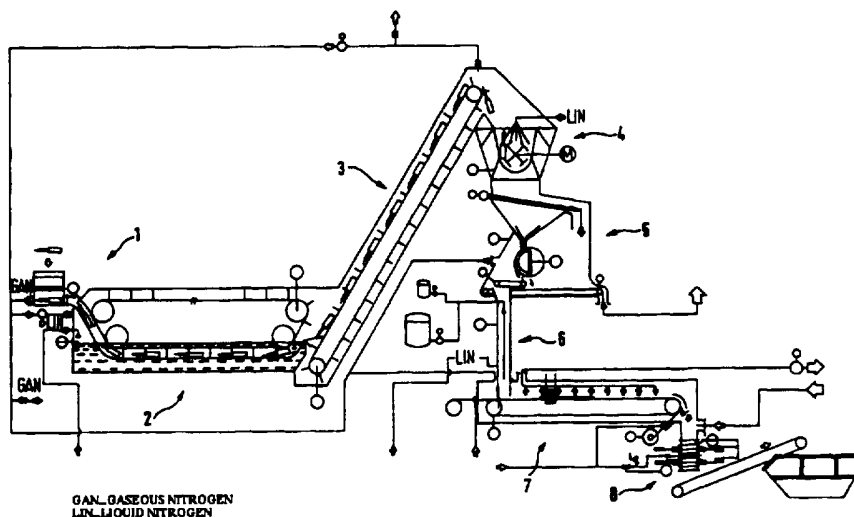




<p>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :  <b>B01F 15/06, B09B 3/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/03204</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Februar 1996 (08.02.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03010</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juli 1995 (28.07.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:                  PCT/EP94/02483 28. Juli 1994 (28.07.94) WO</p> <p>(34) Länder für die die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist: DE usw.</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RATHOR AG [CH/CH]; Rütistrasse, CH-9050 Appenzell (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULS, Mathias [DE/CH]; Mooshaldenstrasse, CH-9050 Appenzell (CH).</p> <p>(74) Anwälte: HERRMANN-TRENTEPOHL, Werner usw.; Schaeferstrasse 18, D-44623 Herne (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>                  Mit internationalem Recherchenbericht.                  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SUBSTANTIALLY HOMOGENOUS MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON IM WESENTLICHEN HOMOGENEN MISCHUNGEN



(57) Abstract

In the proposed process for producing substantially homogenous mixtures of substances capable of reacting with one another, the substances in question are fed separately into a cold zone (2) and cooled to a point at which they are solid and non-reactive; they are then conveyed in finely divided form to a mixing zone (6) where they are mixed together, the temperature in the mixing zone (6) being maintained at a level below the softening temperature of the mixture contained therein.

**(57) Zusammenfassung**

In einem Verfahren von im wesentlichen homogenen Mischungen reaktionsfähiger Substanzen werden die Substanzen getrennt voneinander in eine Kältezone (2) gebracht und soweit abgekühlt, dass sie in festem und unreaktivem Zustand vorliegen, und danach in feinverteilterm Zustand in eine Mischzone (6) eingebracht und dort miteinander vermischt, wobei die Temperatur in der Mischzone (6) unterhalb der Erweichungstemperatur der darin erhaltenen Mischung gehalten wird.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

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

## Beschreibung

### **Verfahren zur Erzeugung von im wesentlichen homogenen Mischungen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von im wesentlichen homogenen Mischungen reaktionsfähiger Substanzen.

Die chemische Verfahrenstechnik kennt zahlreiche Methoden, miteinander reaktionsfähige Substanzen so miteinander zu mischen, daß sie in einer gewünschten Weise miteinander reagieren. Die Vielzahl der Methoden spiegelt die Problematik der Herstellung von Mischungen wieder. So ist es vielfach üblich, in verdünnenden Lösungsmitteln, die gleichzeitig der Energiezufuhr oder -abfuhr dienen, zu arbeiten, wobei alle Reaktionskomponenten im Lösungsmittel gelöst vorliegen oder die Reaktionspartner allmählich, etwa tropfenweise, vereinigt werden. Andere Mischtechniken beinhalten das Zusammenführen zweier Eduktströme in einer Reaktionskammer, das allmähliche Auflösen oder Abreagieren einer ersten Komponente in einem eine oder mehrere weitere Komponenten enthaltenden Reaktionsmedium oder die Steuerung von Reaktionen durch die Zugabe von Katalysatoren. Vielfach wird zur Herbeiführung einer für die Reaktion erforderlichen guten Durchmischung des Reaktionsmediums auf mechanische oder andere Rührwerkzeuge zugegriffen. Dennoch bleibt die Herstellung einer möglichst homogenen und für den jeweiligen Zweck optimalen Mischungen reaktionsfähiger Substanzen problematisch, insbesondere deshalb, weil die chemischen Reaktionen bereits während des Mischverfahrens anlaufen, also bevor ein optimale Vermischung der Komponenten hergestellt ist. Dies wirkt

sich häufig auf die Ausbeute und Reinheit der Produkte aus und führt damit zu erhöhten Kosten für die Produkte, sei es wegen geringer Ausbeute, aufwendiger Reinigungsverfahren oder hohen apparativen Aufwands zur Herstellung der Mischungen.

Vielfach wird auch zur Optimierung chemischer Reaktionen in großen Lösungsmittelmengen gearbeitet, um über den Verdünnungseffekt das Mischverhalten der Reaktionspartner und damit den Reaktionsverlauf zu beeinflussen. Große Lösungsmittelmengen erfordern aufwendige Aufbereitungsverfahren, abgesehen davon, daß die Lösungsmittelmengen nicht nur bereitgestellt, sondern auch gehandhabt, abgetrennt, gereinigt/wiederaufbereitet bzw. beseitigt werden müssen.

Insbesondere bei der Umsetzung hoch reaktiver Substanzen kann es zu unerwünschten Folgereaktionen kommen, wenn es nicht gelingt, die Reaktionspartner homogen zu verteilen. Eine solche Verteilung ist aber dann problematisch, wenn eine Substanz in eine zweite eingemischt werden muß, wie dies häufig im Labor mit Hilfe von Tropftrichtern vorgenommen wird. Dort wo die zugesetzte Substanz in das Reaktionsmedium gelangt, bildet sich momentan eine hohe Konzentration aus, die bei schnell ablaufenden Reaktionen mit herkömmlichen Misch- und Rührwerken nicht mehr schnell genug abgebaut werden kann, um eine nur punktuelle Umsetzung mit Folgereaktionen zu vermeiden.

Entsprechendes gilt auch bei der Herstellung und weiteren Verarbeitung von Kunststoffen, wenn mehrere Reaktionspartner vorhanden sind. Punktuelle Reaktionsschwerpunkte können zu punktuell veränderten Reaktionsbedingungen führen und damit Einfluß auf die Natur, Struktur oder Verteilung der Produkte nehmen. Dies gilt beispielsweise auch für katalysierte Reaktionen, wenn der

Katalysator nicht homogen verteilt ist. Solche Inhomogenitäten treten beispielsweise auch bei der Aushärtung von Polyurethanschäumen auf, wenn beispielsweise feuchtigkeitshärtende Schäume mit Eintritt der Luftfeuchtigkeit von außen nach innen durchhärten, bei 2K-Schäumen die zweite Komponente nur unvollständig mit der ersten Komponente vermischt wird und daher nur lokal abreagiert oder bei der Aufarbeitung von Prepolymerrückständen einerseits Reaktionen mit eingeschlepptem Wasser ablaufen, andererseits mit einem zugesetzten Agens. Da die Reaktionen nach Verfügbarkeit der reaktionsfähigen Substanzen ablaufen, ergeben sich Inhomogenitäten hinsichtlich der Produkte wie auch Probleme bei der Durchführung der Wiederaufbereitungsverfahren, insbesondere auch deshalb, weil durch die gleichzeitige Gegenwart von bis auf einen kleinen Rest entleerten, unvollständig geleerten oder unbrauchbar gewordenen Dosen Prepolymere unterschiedlicher Qualität, unterschiedliche Mengen an Härtern und bei feucht gewordenen Dosen auch unterschiedliche Wassermengen in das Verfahren eingetragen werden. Hier ergibt sich dann zudem eine chargenabhängige Qualität der Produkte.

Es besteht deshalb Bedarf an einem Mischverfahren, mit dem es möglich ist, miteinander reaktionsfähige chemische Substanzen im wesentlichen homogen zu vermischen, ohne daß es, vor Beendigung des Mischverfahrens, zu einer Reaktion kommt.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, bei dem die Substanzen getrennt voneinander in eine Kältezone eingebracht und soweit abgekühlt werden, daß sie in festem und unreaktivem Zustand vorliegen, und danach in feinverteiltem Zustand in die Mischzone eingebracht und dort miteinander vermischt werden, wobei die Temperatur in der Mischzone

unterhalb der Erweichungstemperatur der darin erhaltenen Mischung gehalten wird.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Mischungen sind nur bei den jeweiligen tiefen Temperaturen stabil, so daß bei Temperatursteigerung eine Reaktion dann eintritt, wenn eine zum Starten der Reaktion notwendige Mindesttemperatur überschritten wird. In der Regel kann davon ausgegangen werden, daß eine langsame Reaktion bei Erreichen der Schmelztemperatur einer der reaktionsfähigen Substanzen anläuft. Es kommt deshalb darauf an, daß die Substanzen für sich und in Mischung unterhalb der jeweiligen Erweichungstemperatur gehalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient dazu, mindestens zwei Komponenten zusammenzumischen; es können aber auch mehr als zwei Komponenten miteinander vermischt werden. Eine der Komponenten kann auch ein Katalysator sein. Des weiteren ist es möglich, bei der Erzeugung dieser Mischungen Zusatzstoffe, die in daraus hergestellten Produkten enthalten sein sollen, hinzuzumischen, wie auch Lösungsmittel, die für den Ablauf der Reaktion von Bedeutung sein können, beispielsweise zur Temperatursteuerung. In der Regel ist wenigstens eine der reaktionsfähigen Substanzen unter Normalbedingungen oder bei der Reaktionstemperatur eine Flüssigkeit oder liegt in Lösung vor.

Die erfindungsgemäßen erhaltenen Mischungen können sofort weiterverarbeitet werden, indem sie auf eine zur Reaktion zuträgliche Temperatur gebracht oder in ein Reaktionsmedium eingebracht werden, oder sie können in gekühltem Zustand gelagert oder transportiert werden. Es ist auch denkbar, solche reaktionsfähige Mischungen geeignet abzupacken oder in eine für einen Einsatzzweck geeignete Form zu bringen und in gekühltem Zustand auf-

zubewahren, so daß sie für ihren Einsatz an einem anderen Ort nur einer Kühlbox entnommen und dort eingesetzt werden können. Dies kann beispielsweise in einem chemischen Labor oder Betrieb geschehen, aber auch durch einen Handwerker, der beispielsweise eine reaktionsfähige Mischung zur Erzeugung eines Schaumstoffs an einen gewünschten Ort bringt und dort durch Temperatureinwirkung aufschäumen läßt. Eine weitere Einsatzmöglichkeit wäre beispielsweise eine Mischung reaktionsfähiger Substanzen, die bei tiefer Temperatur unverändert nebeneinander lagern, jedoch bei Temperatursteigerung, beispielsweise über 0°C eine Farbreaktion hervorrufen, so daß eine solche Mischung als Indikatorsubstanz für die ununterbrochene Funktionsfähigkeit von Kühleinheiten verwandt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur durchgeführt, die unterhalb - 80°C liegt. Besonders zweckmäßig ist die Durchführung des Verfahrens bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs. Zweckmäßigerweise wird dann unter Sauerstoffausschluß gearbeitet, der aber auch bei höheren Temperaturen und sauerstoffempfindlichen Substanzen geboten sein kann.

Bei den miteinander reaktionsfähigen Substanzen handelt es sich in der Regel um flüssige Substanzen bzw. um wenigstens ein flüssige Substanz, die als Lösungsmittel für eine oder mehrere Substanzen dienen kann. Insoweit kommt es darauf an, diese flüssige Substanz in eine die Reaktionsfähigkeit unterbindende feste Form zu bringen, was in der Kältezone geschieht. Naturgemäß können auch in Lösung befindlich Substanzen eingesetzt werden, insbesondere dann, wenn das Lösungsmittel für die spätere Reaktion benötigt wird.

Um die zum Einsatz kommenden reaktionsfähigen Substanzen in die zur Mischung erforderliche feinverteilte

Form zu bringen, sind beliebige Zerkleinerungsverfahren anwendbar. Besonders bevorzugt sind Sprühverfahren, bei denen die flüssige Substanz oder die Substanz in Lösung unter Abkühlung verdunstet wird, so daß ein feinteiliges Pulver anfällt. Eine weitere bevorzugte Möglichkeit ist die Pulverisierung der zunächst in grober Form verfestigten reaktionsfähigen Substanz in einer Mühle, einem Hammerwerk oder dergleichen. Weiterhin ist es möglich, über ein Sprühtrocknungsverfahren die Substanz in Pulverform zu gewinnen, wobei ggf. erst das Pulver auf die für das Mischverfahren benötigte tiefe Temperatur abgekühlt wird.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Mischzone ist zweckmäßigerweise ein Sprühturm. In diesen Sprühturm kann beispielsweise eine erste Substanz in Form eines feinteiligen Pulvers von oben eingegeben werden und eine zweite oder weitere reaktionsfähige Substanzen unter Abkühlung und Verfestigung eingedunstet werden. Um die verfahrensgemäß erforderliche tiefe Temperatur im Sprühturm zu gewährleisten, kann es dabei erforderlich sein, flüssigen oder gasförmigen Stickstoff zur Temperatursteuerung einzudüsen, wobei zur Erzielung eines Verwirbelungseffekts die Eindüsung kalten gasförmigen Stickstoffs im unteren Bereich des Sprühturms und der Austritt am oberen Ende bevorzugt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für den Einsatz bei der Aufbereitung von Emballagen, die reaktionsfähige Rückstände enthalten. Besonders genannt seien hier Emballagen, die isocyanathaltige Prepolymere für Polyurethanschäume enthalten. Im weiteren sei das erfindungsgemäße Verfahren deshalb im Rahmen eines Wiederaufbereitungsverfahrens für Kartuschen beschrieben, die isocyanatgruppenhaltige Prepolymere für Polyurethanschäume enthalten.

Rückstandhaltige Emballagen, wie sie beispielsweise in Form von ganz oder teilweise entleerten Kartuschen in großen Mengen anfallen, werden zunehmend zu einem Entsorgungsproblem. Eine Ablagerung auf Deponien verbietet sich aus Gründen des Umweltschutzes, da die darin enthaltenen Rückstände in die Atmosphäre, ins Erdreich oder ins Grundwasser gelangen können und dort zu erheblichen Schäden führen können. Entsprechendes gilt für die Verbrennung, die insbesondere bei chemisch-technischen Produkten häufig nur unvollständig ist und große Mengen Schadstoffe erzeugt, die, wenn überhaupt, nur durch aufwendige Maßnahmen gebunden werden können. Insofern führt eine Verbrennung zwar zu einer starken Verminderung des Abfallvolumens, nicht aber notwendig zu einer Beseitigung der Umweltbeeinträchtigung.

Besondere Probleme entstehen dann, wenn die in den Emballagen enthaltenen Rückstände selbst reaktionsfähige und unter Umständen auch toxische Produkte darstellen, wie dies beispielsweise bei isocyanathaltigen Prepolymeren für Polyurethanschäume der Fall ist. Entsprechendes gilt auch für andere reaktive Kunststoffprodukte, beispielsweise selbsthärtende oder härtbare Abmischungen für Beschichtungen, Klebstoffabmischungen, etc.

Vielfach werden Polyurethanschäume aus Kartuschen ausgebracht, die ein Polyurethanprepolymer zusammen mit benötigten Additiven enthalten. Diese Kartuschen können nach Gebrauch nicht erneut verwandt werden. Andererseits stellen sie Problemabfall dar, der einer normalen Entsorgung nicht zugänglich ist.

Im Rahmen der Bemühungen zur Eindämmung des Haus- und Gewerbeabfalls werden zunehmend Maßnahmen diskutiert und verordnet, die die Hersteller zwingen, die Verpackung ihrer Produkte nach Gebrauch zurückzunehmen und

selbst für die Wiederverwendung bzw. Beseitigung zu sorgen. Durch solche Maßnahmen ist es erforderlich geworden, nach Wegen für eine wirtschaftliche Behandlung solchen Abfalls zu suchen. Bei der Behandlung von zurückgenommenen Kartuschen für die Polyurethanschaumherstellung ergeben sich eine Reihe von Problemen, die die wirtschaftliche Wiederaufbereitung erschweren. Beispielsweise kann ein Teil der zurückgenommenen Kartuschen wegen eingedrungener Feuchtigkeit bei unsachgemäßer Lagerung oder Behandlung unter Druck stehen, der sowohl die Öffnung als auch die Verbrennung zu einem Problem macht. Weiterhin weisen die Kartuschen einen unterschiedlichen Füllungsstatus auf, der von überalterten Kartuschen mit praktisch vollständiger Prepolymerfüllung, die aufgrund eines blockierten Ventils nicht mehr ausgebracht werden kann, bis hin zu praktisch vollständig entleerten Kartuschen mit nur noch an den Randungen anhaftendem Rest von Prepolymer in unvernetztem bis vernetztem Zustand reicht.

Bislang sind eine Reihe von Verfahren zur Aufbereitung von Emballagen, darunter auch Aerosoldosen für die Polyurethanschaumerzeugung, bekannt geworden. So wurde beispielsweise vorgeschlagen, Druckdosen über ein Schleusensystem in eine unter Inertgas stehende Anlage einzuschleusen und dort zu zerkleinern. Ferner sind Verfahren bekannt geworden, Aerosoldosen in eine Anlage einzuschleusen, dort zu zerkleinern und die Inhaltsstoffe mit geeigneten Lösungsmitteln zu extrahieren. Bei diesen Verfahren werden sowohl die Emballagenmaterialien als auch die Inhaltsstoffe (Prepolymer, Treibgas) gewonnen.

Diese bekannten Verfahren, die teilweise recht leistungsfähig sind und praktiziert werden, sind aber hinsichtlich Arbeitssicherheit, Verfahrensführung und Qualität der Produkte verbesserungsfähig. Es bereitet Pro-

bleme, die in den Emballagen enthaltenen Rückstände auf einfache Art und Weise zu separieren und homogene Produkte für eine geeignete Weiterverwendung zu erhalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, reaktionsfähige Rückstände von Emballagen auf eine völlig ungefährliche Art weiterzuverarbeiten. Die reaktionsfähigen Rückstände, beispielsweise bei Kartuschen zur Erzeugung von Polyurethanschaum isocyanathaltige Prepolymere, werden auf eine sicherheitstechnisch unbedenkliche Art und Weise behandelt. Durch das Einfrieren der reaktionsfähigen Substanzen bzw. Rückstände kommt es weder zu einer reaktionsbedingten Druckerhöhung im Verfahren noch zu unerwünschten Reaktionen zwischen reaktionsfähigen Komponenten. Bei den im Verfahren herrschenden Temperaturen ist auch die Gegenwart von Wasser unschädlich. Die beiden letztgenannten Punkte sind bei der Behandlung isocyanathaltiger Produkte von Bedeutung, wenn beispielsweise durch beschädigte Emballagen Wasser in das Verfahren getragen wird. Gleichzeitig können in sogenannten 2K-Schäumen enthaltene reaktionsfähige zweite Komponenten, beispielsweise Glykole, Carbonsäuren oder Wasser, problemlos in das Verfahren eingebracht werden. Insoweit ist das erfindungsgemäße Verfahren geeignet, gleichzeitig sowohl Kartuschen für 1K- als auch für 2K-Schäume wie auch Übergangsformen zwischen beiden zu behandeln und die reaktionsfähigen Rückstände in qualitativ hochwertige und homogene Produkte zu überführen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Emballagen, beispielsweise Kartuschen, zunächst in eine Kältezone eingeführt und darin soweit abgekühlt, daß sich die darin reaktionsfähigen Rückstände einschließlich darin befindlicher niedrig siedender Lösungsmittel verfestigen. Im allgemeinen sind hierfür Temperaturen von weniger als  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$  ausreichend; zweckmäßigerweise

wird aber in flüssigem Stickstoff als Kältemedium gearbeitet. In diesem Fall ist es wichtig, daß das Verfahren unter Sauerstoffausschluß durchgeführt wird, um das Einkondensieren von flüssigem Sauerstoff zu vermeiden, der sich in späteren Verfahrensschritten nachteilig auswirken könnte.

Nach Erreichen der gewünschten Temperatur, im allgemeinen die Temperatur flüssigen Stickstoffs, werden die Emballagen in kaltem Zustand zerkleinert. Die Temperaturen sollten hier zweckmäßigerweise unter  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$  liegen; gegebenenfalls muß flüssiger Stickstoff oder kalter gasförmiger Stickstoff eingedüst werden.

Die Zerkleinerung erfolgt zweckmäßigerweise in einem Hammerwerk, das gegen ein Sieb arbeitet. Hierdurch wird ein Rüttel- und Walkeffekt erreicht, der - neben der Zerkleinerung auf eine gewünschte Korngröße - eine Trennung der verschiedenen Materialien herbeiführt: Metall, Papier, Kunststoff und Inhaltsstoffe. Es hat sich überraschend gezeigt, daß sich hierbei die Emballagenmaterialien - Metall, Papier und Kunststoff - außerordentlich gut von den Inhaltsstoffen - reaktionsfähige Substanzen und Lösemittel/Zusatzstoffe - trennen lassen, wobei die Inhaltsstoffe als feines Pulver anfallen.

In einer darauffolgenden Trennstufe werden die zerkleinerten Emballagen in wenigstens zwei Fraktionen aufgetrennt, von denen eine die reaktionsfähigen Rückstände einschließlich des Treibgases in festem Zustand enthält. Zweckmäßigerweise ist in dieser Trennstufe ein Sieb vorgesehen, zweckmäßigerweise ein Rüttelsieb, durch das die Feinbestandteile, überwiegend reaktionsfähige Rückstände und Lösemittel - hindurchfallen. Metallteile werden mit magnetischen Verfahren abgetrennt, größere Kunststoffteile und Papierfetzen auf dem Rüttelsieb abgesiebt.

Die gefrorenen Inhaltsstoffe aus reaktionsfähigen Substanzen und Lösemittel gelangen aus der Trennzone in eine Mischzone, in die gleichzeitig ein mit den Rückständen reaktionsfähiges Agens als weitere reaktionsfähige Substanz eingeführt wird. Auch in dieser Mischzone herrschen Temperaturen von weniger als  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , um den gefrorenen Zustand der eingebrachten Materialien zu gewährleisten und das eingedüστε reaktionsfähige Agens sofort zu einem feinen Pulver zu verfestigen. Hierdurch wird erreicht, daß sich eine gleichmäßige Mischung aus Inhaltsstoffen in Pulverform und reaktionsfähigem Agens herausbildet, die aber aufgrund der herrschenden Temperaturbedingungen nicht reagieren kann. Die Temperaturen in der Mischzone liegen in jedem Fall unterhalb des Schmelzpunktes sowohl der Rückstände und des reaktionsfähigen Agens als auch der Mischung.

Zweckmäßigerweise wird als Mischzone ein Sprühturm verwendet, in den die gefrorenen Inhaltsstoffe von oben hineinfallen. In diesen Pulverstrom wird aus seitlichen Düsen das reaktionsfähige Agens eingesprüht, zweckmäßigerweise zusammen mit kaltem gasförmigen Stickstoff, um die erforderlichen tiefen Temperaturen zu gewährleisten. Ein Vorkühlung des reaktionsfähigen Agens ist zweckmäßig, jedoch muß die Sprühfähigkeit gewährleistet bleiben.

Es kann zweckmäßig sein, das reaktionsfähige Agens zusammen mit einem Katalysator einzudüsten, der die Reaktion mit den reaktionsfähigen Rückständen der Emballagen fördert. Im Falle von isocyanathaltigen Prepolymeren ist dies aber im allgemeinen nicht erforderlich, wenn die isocyanathaltigen Abmischungen bereits solche Katalysatoren enthalten.

Die kalte pulverförmige Mischung aus Inhaltsstoffen und reaktionsfähigem Agens und gegebenenfalls Katalysator wird dann anschließend in eine Reaktionszone geführt, die beispielsweise aus einem sich unter der Mischzone kontinuierlich bewegenden Förderband besteht. Das sich hier sammelnde Pulver wird dann auf eine für die Reaktion ausreichende Temperatur gebracht, um auszureagieren. Enthaltene Lösungsmittel verdampfen bei dieser Gelegenheit und werden an geeigneter Stelle auskondensiert, was bei der Verwendung von Stickstoff als Kältemittel kein Problem darstellt. Um dem Reaktionsprodukt die erwünschte Form zu geben, kann das Förderband seitliche Begrenzungen aufweisen. Zur Abtrennung des Reaktionsproduktes vom Förderband ist es möglich, Trennmittel vorzusehen, beispielsweise geeignete Beschichtungen oder Trennpapier. Die Beheizung in der Reaktionszone erfolgt zweckmäßigerweise mit Mikrowellen, die ein schnelles direktes Aufheizen des Pulvermaterials von innen heraus bewirken, so daß es zu einer gleichmäßigen Entgasung und Erwärmung kommt.

Im Anschluß an die Reaktionszone können weitere Verarbeitungs- und Behandlungszonen vorgesehen sein sowie schließlich eine Schleuse zum Ausschleusen des ausreagierten Materials.

Wie bereits erwähnt ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders zum Aufbereiten von rückstandshaltigen Polyurethanschaum-Kartuschen geeignet. In diesem Fall ist das reaktionsfähige Agens insbesondere eine hydroxygruppenhaltige Verbindung, beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Oligomere und Mischungen davon sowie Derivate derselben. Ethylenglykol, Wasser und Polyetheralkohole sind bevorzugt, wobei in jedem Fall wenigstens zwei reaktive Wasserstoffatome vorhanden sein sollten. Polycarbonsäuren können ebenfalls eingesetzt werden. Unter den Polyetheralkoholen

sind die sogenannten Jeffamine (Warenzeichen) besonders geeignet.

Bei der Aufbereitung von Emballagen für die Erzeugung von Polyurethanschäumen bietet es sich an, die isocyanathaltigen Prepolymere im Verfahren selbst zu Schaummaterialien umzusetzen, die beispielsweise für Dämm- und Isolierzwecke eingesetzt werden können. So können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kontinuierlich Dämmplatten hergestellt werden, wobei die in dem in der Mischzone erzeugten Pulver enthaltenen Treibgase die Schaumbildung begünstigen. Es ist aber auch ohne weiteres möglich, Folien zu erzeugen oder aber Zusatzstoffe zuzumischen, beispielsweise zellulosehaltige Materialien, und diese Mischungen dann bei oder nach der Reaktion zu Verbundmaterialien zu verpressen. Bevorzugt ist aber die Erzeugung eines Granulats aus reagiertem Material, das später weiterverarbeitet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere im Rahmen der Aufarbeitung von drucklosen Polyurethanschäum-Kartuschen eingesetzt werden, die mit Hilfe einer dafür geeigneten Pistole am Einsatzort entleert werden und danach dem Hersteller zur Aufbereitung zurückgesandt werden. Diese Kartuschen, die sowohl für 1K- wie auch für 2K-Schäume zum Einsatz kommen, sind bei der Lagerung drucklos und enthalten in der Regel kein Treib- oder Schäummittel. Soweit eine Verbesserung des Schäumverhaltens notwendig ist und diese Verbesserung nicht durch Verwendung von Wasser als zweite Komponente erzielbar ist, können niedrig siedende Lösungsmittel zugegeben sein, beispielsweise Pentan, die bei Normaltemperatur flüssig sind, bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs fest sind, jedoch unter den Reaktionstemperaturen des Prepolymers mit der zweiten Komponente verdampfen und einen Treibeffekt bewirken. Der Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens für Aerosoldo-

sen zur Polyurethanschaumerzeugung ist ebenfalls möglich, wenn für eine wirksame Treibgasabscheidung bei der späteren Reaktion gesorgt wird. Somit ist das Verfahren grundsätzlich auf die Aufarbeitung von Emballagen anwendbar, die neben reaktiven Substanzen auch Treibmittel enthalten und, ggf. in Abhängigkeit von der Temperatur, eine treibende und/oder aufschäumende Wirkung erzielen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die beiliegenden Abbildungen näher erläutert. Von diesen zeigt

Fig. 1 schematisch eine Anlage zur Aufbereitung von Emballagen;

Fig. 2 den Eingangsbereich der Anlage gemäß Fig. 1;

Fig. 3 den Förder-, Zerkleinerungs- und Sortierteil der Anlage gemäß Fig. 1; und

Fig. 4 die Misch- und die Reaktionszone der Anlage gemäß Fig. 1.

Die in der Abbildung 1 gezeigte Darstellung einer Aufbereitungsanlage für Kartuschen mit reaktionsfähigen Rückständen weist eine Eingangsschleuse 1 auf, der die zu behandelnden Kartuschen 13 zugeführt werden. Die Eingangsschleuse ist vorzugsweise als Zellrad-Durchlassschleuse ausgebildet, in deren Kammern 12 die Kartuschen 13 über einen Zuführtrichter 14 von oben hineinfallen (Fig. 2). Durch die Drehung des Zellrades 1 gelangen die Kartuschen in den unteren Bereich der Schleuse und werden mit Hilfe von gasförmigem Stickstoff GAN der Leitung 15 seitlich ausgestoßen. Um dies zu ermöglichen, dreht sich das Zellrad in einem oben offenen, gasdichten Behälter, der in seinem unteren Bereich von der einen Seite mit unter Druck stehendem

gasförmigem Stickstoff GAN beaufschlagt werden kann, so daß die darin befindliche Kartuschen 13 auf der gegenüberliegenden Seite in ein Führungssystem 21 ausgestoßen werden kann. Die Stickstoffversorgung über die Leitung 15 wird vorzugsweise mit gasförmigen Stickstoff aus dem Kältebad 2 sichergestellt. Es versteht sich, daß die Drehgeschwindigkeit des Zellrades 1 und die Druckstöße aus der Stickstoffleitung 15 zum Ausstoßen der Kartuschen aus dem Zellrad aufeinander abgestimmt sind. Das Zellrad weist dazu einen mit M gekennzeichneten Meßfühler auf.

Aus dem Zellrad gelangen die Kartuschen über eine Führung 21 in das Kältebad 2, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Die Führung 21 besteht zweckmäßiger Weise aus einer gestreckten, allseits offenen Korbkonstruktion, die den ungehinderten Zutritt von flüssigem Stickstoff und Austritt von gasförmigem Stickstoff ermöglicht.

Auf ihrem Weg durch das Kältebad 2, das über die Leitung 24 niveauabhängig mit frischem Flüssigstickstoff LIN beschickt wird und zur Niveauekontrolle einen Meßfühler LIC aufweist, werden die Kartuschen 13 auf die Badtemperatur abgekühlt. Die Käfigstruktur der Führung 21 stellt dabei den freien Zugang des Kältemediums und den schnellen Abzug des erzeugten gasförmigen Stickstoffs sicher. Gasförmiger Stickstoff wird aus dem Badbereich über die Leitung 16 mit Hilfe eines Ventilators 17 abgezogen. Die Länge der Führung 21 und die Transportgeschwindigkeit sind so eingestellt, daß die Kartuschen 13 auch bei vollständiger Restfüllung auf eine hinreichend tiefe Temperatur von wenigstens  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$  abgekühlt werden.

Der Transport der Kartuschen 13 in der Führung 21 erfolgt mit Hilfe der Transporteinrichtung 23, die zweck-

mäßigerweise aus einem im Kreis geführten Transportband 25 mit davon abstehenden Transportgabeln 26 besteht, die von oben in die Führung 21 eingreifen und die darin geführten Kartuschen 13 vor sich herschieben. Transportrollen 27 sorgen für eine präzise Führung der Transportgabeln 26. Die Gabeln 26 sind auf dem Transportband 25 in Abständen angeordnet, die auf die Größe der zu transportierenden Kartuschen 13 abgestimmt sind. Eine Meßstation M dient der Überwachung der Transportgeschwindigkeit und deren Abstimmung mit der Zuführgeschwindigkeit der Kartuschen 13.

Nach Durchlaufen des Kältebades 2 gelangen die Kartuschen 13 aus der Führung 21 in die Fördereinrichtung 3 (Fig. 3) in Form eines umlaufenden Förderbandes 31, das auf die Größe der Kartuschen 13 abgestimmte Transportsegmente besitzt. Die Fördereinrichtung 3 ist vorzugsweise als Steilförderer ausgebildet, der die Kartuschen 13 in den von in regelmäßigen Abständen angeordneten Transportgabeln 33 gebildeten Segmenten aufnimmt und über Kopf in die Zerkleinerungseinrichtung 4 abgibt. Das Förderband ist über mit einer Meßstation M zur Überwachung und Steuerung der Fördergeschwindigkeit versehene Rollen 32 geführt.

Die Zerkleinerungseinrichtung 4 besteht aus einem Shredder oder vorzugsweise einer Hammermühle 41. Vorzugsweise arbeitet die Hammermühle 41 gegen ein Sieb, um eine bestimmte Korngröße des zerkleinerten Materials zu gewährleisten. Gleichzeitig bewirkt das Sieb 42 einen Walkeffekt, der sich positiv auf die Abtrennung der durch die Kälte versprödeten Inhaltsstoffe von dem Behältermaterial auswirkt. Es versteht sich, daß zur Aufrechterhaltung der erforderlichen tiefen Temperaturen von  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$  Kältemittel, vorzugsweise Flüssigstickstoff LIN über die Leitung 43 zugegeben werden kann, wenn die Temperaturkontrolle TK einen un-

zulässigen Temperaturanstieg meldet. Die Arbeitsgeschwindigkeit wird über den Meßfühler M kontrolliert und gesteuert. Gasförmiger Stickstoff wird über die Leitung 44 abgeführt und recycelt oder über ein Ventil 45 abgeblasen.

Aus der Zerkleinerung 4 gelangt das zerkleinerte Material in die Sortiereinrichtung 5. Diese besteht zunächst aus einem Rüttelsieb 51, an dem eine Trennung der Grob- von den Feinteilen vorgenommen wird. Grobteile sind hauptsächlich die zerkleinerten Materialien des Behälters, die auf dem schräggestellten Sieb 51 abgerüttelt werden und aus dem Verfahren über eine nicht dargestellte Schleuse ausgetragen werden.

Pulverförmige Inhaltsstoffe und Feinanteile des Behälters gelangen durch das Rüttelsieb 51 hindurch auf einen ersten Magnetabscheider 52, der restliche Eisen- und Aluminiumbestandteile von Kunststoffpartikeln und Inhaltsstoffen abtrennt. Dabei werden an dem ersten Magnetabscheider 52 zunächst magnetische Bestandteile abgetrennt und auf ein erstes Transportband 53 gegeben, das auch die vom Sieb 51 abgerüttelten Metall- und Kunststoffteile aufnimmt. Ein zweites Transportband 54 nimmt Kunststoffe, Inhaltsstoffe und nichtmagnetische Metallteile auf, die über einem mit dem Transportband gekoppelten zweiten Magnetabscheider 55 in metallische und nichtmetallische Anteile aufgetrennt werden. Die metallischen Anteile geraten auf das erste Transportband 53, die nichtmetallischen werden unmittelbar in den Sprühturm 6 geführt. Kalter gasförmiger Stickstoff kann über die Leitung 56 zugeführt werden, wenn die Temperaturkontrolle TIC einen unzulässigen Temperaturanstieg meldet. Meßfühler M kontrollieren die Arbeitsgeschwindigkeit aller bewegten Teile des Trennsystems 5. Sofern die Kartuschen zur Gänze aus nicht metalli-

schen Materialien bestehen, kann natürlich auf die Magnetabscheider verzichtet werden.

Es versteht sich, daß sowohl in der Zerkleinerungsanlage wie auch in der Sortiereinrichtung eine Temperatur von höchstens  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$  durch entsprechende Zuleitungen für Kältemittel, vorzugsweise Stickstoff in gasförmiger oder flüssiger Form, gewährleistet wird.

Die in den Sprühturm 6 (Fig. 4) gelangenden pulverförmigen Inhaltsstoffe und Kuststoffteile, die eine Temperatur von höchstens  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$  haben, so daß auch darin enthaltene Lösemittel in festem Zustand vorliegen, werden mit im oberen Bereich des Sprühturms 6 über die Zuleitung 61 eingesprühten Reaktionsmedium und ggf. Katalysator versetzt. Das Reaktionsmedium, vorzugsweise Ethylenglykol, befindet sich in flüssigem Zustand im Vorratstank 62, der Katalysator im Vorratstank 63. Bei den Tanks sind Dosierstationen zugeordnet.

Reaktionsmedium aus dem Behälter 62 und Katalysator aus dem Behälter 63 werden über die Leitung 61 in den Sprühturm 6 in dosiertem Verhältnis zu den reaktionsfähigen Inhaltsstoffen eingedüst, wobei im Verlauf der Zuleitung 61 eine Vorkühlstrecke vorgesehen sein kann, um die Materialien auf eine zuträgliche Temperatur (oberhalb des Schmelzpunktes) abzukühlen. Die Verfestigung des Sprühguts erfolgt bei Eintritt in den oder innerhalb des Sprühturms selbst bei den dort herrschenden Temperaturen von weniger als  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$ . Zur Aufrechterhaltung der Temperatur im Sprühturm ist es daher zweckmäßig, zusätzlich Kühlmedium einzuführen, beispielsweise flüssigen Stickstoff LIN über die Leitung 64 oder gasförmigen Stickstoff über die Leitung 65, wenn die Temperaturkontrolle TIC einen Bedarf meldet. Dabei ist es zweckmäßig, das Kühlmedium in den unteren Bereichen des Sprühturms einzudüsen, um durch den im

Sprühturm 6 aufsteigenden Kaltstickstoff eine zusätzliche Verwirbelung und Vermischung von reaktionsfähiger Verbindung, Katalysator und reaktionsfähigem Doseninhalt zu gewährleisten.

Aus dem Sprühturm 6 gelangt die Mischung aus reaktionsfähigem Kartuscheninhalt, reaktionsfähiger Verbindung und Katalysator in Pulverform in den Reaktionsraum 7. Innerhalb des Reaktionsraums 7 ist ein Reaktionsband 71 angeordnet, das das Fallgut aus dem Sprühturm 6 aufnimmt und in die eigentliche Reaktionszone 72 führt, wo die Reaktion durch Wärme induziert wird. Hierzu sind Wärmeelemente 73 oberhalb des Förderbandes 71 angeordnet, die das Reaktionsgut auf dem Förderband 71 mit Mikrowellen- oder Infrarotstrahlen auf eine für die Reaktion ausreichende Temperatur, beispielsweise etwa Raumtemperatur oder darüber, aufheizen.

Um ein Anbacken des Reaktionsgutes 74, d. h. der Mischung aus reaktionsfähigem Kartuscheninhalt, reaktionsfähiger Verbindung und Katalysator, an dem Förderband 71 zu verhindern, kann es zweckmäßig sein, das Förderband mit einer Trennfolie 75 abzudecken, die von einer Rolle 76a abgewickelt und auf eine zweite Rolle 76b aufgewickelt wird. Die Trennfolie ist ggf. mehrfach verwendbar.

Auf dem Förderband 71 reagiert das Reaktionsgut zu dem jeweils gewünschten Produkt ab. Gleichzeitig werden in der Mischung aus dem Sprühturm noch enthaltene Lösemittel und adsorptiv gebundener Stickstoff des Kältemediums freigesetzt und über die Leitung 77 abgesaugt und einer (nicht dargestellten) Abtrennung und Lösemittelgewinnung zugeführt. Bei Gegenwart oder Entstehen eines Schäummittels, wie Pentan oder  $\text{CO}_2$ , bewirkt der Austritt aus dem Reaktionsgut 74 eine teilweise Aufschäu-

mung des Reaktionsguts, die für bestimmte Verwendungszwecke nicht unerwünscht ist.

Am Ende des Förderbandes 71 befindet sich ein Schaber 78, mit dem das ausreagierte Reaktionsgut vom Förderband bzw. der Trennfolie gelöst und über die Produktschleuse 8 aus dem Verfahren ausgeschleust und über ein Förderband 81 abgeführt wird. Stickstoffleitungen 81 und 82 regeln die Schutzgasversorgung im Schleusenbereich, wobei als Schutzgas zweckmäßigerweise Stickstoff eingesetzt wird, der aber nicht gekühlt sein muß. Weitere Stickstoffleitungen 83 und 84 im Bereich des Eintritts und Austritts der Trennfolie 75 verhindern den Sauerstoffeintritt in das System in diesem Bereich. Auch hier ist die Verwendung von Kühlstickstoff nicht erforderlich.

Es versteht sich, daß das erfindungsgemäße Verfahren in einer kälte- und wärmeisolierten Anlage durchgeführt wird. Insbesondere muß auch hier der Eintritt von Sauerstoff verhindert werden um das Einkondensieren von flüssigem Sauerstoff in das Kältebad 2 zu verhindern. Für die Gasführung von Vorteil ist dabei, daß das gesamte Verfahren bis in den Sprühturm 6 hinein bei Temperaturen durchgeführt wird, bei denen Löse- und Schäummittel in festem Zustand vorliegen. Dies erlaubt es, diese zentral über die Absaugleitung 77 im Reaktionsraum 7 abzuziehen und der Gewinnung zuzuführen. Das ausreagierte/ausgehärtete Polyurethanmaterial, das aus der Produktschleuse 8 aus dem Verfahren austritt, kann als Granulat beliebigen Weiterverwendungen zugeführt werden. In Frage kommt beispielsweise die Verwendung für Isoliermaterialien und in Verbundmaterialien.

## Patentansprüche

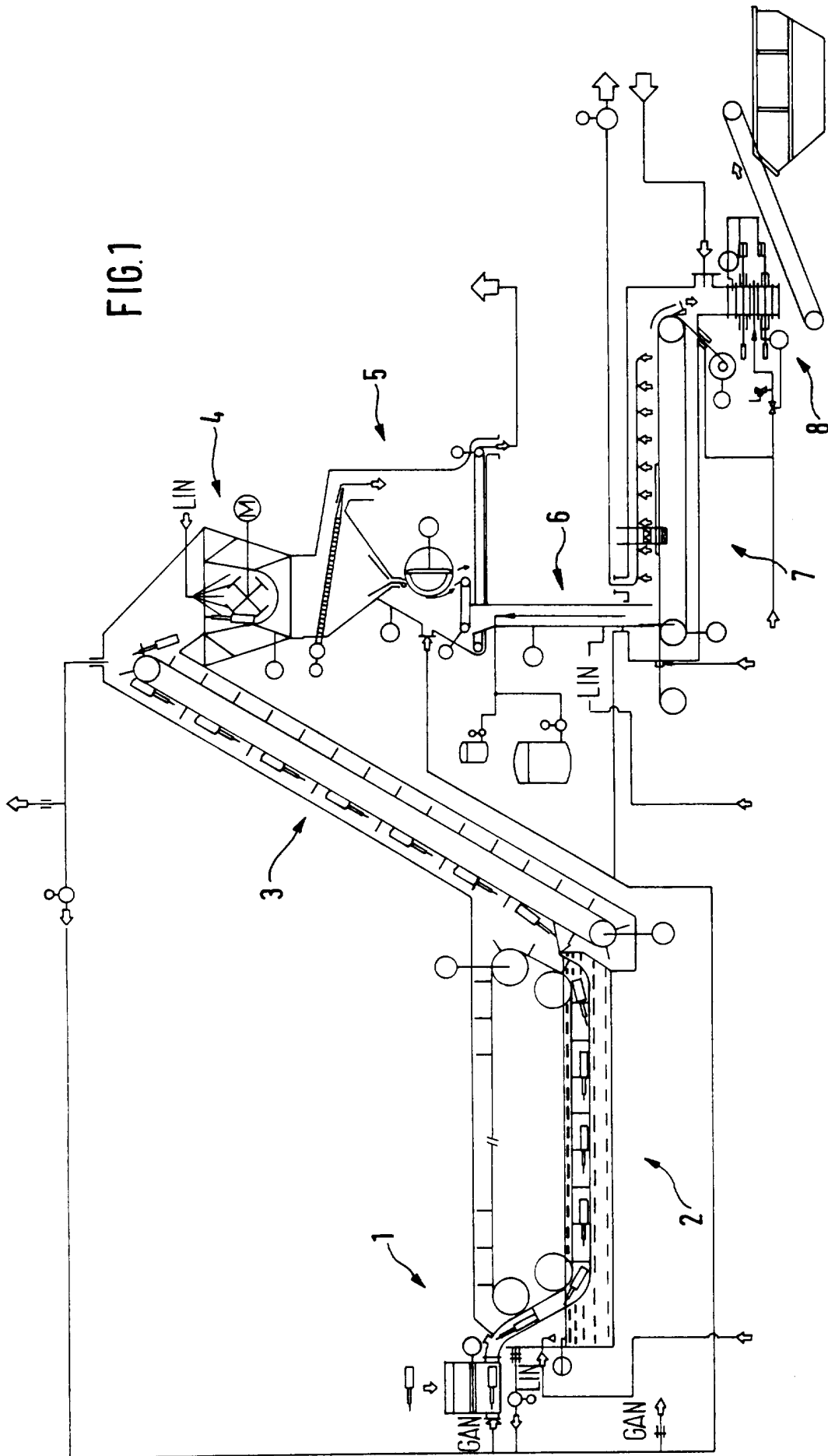
1. Verfahren zur Erzeugung von im wesentlichen homogenen Mischungen reaktionsfähiger Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanzen getrennt voneinander in eine Kältezone eingebracht und soweit abgekühlt werden, daß sie in festem und unreaktivem Zustand vorliegen, und danach in fein verteiltem Zustand in eine Mischzone eingebracht und dort miteinander vermischt werden, wobei die Temperatur in der Mischzone unterhalb der Erweichungstemperatur der so erhaltenen Mischung gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur  $< -80^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs unter Sauerstoffausschluß durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Substanzen als Flüssigkeit vorliegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Substanzen in einem Lösungsmittel gelöst vorliegt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Substanzen unter Versprühen abgekühlt und verfestigt wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Substan-

zen bei einer Temperatur  $<-80^{\circ}\text{C}$  mechanisch pulverisiert wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischzone ein Sprühturm ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine der reaktionsfähigen Substanzen unter Abkühlung und Verfestigung in den Sprühturm eingedüst wird, wobei eine oder mehrere weitere Substanzen den Sprühturm in fein verteiltem Zustand passieren.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß gasförmiger oder flüssiger kalter Stickstoff zur Temperatursteuerung in den Sprühturm vorzugsweise in dessen unteren Bereich eingedüst wird.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischzone eine Reaktionszone nachgeschaltet ist, in der die im wesentlichen homogene Mischung miteinander reaktionsfähiger Substanzen auf eine zur Reaktion ausreichende Temperatur gebracht und ausreagieren gelassen wird.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Aufbereitung von in Emballagen enthaltenen reaktionsfähigen Rückständen angewandt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktionsfähigen Rückstände isocyanatgruppenhaltige Prepolymere für die Polyurethanschaumherstellung sind.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die isocyanatgruppenhaltigen Prepolymere mit einer hydroxygruppenhaltigen Verbindung vermischt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxyhaltige Verbindung Wasser, Ethylenglykol oder ein Polyetheralkohol ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß in der Misch- und/oder Reaktionszone Zusatzstoffe zugesetzt werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone mit Mikrowellen beheizt wird.

FIG.1



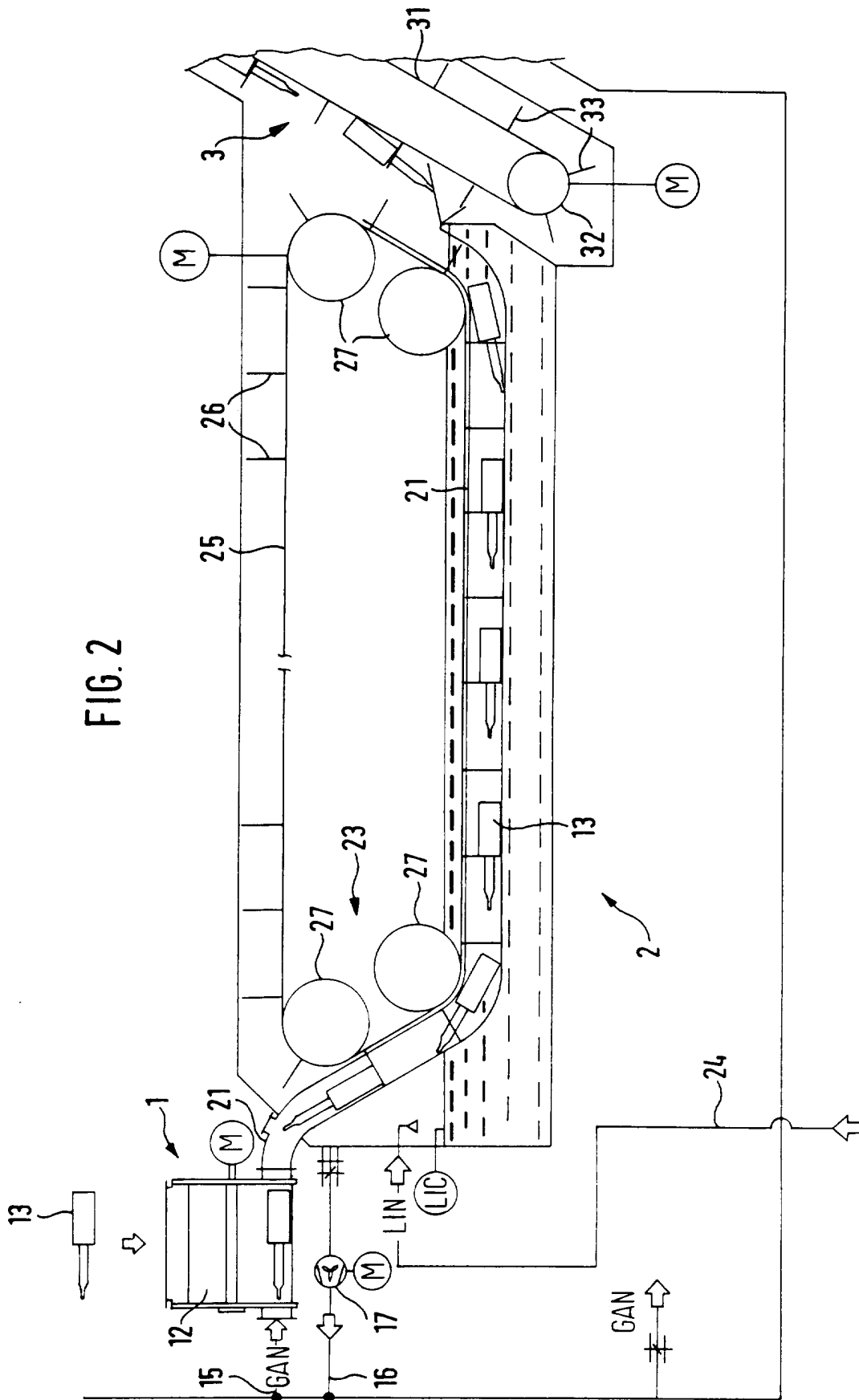


FIG. 2

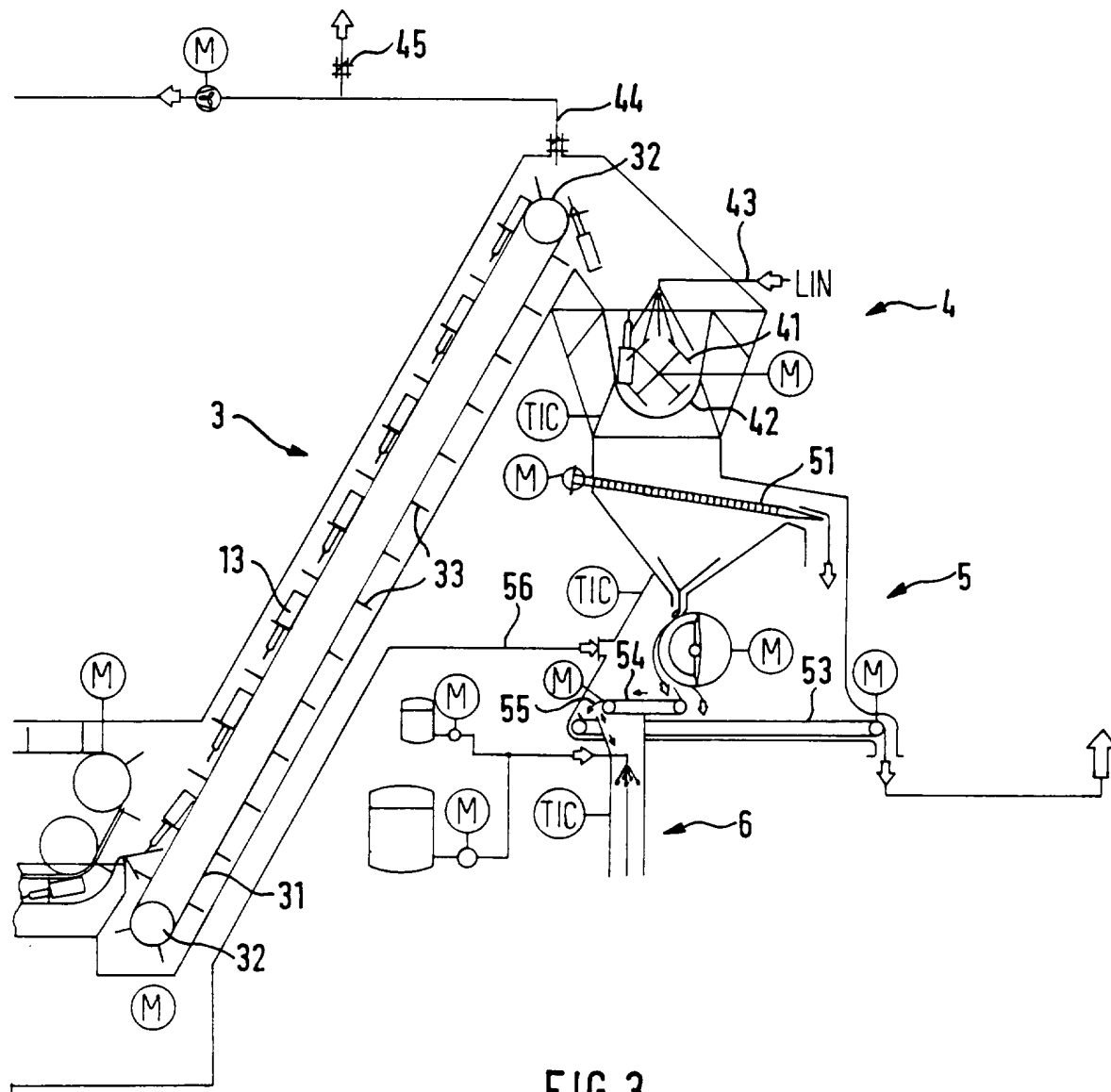
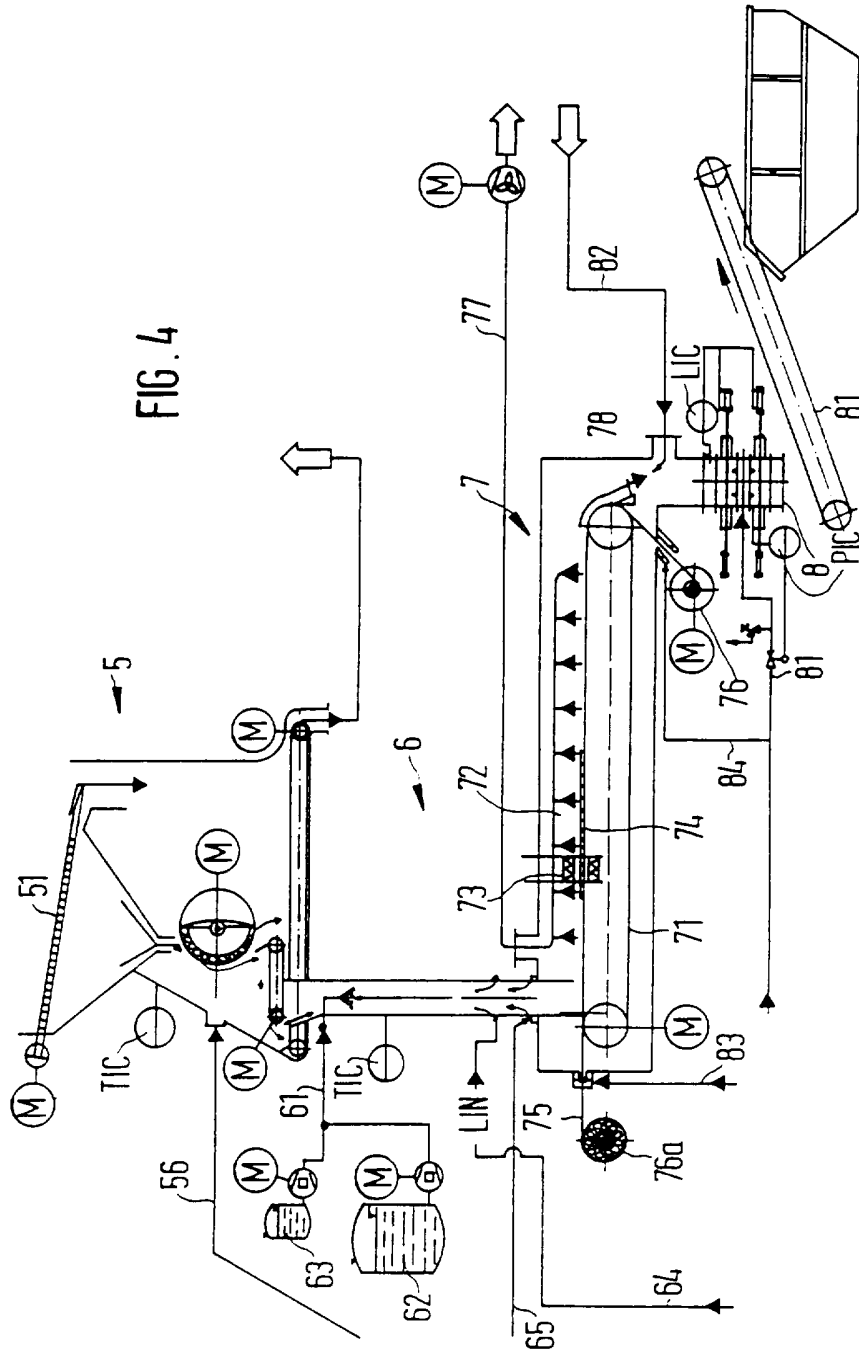


FIG. 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/03010

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6    B01F15/06    B09B3/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6    B01F    B09B				
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)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US,A,4 350 803 (PENN) 21 September 1982 see abstract ---	1,4		
A	DE,A,19 60 682 (GERHARD) 9 June 1971 see the whole document ---	1-3,7		
A	DE,A,20 35 775 (DEUTSCHE TEXACO AG) 23 March 1972 see page 1, line 1 - page 2, line 13 ---	1,4		
A	EP,A,0 394 091 (L'AIR LIQUIDE, SA) 24 October 1990 see the whole document ---	1-3		
A	EP,A,0 455 115 (ROLAND) 6 November 1991 see column 1, line 1 - line 11 see column 6, line 11 - column 9, line 57; figures ---	1-3,12		
--- -/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">                     '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                 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">                     '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.                      '&amp;' document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			'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
'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  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">21 November 1995</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">1 2 . 1 2 . 9 5</p>			
Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Van der Zee, W</p>			

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Intern. Application No PCT/EP 95/03010
---

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NL,A,9 001 596 (DEMACO BV) 3 February 1992 see page 3, line 6 - line 32; figure ---	1-3,12
A	WO,A,93 22077 (RATHOR AG) 11 November 1993 see page 18, line 9 - line 32; figures -----	1,3,12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern:    il Application No  
PCT/EP 95/03010

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4350803	21-09-82	NONE	
-----			
DE-A-1960682	09-06-71	NONE	
-----			
DE-A-2035775	23-03-72	NONE	
-----			
EP-A-0394091	24-10-90	FR-A- 2645771	19-10-90
		CA-A- 2014573	17-10-90
		JP-A- 3068444	25-03-91
		US-A- 5030278	09-07-91
-----			
EP-A-0455115	06-11-91	DE-C- 4013969	14-11-91
-----			
NL-A-9001596	03-02-92	NONE	
-----			
WO-A-9322077	11-11-93	AT-T- 128890	15-10-95
		AU-B- 4029393	29-11-93
		CA-A- 2134117	11-11-93
		DE-D- 59300754	16-11-95
		EP-A- 0637272	08-02-95
		JP-T- 7505829	29-06-95
		CZ-A- 9302223	16-03-94
		JP-T- 6506630	28-07-94
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/03010

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 B01F15/06 B09B3/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B01F B09B		
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)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 350 803 (PENN) 21.September 1982 siehe Zusammenfassung ---	1,4
A	DE,A,19 60 682 (GERHARD) 9.Juni 1971 siehe das ganze Dokument ---	1-3,7
A	DE,A,20 35 775 (DEUTSCHE TEXACO AG) 23.März 1972 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 13 ---	1,4
A	EP,A,0 394 091 (L'AIR LIQUIDE, SA) 24.Oktober 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-3
A	EP,A,0 455 115 (ROLAND) 6.November 1991 siehe Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 11 siehe Spalte 6, Zeile 11 - Spalte 9, Zeile 57; Abbildungen ---	1-3,12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
21.November 1995	12.12.95	
Name und Postanschrift der Internationale 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  Van der Zee, W	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/03010

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	NL,A,9 001 596 (DEMACO BV) 3.Februar 1992 siehe Seite 3, Zeile 6 - Zeile 32; Abbildung	1-3,12
---		
A	WO,A,93 22077 (RATHOR AG) 11.November 1993 siehe Seite 18, Zeile 9 - Zeile 32; Abbildungen	1,3,12
-----		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/03010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4350803	21-09-82	KEINE	
DE-A-1960682	09-06-71	KEINE	
DE-A-2035775	23-03-72	KEINE	
EP-A-0394091	24-10-90	FR-A- 2645771	19-10-90
		CA-A- 2014573	17-10-90
		JP-A- 3068444	25-03-91
		US-A- 5030278	09-07-91
EP-A-0455115	06-11-91	DE-C- 4013969	14-11-91
NL-A-9001596	03-02-92	KEINE	
WO-A-9322077	11-11-93	AT-T- 128890	15-10-95
		AU-B- 4029393	29-11-93
		CA-A- 2134117	11-11-93
		DE-D- 59300754	16-11-95
		EP-A- 0637272	08-02-95
		JP-T- 7505829	29-06-95
		CZ-A- 9302223	16-03-94
		JP-T- 6506630	28-07-94