entfernen flüchtiger Komponenten aus einer Polymerlösung umfassend wenigstens

einen Behälter (30), der einen Einlaß (1) für die Polymerlösung, einen Auslaß (3) für die flüchtigen Komponenten und einen Ablauf (2) für die von den flüchtigen Komponenten befreite Polymerlösung aufweist,

und einen Wärmetauscher (31), der innerhalb des Behälters (30) angeordnet ist, mit einer zentralen Aufnahmezone (21) für die Polymerlösung, die mit dem Einlaß des Behälters verbunden ist, einer Produktzone (18) zur Aufnahme der behandelten Polymerlösung

einem Wärmetauscherkörper (32) mit einer Vielzahl von Kanälen (14), die eine Wärmeaustauschzone bilden und die die Aufnahmezone mit der Produktzone (18) verbinden,

einem Heizmittel (13) zum Heizen des Wärmetauscherkörpers (32) und der Kanäle, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle (14) eine Länge von 1,0 bis 40 cm, eine über ihre Länge konstante Höhe von 1,3 bis 13 mm und im Eintrittsbereich der Kanäle (14) in der Aufnahmezone (21) eine Breite von 1 bis 10 cm aufweisen, wobei sich die Breite der Kanäle (14) zwischen ihrem Eingang (23) und ihrem Ausgang (32) zur Produktzone (18) mindestens verdoppelt.

2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Breite der Kanäle (14) zwischen ihrem Eingang (23) und ihrem Ausgang (32) zur Produktzone (18) mindestens verdreifacht.

3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite der Kanäle (14) zwischen ihrem Eingang (23) und mindestens ihrer halben Länge konstant ist und sich im weiteren Bereich ihrer Länge bis zum Ausgang (32) zur Produktzone (18) mindestens verdoppelt, vorzugsweise mindestens verdreifacht.

4. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite der Kanäle (14) zwischen ihrem Eingang (23) und ihrem Ausgang (32) zur Produktzone (18) nicht linear, insbesondere in Form einer Parabel, zunimmt.

5. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher (31) mehr als 100, vorzugsweise von 200 bis 100 000 Kanäle aufweist.

6. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscherkörper (32) eine zylindrische Form hat und die Aufnahmezone (21) umgibt.

7. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscherkörper (32) insbesondere eine Quaderform hat und unterhalb der Aufnahmezone (21) angeordnet ist.

8. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscherkörper (32) aus einer Vielzahl in Ebenen (37) übereinander bzw. nebeneinander angeordneter Plattensegmente (36) gebildet wird, wobei die Plattensegmente (36) in einer Ebene (37) voneinander beabstandet sind, und wobei ihr Abstand und ihre seitliche Kontur in der Ebene die Breite der Kanäle (14) und die Dicke der Plattensegmente (36) die Höhe der Kanäle (14) bestimmt.

9. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscherkörper (32) aus einer Vielzahl in Ebenen (37) übereinander bzw. nebeneinander angeordneter Platten (19) gebildet wird, die durch Abstandhalter (20) voneinander getrennt sind, wobei der Abstand und die seitliche Kontur der Abstandhalter (20) die Breite der Kanäle (14) und die Dicke der Abstandhalter (20) die Höhe der Kanäle (14) bestimmt.

10. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle (14) in dem Wärmetauscherkörper (32) über ihre Länge um einen Winkel zur Horizontalen geneigt und zu ihrem Ausgang (32) fallend, insbesondere vertikal angeordnet sind.

11. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizmittel (13) eine Vielzahl von Rohrleitungen (13) sind, die quer zu den Kanälen (14) durch die Plattensegmente (36) bzw. durch die Platten (19) geführt sind und durch die eine Wärmetauscherflüssigkeit zirkuliert.

12. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung ganz oder teilweise, insbesondere an den von der Polymerlösung berührten Teilen, aus einem eisenarmen metallenen Werkstoff gefertigt ist, der höchstens 10 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-% Eisen enthält.

13. Vorrichtung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der eisenarme Werkstoff Tantal oder eine eisenarme Nickellegierung ist, und insbesondere ausgewählt ist aus der Reihe Alloy 59 (2.4605), Inconell 686 (2.4606), Alloy - B2, Alloy - B3, Alloy - B4, Hastelloy C-22, Hastelloy-C276, Hastelloy-C4, vorzugsweise Alloy 59.

14. Verfahren zum Entfernen flüchtiger Komponenten aus einer Polymerlösung mit mindestens 40 Gew.-% Polymerem unter Verwendung einer Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 durch

A.) Einleiten der Polymerlösung in die Aufnahmezone (21) unter einem Druck von 1 bis 100 bar abs.

B.) Durchleiten und Erhitzen der Polymerlösung in den Kanälen (14) des Wärmetauschers (31) auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten der Polymerlösung und unterhalb der Siedetemperatur bzw. Zersetzungstemperatur des Polymeren, wobei die Verweilzeit der Polymerlösung innerhalb der Kanäle von 5 bis 120 sec beträgt,

C.) Abtrennen der flüchtigen Komponenten von der Polymerlösung über den Auslaß (3)

D.) Abführen des von flüchtigen Komponenten befreiten Polymeren.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein thermoplastisches Polymer, vorzugsweise Polystyrol, Polyphenylen, Polyurethan, Polyamid, Polyester, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polycarbonat oder ein Copolymeres der genannten Polymere, insbesondere Polycarbonat, ist oder ein Elastomer oder ein Siliconpolymer ist.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die flüchtige Komponente ein Polymerlösemittel oder ein Monomeres des Polymeren ist.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Aufnahmezone (21) und die Temperatur in den Kanälen

(14) so gewählt werden, daß die flüchtigen Komponenten der Polymerlösung in den Kanälen zu wenigstens 95 %, insbesondere wenigstens 98 %, bevorzugt zu wenigstens 99,5 %, besonders bevorzugt zu wenigstens 99,8 % verdampfen.

18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in den Kanälen (14) von 250 bis 350°C beträgt.

19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Aufnahmezone (21) am Eingang (23) der Kanäle (14) von 1,5 bis 50 bar abs., bevorzugt von 2 bis 5 bar abs. beträgt.

20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Produktzone (18) kleiner oder gleich 10^5 Pa, insbesondere von 3 000 Pa bis 10^5 Pa beträgt.

Fig. 1

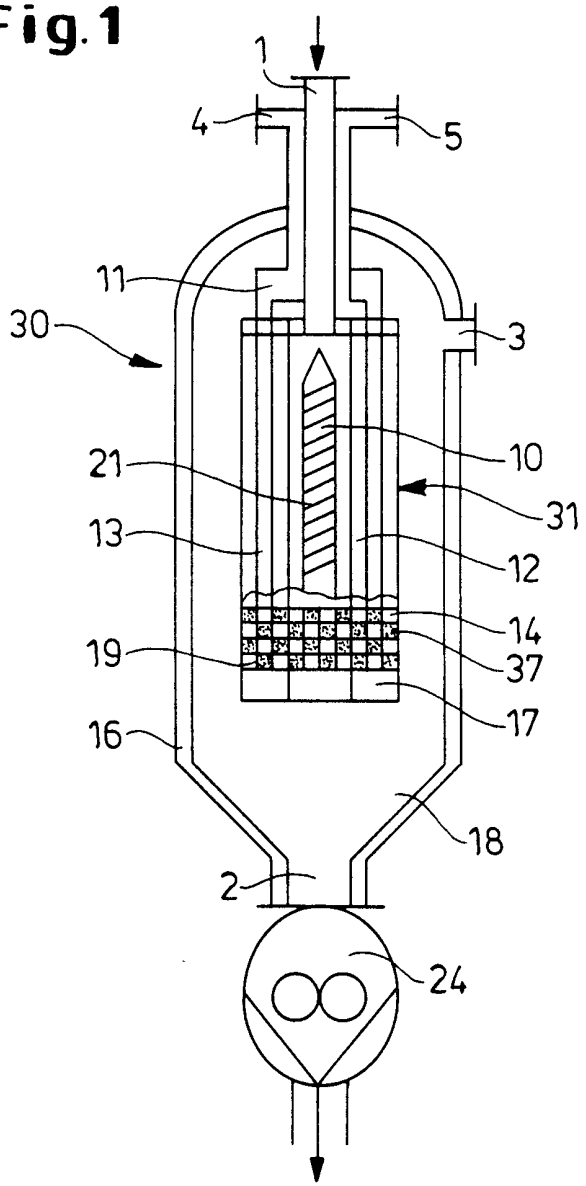


Fig. 2

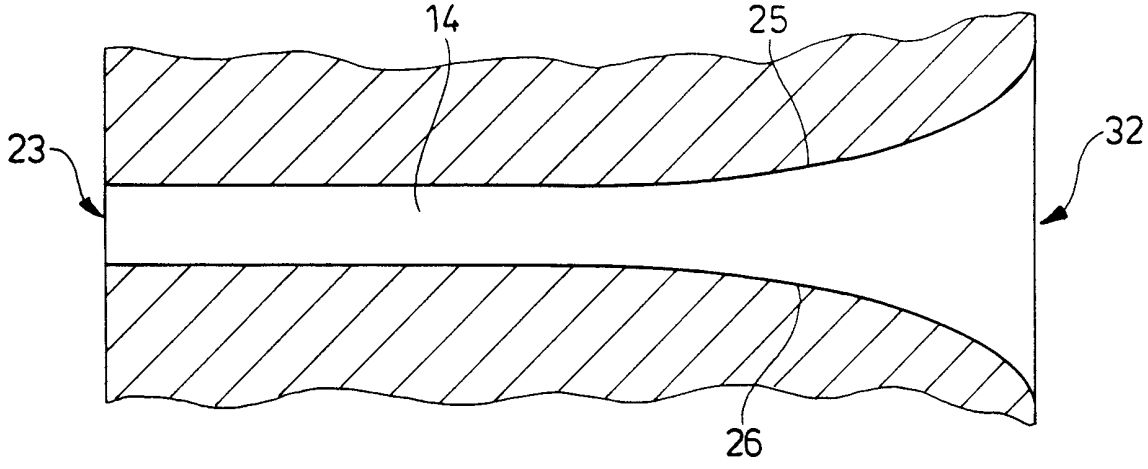


Fig. 3

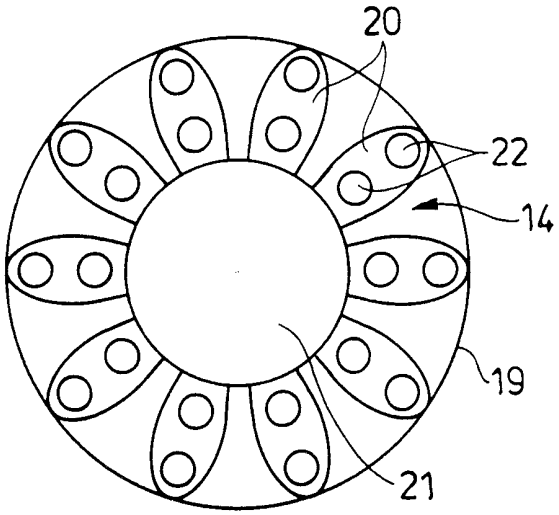


Fig. 4

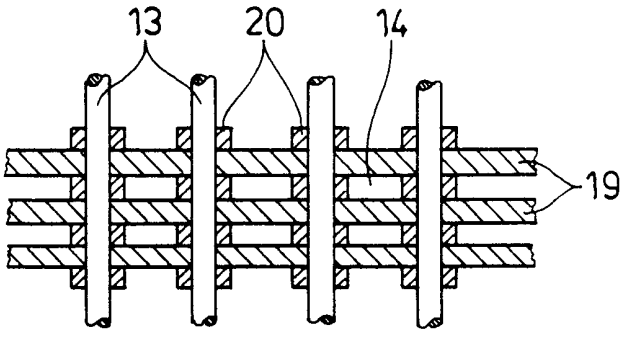
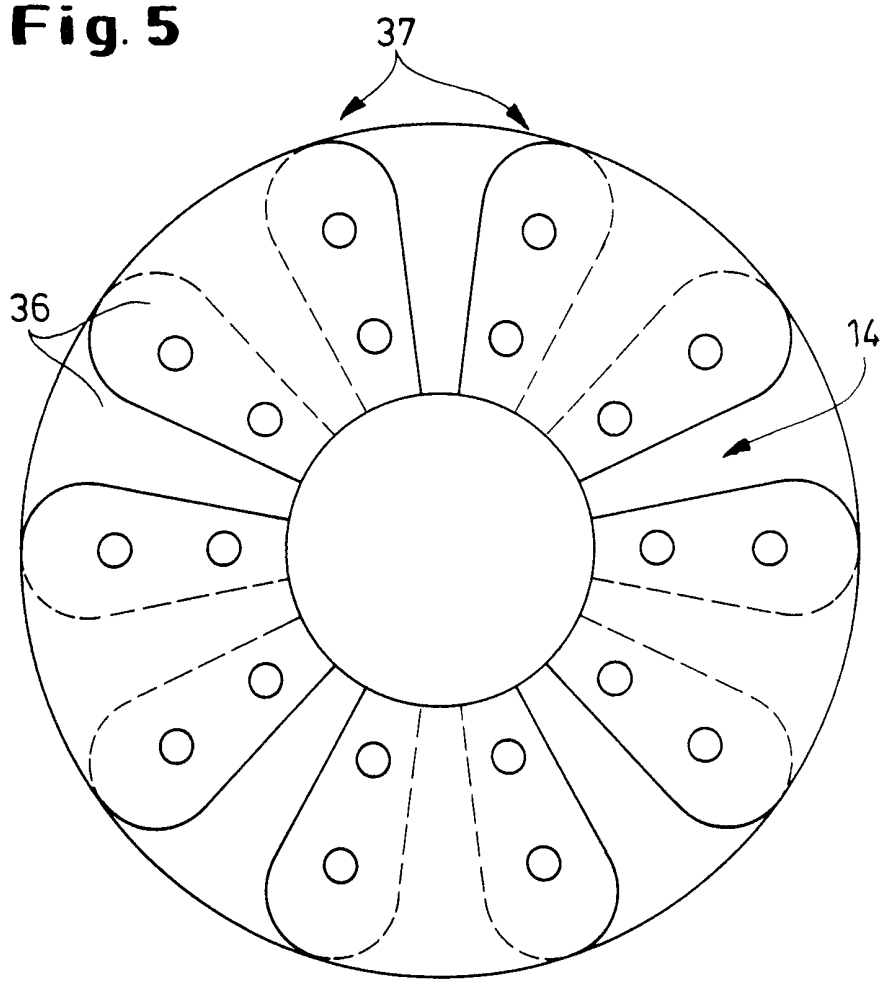


Fig. 5



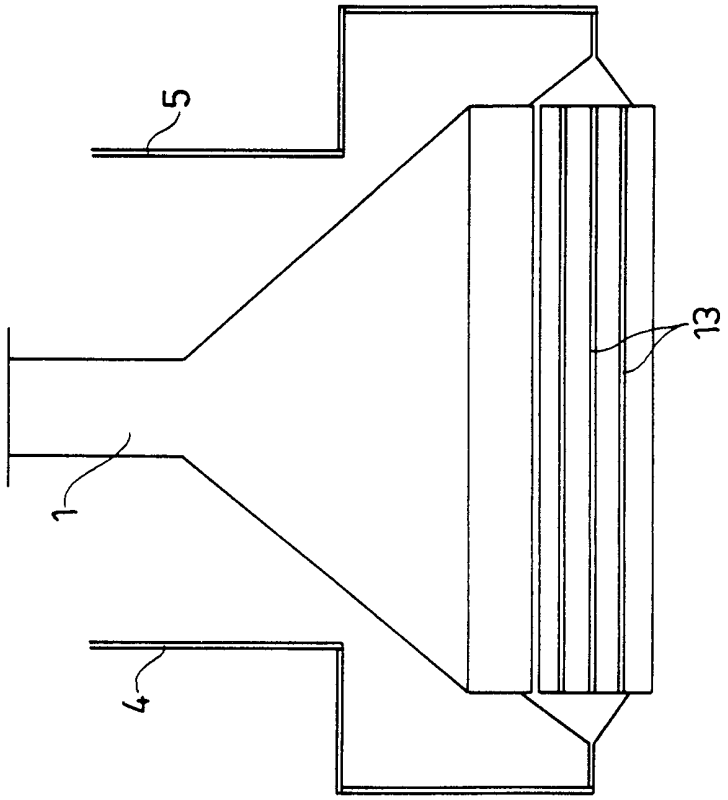


Fig. 7

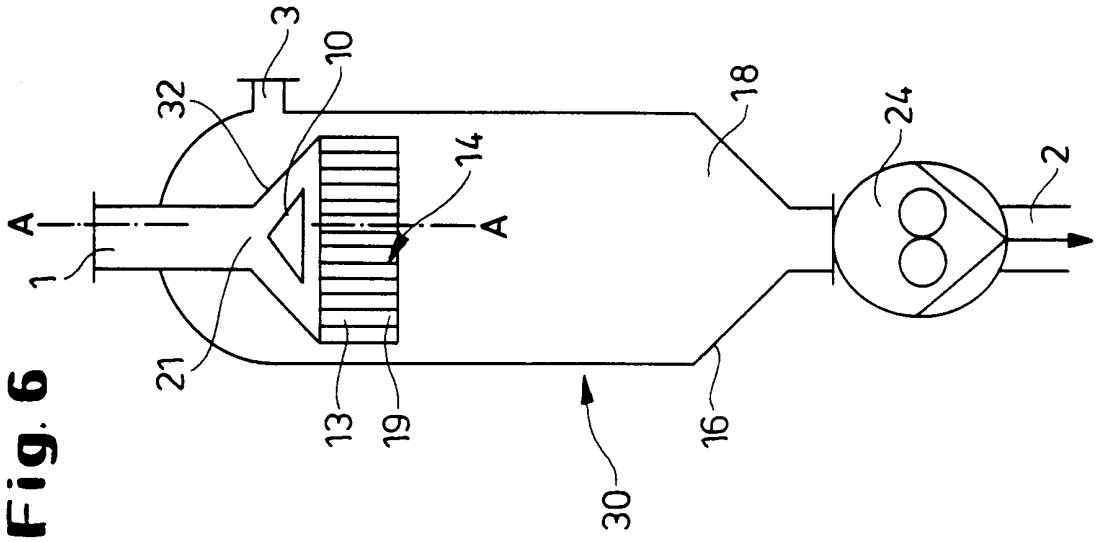


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 99/02398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D1/22 B01D3/06 C08F6/10 F28F13/08 F28F3/08 F28D9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D F28F F28D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 352 727 A (MONTEDIPE SRL) 31 January 1990 cited in the application	1,6-12, 14-16
A	see the whole document	18
Y	WO 95 24252 A (DOW CHEMICAL CO) 14 September 1995	1,6-12, 14-16
A	see the whole document	2-4
A	EP 0 226 204 A (GEN ELECTRIC) 24 June 1987 cited in the application	
A	EP 0 150 225 A (DOW CHEMICAL CO) 7 August 1985 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 June 1999	05/07/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Belleghem, W

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. ..ional Application No
PCT/EP 99/02398

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0352727 A	31-01-1990	AT 99557 T	15-01-1994
		AU 3892389 A	01-02-1990
		CA 1337369 A	17-10-1995
		DE 68912014 D	17-02-1994
		DE 68912014 T	28-04-1994
		ES 2049782 T	01-05-1994
		JP 2175703 A	09-07-1990
		JP 2790191 B	27-08-1998
		KR 136277 B	25-04-1998
		SU 1838328 A	30-08-1993
		US 5084134 A	28-01-1992
WO 9524252 A	14-09-1995	US 5453158 A	26-09-1995
		AU 682254 B	25-09-1997
		AU 1726195 A	25-09-1995
		CN 1143330 A	19-02-1997
		DE 69501723 D	09-04-1998
		DE 69501723 T	15-10-1998
		EP 0749343 A	27-12-1996
		ES 2113187 T	16-04-1998
		HK 1004774 A	04-12-1998
		JP 9509980 T	07-10-1997
EP 0226204 A	24-06-1987	AU 607688 B	14-03-1991
		AU 6655886 A	18-06-1987
		BR 8606357 A	13-10-1987
		CA 1265289 A	30-01-1990
		DE 3687892 A	08-04-1993
		DE 3687892 T	07-10-1993
		JP 1761405 C	20-05-1993
		JP 4046601 B	30-07-1992
		JP 62183801 A	12-08-1987
		MX 168634 B	02-06-1993
		US 4808262 A	28-02-1989
EP 0150225 A	07-08-1985	HK 30291 A	26-04-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In' ıtionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02398

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D1/22 B01D3/06 C08F6/10 F28F13/08 F28F3/08
F28D9/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01D F28F F28D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 352 727 A (MONTEDIPE SRL) 31. Januar 1990 in der Anmeldung erwähnt	1,6-12, 14-16
A	siehe das ganze Dokument ---	18
Y	WO 95 24252 A (DOW CHEMICAL CO) 14. September 1995	1,6-12, 14-16
A	siehe das ganze Dokument ---	2-4
A	EP 0 226 204 A (GEN ELECTRIC) 24. Juni 1987 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 150 225 A (DOW CHEMICAL CO) 7. August 1985 in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Juni 1999	05/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Belleghem, W

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02398

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0352727 A	31-01-1990	AT 99557 T	15-01-1994
		AU 3892389 A	01-02-1990
		CA 1337369 A	17-10-1995
		DE 68912014 D	17-02-1994
		DE 68912014 T	28-04-1994
		ES 2049782 T	01-05-1994
		JP 2175703 A	09-07-1990
		JP 2790191 B	27-08-1998
		KR 136277 B	25-04-1998
		SU 1838328 A	30-08-1993
		US 5084134 A	28-01-1992
WO 9524252 A	14-09-1995	US 5453158 A	26-09-1995
		AU 682254 B	25-09-1997
		AU 1726195 A	25-09-1995
		CN 1143330 A	19-02-1997
		DE 69501723 D	09-04-1998
		DE 69501723 T	15-10-1998
		EP 0749343 A	27-12-1996
		ES 2113187 T	16-04-1998
		HK 1004774 A	04-12-1998
		JP 9509980 T	07-10-1997
EP 0226204 A	24-06-1987	AU 607688 B	14-03-1991
		AU 6655886 A	18-06-1987
		BR 8606357 A	13-10-1987
		CA 1265289 A	30-01-1990
		DE 3687892 A	08-04-1993
		DE 3687892 T	07-10-1993
		JP 1761405 C	20-05-1993
		JP 4046601 B	30-07-1992
		JP 62183801 A	12-08-1987
		MX 168634 B	02-06-1993
		US 4808262 A	28-02-1989
EP 0150225 A	07-08-1985	HK 30291 A	26-04-1991