

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/076039 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 61/14**,
B01J 8/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001419

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Februar 2004 (13.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 08 111.9 26. Februar 2003 (26.02.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DUDZIAK, Gregor**
[DE/DE]; Max-Franz-Str. 4, 53177 Bonn (DE). **NICKEL,**
Andreas [DE/DE]; Lütge Varney 10, 58300 Wetter
(DE). **BAUMARTH, Kerstin** [DE/DE]; Friedhofstr. 12,
42277 Wuppertal (DE). **MUTTER, Martina** [DE/DE];
Hacketäuer Str. 52, 51063 Köln (DE). **STANGE, Olaf**
[DE/DE]; Krefelder Str. 60, 50670 Köln (DE). **WARSITZ,**
Rafael [DE/DE]; Ahfeldstr. 63, 45136 Essen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER TECHNOLOGY**
SERVICES GMBH; 51368 Leverkusen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING DISSOLVED OR COLLOIDAL SOLIDS FROM NON-AQUEOUS SOLVENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABTRENNEN VON GELÖSTEN ODER KOLLOIDALEN FESTSTOFFEN AUS NICHT
WÄSSRIGEM LÖSEMittel

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating solids that are present in dissolved and/or colloidal form, more
particularly catalysts, from solutions in a non-aqueous solvent with the aid of a membrane, wherein the solution is passed through a
membrane having a hydrophobic coating and a maximum mean pore size of 30 nm.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Abtrennen von gelöst und/ oder kolloidal vorliegenden Feststoffen, insbeson-
dere von Katalysator aus Lösungen in nicht wässrigem Lösemittel mit Hilfe einer Membran beschrieben, bei dem die Lösung durch
eine Membran geleitet wird, die eine hydrophobe Beschichtung und eine mittlere Porengröße von höchstens 30 nm aufweist.



WO 2004/076039 A1

Verfahren zum Abtrennen von gelösten oder kolloidalen Feststoffen aus nicht wässrigem Lösemittel

Die Erfindung betrifft Verfahren zum Abtrennen von gelöst oder kolloidal vorliegenden Feststoffen, insbesondere von Katalysatoren aus Lösungen in nicht wässrigem Lösemittel mit Hilfe einer Membran.

Methoden zur Abtrennung gelöster kleiner und mittlerer Moleküle mit Membranen aus wässrigen Lösungen sind nach dem Stand der Technik bekannt. EP 1 118 683 A1 beschreibt die Abtrennung von Metallen und anderen teilweise oder vollständig gelösten Feststoffen in wässrigen Lösungen mit Membranen aus keramischen, polymeren oder metallischen Werkstoffen.

Keramische Membranen aus Aluminium- bzw. Titanoxid, die den anorganischen Nanofiltrations-Membranen zuzuordnen sind, können mittlerweile mit einer Porengröße kleiner 1 nm produziert werden. Diese mikroporösen, keramischen Membranen haben auf Grund ihrer chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität ein großes Anwendungspotential, wie Puhlfürß et al. (Puhlfürß et al., *J. Membr. Sci.* 174 [2000] 123-133) genauer beschreiben. Diese Veröffentlichung befasst sich ebenfalls mit der Charakterisierung der Membran, die einen Cut Off <500g/mol und Reinstoffflüsse von bis zu 20L/(h m² bar) im wässrigen Medium zeigt.

Von besonderem Interesse ist dabei im Hinblick auf kleine und mittelgroße Moleküle (300 - 1000 g/mol) die Abtrennung von Katalysatoren aus Reaktionslösungen. Das Reaktionsprodukt katalytischer Reaktionen soll sich dabei anschließend im Permeat befinden, also die Membran ungehindert passieren können.

In katalytischen Prozessen wird der Katalysator kaum oder gar nicht verbraucht, und könnte deshalb theoretisch beliebig lange eingesetzt werden. Das Problem, welches sich üblicherweise stellt, ist der Verlust des Katalysators über die Versuchsdauer z.B. beim Abtrennen des Reaktionsproduktes. Begrenzt man nun diesen Verlust, so können die Prozesskosten oft deutlich minimiert werden.

Offenlegungsschrift EP 0 263 953 A1 beschreibt den Rückhalt von Rhodium-komplexverbindungen, die Bestandteile des Katalysatorsystems sind, aus wässrigen Lösungen. Dabei erfolgt die Abtrennung des Katalysators mit einer Polymermembran. Der Werkstoff der Polymermembran ist Celluloseacetat.

Im Patent US-A-5 681 473 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem in organischen Lösungsmitteln gelöste Metallkomplekkatalysatoren (homogene Katalyse) und ihre Liganden aus einem organischen Lösemittel mittels organischer Polymermembranen (aus PDMS) abgetrennt werden.

Um den Katalysator im Prozess zu halten, kann auch ein Verfahren angewendet werden, bei dem der Katalysator modifiziert wird. So existieren zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema der mit Hilfe von Polymeren molmassenvergrößerten Katalysatoren, Dendrimeren oder „Chemzymes“ in Anlehnung an Funktionsweise und Größe von Enzymen (Wöltinger et al., *Applied Catalysis A* **221** [2001] 171-185), (Laue et al., *Adv. Synth. Catal.* **343(6-7)** [2001] 711-720). Auf diese Weise wird ein Größenunterschied zwischen dem Produkt, das die Membran passieren soll und dem Katalysator, der zurückgehalten werden soll, geschaffen. Die Selektivität der Membranen ist somit ausreichend. Nachteil ist die nötige chemische Modifizierung des Katalysators.

In den oben beschriebenen Verfahren zum Rückhalt von molmassenvergrößerten Katalysatoren werden vor allem Polymermembranen eingesetzt. Die Lösemittelstabilität solcher Polymermembranen ist jedoch nicht ausreichend, wie Van der Bruggen et al. (Van der Bruggen et al. *Sep. Sci. Techn.* **37(4)** [2002] 783-797) anhand von Langzeittests dargelegt haben.

Darüber hinaus ist das Quellen von Polymermembranen in organischen Lösemitteln ein unerwünschter Nebeneffekt solcher Trennverfahren.

Die Offenlegungsschrift EP 1 088 587 A2 beschreibt die Verwendung von keramischen Membranen zum Rückhalt von gelösten, molmassenvergrößerten Katalysatoren in organischen Lösemitteln. Durch die Vergrößerung des Katalysators vergrößert sich die Größendifferenz zwischen dem auszuschleusenden Produkt und dem zurückzuhaltenden Katalysator. Außerdem kann mit größeren Poren ein guter Rückhalt erzielt werden, der nicht von der Benetzung des Lösungsmittels an den Porenwänden beeinträchtigt wird.

Wirklich wirtschaftlich kann eine keramische Membran jedoch nur verwendet werden, wenn ein Stofffluss durch die Membran erreicht wird, der industriellen Anforderungen entspricht.

In der Schrift WO 2001/07157 A1, wird eine nanoporöse Membran mit einer Porengröße unter 3 nm beschrieben, mit der gelöster Metallkomplekxkatalysator und seine Liganden aus einem organischen Lösemittel abzutrennen sind. Der Stofffluss durch solche Keramikmembranen ist ebenfalls unzureichend. Tsuru et al. (*J. Membr. Sci.* **185** (2001) 253-261), untersuchten das Verhalten von SiO₂/ZrO₂-Membranen. Sie variierten die Porengröße zwischen 1 nm und 5 nm. Auch dies führte nicht zu einem Fluss, wie er im wässrigen Lösemittel erreicht wurde.

Eigene Untersuchungen ergaben, dass die Ursache für dieses Verhalten in der starken Hydrophilie der keramischen Mikroporen besteht, die dadurch hervorgerufen wird, dass sich Wasser bzw. OH-Gruppen an die oxidische Oberfläche anlagern. Diese Mikroporen sind für organische Lösemittelmoleküle nicht durchlässig. Ein Transport findet über größere Poren und/oder Defekte

statt, die nur einen geringen Anteil am Gesamtporenvolumen haben. Hierdurch sinkt der Fluss im Vergleich zum Wasserfluss. Die Rückhaltung durch diese größeren Poren bzw. Defekte liegt deutlich oberhalb der durchschnittlichen Porengröße der Membran.

5 Es mangelt also an einem Verfahren, mit dem man Feststoffe, insbesondere Katalysatoren aus organischen Lösemitteln bei hohem Rückhalt und hohem Stofffluss zurückhalten kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet und aus einer Reaktionslösung in organischem Lösungsmittel mit Hilfe einer anorganischen Membran den gelöst und/oder kolloidal vorliegenden Feststoff (insbesondere Katalysator) zurückhalten kann, wobei das produktthaltige Lösungsmittel die Membran ungehindert
10 passiert. Dabei soll der Feststoff (Katalysator) bzgl. seiner Größe möglichst unverändert bleiben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in einem Verfahren der eingangs genannten Art eine Membran eingesetzt wird, die hydrophobisiert ist und mit der ein hoher Lösemittelfluss generiert werden kann, der deutlich über dem Stofffluss wässriger Lösung durch diese Membran liegt. Überraschenderweise hat sich ein Rückhalt gezeigt, der je nach Membran
15 unter 1000 g/mol, in besonderen Fällen sogar unter 400 g/mol liegt.

Unter Rückhalt im Sinne der Erfindung wird hier verstanden, dass eine gelöste Komponente dieses Molekulargewichtes in einem organischen Lösemittel von der Membrane zu mindestens 90 % zurückgehalten wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Abtrennen von gelöst und/oder kolloidal
20 vorliegenden Feststoffen, insbesondere von Katalysator aus Lösungen in nicht wässrigem Lösemittel insbesondere in organischen Lösemitteln mit Hilfe einer Membran, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung durch eine Membran geleitet wird, die eine hydrophobe Beschichtung und eine mittlere Porengröße von höchstens 30 nm aufweist.

Die Membran ist bevorzugt eine poröse Membran, besonders bevorzugt eine anorganische
25 Membran, insbesondere bevorzugt eine keramische Membran, auf Basis von Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 oder SiO_2 oder Mischungen der genannten Oxide.

Die mittlere Porengröße der Membran beträgt insbesondere höchstens 20 nm, bevorzugt 2 nm bis 10 nm, besonders bevorzugt 2 nm bis 5 nm.

Die Porengröße wird zweckmäßigerweise so ausgewählt, dass die mittlere Porengröße im aktiven
30 Bereich der Membran unterhalb des Bereichs der mittleren Molekülgröße des abzutrennenden Katalysators und über den Abmessungen des durchzulassenden Produktes liegt.

Dabei weist die Membran bevorzugt einen mehrschichtigen Aufbau auf. Es handelt sich dabei insbesondere um eine asymmetrische Membran, die mindestens aus 2 in besonderen Fällen sogar aus mindestens 3 Schichten besteht. Die Trägerschicht ist z.B. bei einem Dreischichtenaufbau insbesondere einige Millimeter dick und grobporös mit Poren eines mittleren Durchmesser von 1 bis 10 μm , bevorzugt 3 bis 5 μm , die darauf aufgebaute Zwischenschicht ist mit einer Dicke von 10 bis 100 μm versehen und hat eine Porengröße (mittlerer Durchmesser) von 3 bis 100 nm. Die Trennschicht hat insbesondere eine Dicke von 0,5 bis 2 μm und besitzt Poren mit einem mittleren Durchmesser von 0,9 bis 30 nm. Der wesentliche Vorteil dieser Membran ist der gleichmäßige Aufbau mit sehr wenigen Fehlstellen.

Die hydrophobe Beschichtung wird auf der Membran bevorzugt mittels Silanen erzeugt.

Zur Hydrophobisierung kommen Reaktionen der Membranoberfläche mit Silanen der allgemeinen Formel $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Si}$ in Betracht, wobei vorzugsweise mindestens eine höchstens jedoch drei der Gruppen R_1 bis R_4 hydrolysierbare Gruppen z.B. $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ sind und/oder mindestens eine jedoch höchstens drei der Gruppen R_1 bis R_4 nicht hydrolysierbare Gruppen z.B. Alkylgruppen oder Phenylgruppen sind, wobei zur Erhöhung der hydrophoben Wirkung die nicht hydrolysierbaren Substituenten bevorzugt zumindest teilweise fluoriert sein können.

Die Modifizierung der keramischen Membranen unter Verwendung der beschriebenen Hydrophobierungsmittel kann entweder in flüssiger Phase durch Tränken der Membran in einer Lösung des Hydrophobierungsmittel erfolgen, oder aber durch Anströmen der Membran mit dem Hydrophobierungsmittel in gasförmiger Phase durch Verwendung eines Trägergases beispielsweise N_2 oder Edelgas.

Das nicht-wässrige Lösemittel ist insbesondere ein organisches Lösungsmittel und besonders bevorzugt ausgewählt aus der Reihe: Alkohole, insbesondere Methanol oder Ethanol, Ether, insbesondere Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorbenzol oder Toluol, oder gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan.

Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung homogen gelöste und/oder kolloidal vorliegende Katalysatoren enthält, insbesondere Katalysatoren ausgewählt aus der Gruppe der metallorganischen Komplexverbindungen, sowie Liganden dieser Komplexverbindungen, besonders bevorzugt Ru-BINAP, Pd-BINAP und Rh-EtDUPHOS oder Komplexverbindungen des Triphenylphosphins mit Palladium (z.B. $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$) oder Rhodium.

Weitere bevorzugt geeignete Katalysatoren sind ausgewählt aus komplexen Verbindungen der Elemente der Gruppe IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA oder IB des Periodensystems der Elemente, insbesondere bevorzugt von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium oder Iridium. Die Liganden dieser Komplexverbindungen können zusätzlich alkyliert oder aryliert sein.

Die Abtrennung der Feststoffe aus der Lösung wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 20°C bis 200°C, besonders bevorzugt von 0°C bis 150°C durchgeführt.

Der Druck über der Membran (Transmembrandruck) beträgt in einem bevorzugten Verfahren 2 000 bis 40 000 hPa.

Je nach Auswahl der Einsatzstoffe und Parameter ist es möglich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Stoffrückhalt von 250g/mol bis 1000g/mol (je nach Lösemittel) zu erzielen.

Die Erfindung eignet sich besonders für die Katalysatorrückhaltung bei Durchführung einer Reaktion, bei der der Katalysator gelöst oder kolloidal vorliegt und in einem Reaktionskessel gehalten werden soll, während das Reaktionsprodukt insbesondere kontinuierlich aus dem Kessel entfernt wird. So können Verluste minimiert werden und das Produkt ist frei von unerwünschten Katalysatoranteilen.

Der Katalysator kann außerdem in einer Mischung aus gelösten und ungelösten Anteilen vorliegen.

Das oben beschriebene Verfahren ist aus wirtschaftlicher Sicht besonders reizvoll, da die Katalysatoren bei den Feinchemikalien, hochpreisigen Produkten in kleinen Mengen, ebenso wie Chemikalien, die in großen Mengen hergestellt werden, große Kosten verursachen. Bestimmte Verfahren können z.B. ohne ein lückenloses Katalysator Recycling wirtschaftlich nicht entwickelt bzw. betrieben werden.

Außerdem kann eine Aufkonzentrierung kleiner Moleküle in organischem Lösemittel durchgeführt werden.

Das Verfahren eignet sich weiterhin zur Aufkonzentrierung und Reinigung von Wirkstofflösungen in der pharmazeutischen Industrie und in der Biotechnologie, Sektoren, in denen hohe Reinheit der Produkte gefordert ist. Das Verfahren kann mit anderen Aufreinigungsverfahren kombiniert werden, z.B. mit chromatographischen Verfahren.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der folgenden Figuren durch die Beispiele, welche jedoch keine Beschränkung der Erfindung darstellen, näher erläutert.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Skizze der in den Beispielen verwendeten Trennvorrichtung

Beispiele

Zur Messung des Reinstoffflusses wird das entsprechende Lösemittel in den Vorlagebehälter 1 gefüllt (siehe Fig. 1), die Membran 4 in das Modul 3 eingebaut und die Lösung mit der Pumpe 2 und mittels Drucküberlagerung im Cross-flow Modus über die Membran 4 geführt. In
5 regelmäßigen Abständen wird aus Permeat 5 und Retentat 6 eine Probe gezogen, und der spezifische Fluss in $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ gemessen.

Zur Charakterisierung des Rückhalts (Cut-Off) der Membran 4 werden die Lösungen nach Rezeptur 1 bis 10 (vgl. Tab. 1) zubereitet und ebenfalls in den Vorlagebehälter 1 gefüllt. Der
10 Versuchsablauf entspricht dem obigen. Die Proben werden auf ihren Gehalt an den eingesetzten Stoffen über eine GPC Analytik vermessen.

Beispiel 1: Messung des Reinstoffflusses

Es wurden folgende Geräte benutzt:

Vorlagebehälter 1 : 5 l, Edelstahl, druckfest bis 40 000 hPa

Pumpe 2: Zahnradpumpe, Hersteller Garther

15 Der Versuch aus Beispiel 1 wurde in der oben beschriebenen Anlage (Fig. 1) durchgeführt.

In diesem Beispiel werden bei verschiedenen Membranen (A - D) die Reinstoffflüsse verschiedener Lösungsmittel gemessen. Die Membranen unterscheiden sich in ihren Porengrößen bzw. Rückhalten, sowie in ihren Oberflächeneigenschaften. Die genaue Beschreibung der
Membranen zeigt Tabelle 2. Die vollständigen Versuchsparameter befinden sich in Tabelle 3. Die
20 Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4 zeigt die Reinstoffflüsse der verschiedenen Lösungsmittel.

Membran A besteht aus einem porösen Träger aus α -Aluminiumoxid mit einer mittleren Porengröße von 3 μm Durchmesser, einer Zwischenschicht aus TiO_2 mit einer Porengröße von 5 nm und einer Trennschicht aus TiO_2 mit einer Porengröße von 0,9 nm ohne hydrophobisierende
25 Beschichtung. Membran A zeigt einen Wasserfluss von $16,37 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$, einen Methanolfluss von $11,54 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$, einen Ethanolfluss von $3,64 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ und einen Toluolfluss von $1,5 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$. Membran B mit Eigenschaften entsprechend Membran A und einer Hydrophobisierung mit 0,5 % Tridekafluor 1,1,2,2 tetrahydrooctyltriethoxysilan (im Folgenden F6 genannt) und einer Zugabe des Hydrophobisierungsmittels während der Membransynthese setzte

den Wasserfluss auf 10,44 kg/(h*m²*bar), den Methanolfluss auf 3,12 kg/(h*m²*bar) und den Toluolfluss auf 0,51 kg/(h*m²*bar) herab.

5 Membran C ist eine Membran, die aus dem gleichen Al₂O₃-Träger wie Membran A besteht mit einer Zwischenschicht aus TiO₂ mit einer Porengröße von 5 nm und einer Trennschicht aus ZrO₂ mit einer Porengröße von 3 nm. Die Hydrophobisierung wird durch Tränkung der gefertigten Membran im Hydrophobisierungsmittel F6 durchgeführt. Es ergaben sich ein Wasserfluss von 4,48 kg/(h*m²*bar), ein Methanolfluss von 16,23 kg/(h*m²*bar) und einen Toluolfluss von 7,7 kg/(h*m²*bar).

10 Schließlich wurde der Reinstofffluss mit Membran D vermessen. Diese entspricht der Membran C wurde aber mit 0,5% Trimethylchlorsilan (im folgenden mit M3 bezeichnet) behandelt. Dabei ergaben sich ein Wasserfluss von 1,52 kg/(h*m²*bar), ein Methanolfluss von 2,48 kg/(h*m²*bar) und einen Toluolfluss von 14,8 kg/(h*m²*bar).

Beispiel 2: Messung von Rückhalten in verschiedenen Lösemitteln

Es wurden die Geräte und die Anlage (Fig. 1) aus Beispiel 1 benutzt.

15 In diesem Beispiel wurden bei verschiedenen Membranen die Rückhalte verschiedener Stoffe im jeweiligen Lösungsmittel gemessen. Die Stoffe und Lösungsmittel wurden nach Rezepturen 1 bis 10 aus Tabelle 1 dargestellt. Die Membranen unterscheiden sich in ihren Porengrößen bzw. Rückhalten, sowie in ihren Oberflächeneigenschaften (vgl. Tab. 2). Die vollständigen Versuchsparameter befinden sich in Tabelle 4. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet.

20 Membran A zeigt einen Rückhalt von Dextranen in Wasser von 450 g/mol, PEG in Wasser von 470 g/mol und PEG in Methanol von 980 g/mol. Der Rückhalt von Toluol wurde nicht bestimmt, da kein Toluolfluss durch die Membran gemessen werden konnte.

Membran B zeigt einen Rückhalt von Dextranen in Wasser von 250 g/mol, PEG in Methanol von > 1000 g/mol. Der Rückhalt von Toluol wurde nicht bestimmt, da kein Toluolfluss durch die
25 Membran gemessen werden konnte.

Membran C zeigt keinen Rückhalt von Dextranen in Wasser, da kein Wasserfluss durch die Membran gemessen werden konnte. Der Rückhalt von PEG in Methanol liegt bei 1000 g/mol, der Rückhalt von Toluol bei 500 g/mol.

30 Membran D zeigt einen Rückhalt von Dextranen in Wasser von > 2000 g/mol, von PEG in Methanol > 2000 g/mol, der Rückhalt von Toluol liegt bei 340 g/mol.

Beispiel 3: Messung von Katalystorrückhalt in Toluol

Es wurden die Geräte und die Anlage (Fig. 1) aus Beispiel 1 benutzt. In diesem Beispiel wurde Membran D in die Anlage eingesetzt. Das zu trennende Gemisch bestand aus 2,5 L Toluol, darin gelöst BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) in einer Konzentration von 0,132 g/L und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium) in einer Konzentration von 0,0929 g/L. In diesem Ansatz bildete sich die Komplexverbindung Pd-BINAP mit einem Molgewicht von mind. 729 g/mol, die, als Beispielsubstanz für einen Katalysator, zurückgehalten werden sollte. Die genauen Versuchsparameter finden sich in Tabelle 3.

Bei einem Toluolfluss von $1,1 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ wurde der homogen gelöste Komplexkatalysator Pd-BINAP zu 99,3% zurückgehalten.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass eine keramische Membran eine starke Hydrophilie aufweist (vgl. Membran A). Das zeigt sich in hohen Wasserflüssen und guten Rückhalten von Dextranen in wässrigen Lösungen. Die Flüsse und die Rückhalte nehmen mit zunehmender Polarität des Lösemittels ab. Rückhalte in Toluol konnten nicht gemessen werden, da die starke Hydrophilie der Membranporenwände keine Benetzung des Toluols zulässt, so dass dieses überhaupt nicht durch die Membranporen fließen kann.

Behandelt man nun diese Membran (Membran A) mit einer Porengröße von 0,9 nm mit einem entsprechenden Hydrophobisierungsmittel, sinkt zwar der Wasserfluss, ein Toluolfluss, sowie Polystyrolrückhalte konnten jedoch wieder nicht bestimmt werden, da die effektive Porengröße durch die Behandlung der Porenwände abgesunken ist. Das Toluolmolekül wird auf Grund seiner Größe selbst zurückgehalten.

Um dieses Problem zu überwinden, wurde eine Membran mit entsprechend größerem Porendurchmesser verwendet (Membran C, $dP = 3 \text{ nm}$) und anschließend hydrophobisiert (Membran C mit 0,5 % F6 und Membran D mit 0,5 % M3). Die Ergebnisse zeigen einen stark verringerten Wasserfluss und parallel dazu einen angestiegenen Toluolfluss von 7,7 und $14,8 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$. So konnten zum ersten Mal hohe Flüsse organischer Lösemittel in keramischen Membranen erzeugt werden.

In Beispiel 3 wurde eine dieser letztgenannten Membranen (Membran D) ausgewählt, um den Katalysatorversuch durchzuführen. Der Rückhalt des Katalysatorkomplexes von 99,3 % zeigt die Funktionsfähigkeit dieser Membran. Obwohl der Fluss in diesem Beispiel gering ist, wird ein hoher Rückhalt erzielt. Diese Tatsache spiegelt wieder, dass der Transport durch die größeren

Poren und die Defektporen überwunden wurde, und sich mit dieser Membran die Möglichkeit zu wirtschaftlich betreibbaren Verfahren ergibt.

Beispiel 4: Messung von Katalysatorrückhalt aus einer Reaktionslösung

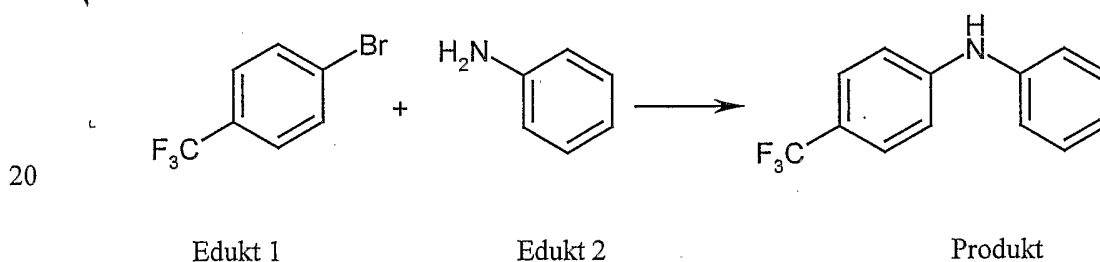
Es wurden die Geräte und die Anlage (Fig. 1) aus Beispiel 1 benutzt. In diesem Beispiel wurde
5 eine Membran des Typs D (vgl. Tabelle 2) in die Anlage eingesetzt.

Zuerst wurde der Reinstofffluss des Toluol durch die Membran gemessen. Der Fluss beträgt bei einer Temperatur von 20°C und einem Transmembrandruck (TMP) über der Membran von 4 bis 8 bar 5,66 L/(h*m²*bar).

Anschließend wurde der Rückhalt des Katalysators Pd-BINAP aus einer Reaktionslösung
10 bestimmt.

Die Reaktionslösung bestand aus 2L Toluol, darin eingesetzte Edukte p-Bromo-trifluormethanbenzol (Molgewicht 225,01g/mol, Edukt 1) in einer Konzentration von 75 g/L, Anilin (Molgewicht 93,13 g/mol, Edukt 2) von 58,885 g/L, sowie Natrium-tertiär-butylat 42 g/L, außerdem den Katalysatorbestandteilen BINAP in einer Konzentration von 0,8544 g/L und
15 Pd₂(dba)₃ in einer Konzentration von 0,573 g/L. In diesem Ansatz bildete sich die Komplexverbindung Pd-BINAP, die den Katalysator darstellte, mit einem Molgewicht von mindestens 729 g/mol.

Nach Ablauf der Reaktion (vgl. Abb.) wurde die Reaktionslösung mittels oben genannter Membran bei einer Temperatur von 19,5°C und einem Transmembrandruck von 10 bar filtriert.



Bei einem Toluolfluss von 4,5 L/(h*m²*bar) wurde der homogen gelöste Katalysator Pd-BINAP zu >94,5 % zurückgehalten. Das Produkt (Molgewicht 237,23 g/mol) wurde im Durchschnitt zu
25 <15 % zurückgehalten, die Edukte Anilin und p-Bromo-trifluormethan-benzol zeigten keinen Rückhalt (Rückhalt 0 %).

In Beispiel 4 wurde gezeigt, dass die Membran in einem Verfahren zur Rückgewinnung von Katalysator eingesetzt werden kann. Das Produkt könnte dabei kontinuierlich ausgeschleust werden.

Tabelle 1: Rezepturen für die Beispiele 1 und 2

Rezeptur	Lösungsmittel	Einsatzstoffe	Molmassen g/mol	Konzentration g/L
1	Wasser	Glucose	180,2	0,976
		Dextran 1500	1500	0,972
		Dextran 6000	6000	0,97
2	Wasser	Glucose	180,2	0
		Lactose	324,3	0,37
		Dextran 1500	1500	0,63
		Dextran 6000	6000	0,87
		Dextran 15000 -20000	15000 - 20000	0,63
		Dextran 70000	70000	0,49
3	Wasser	Glucose	180,2	0,54
		Lactose	324,3	0,46
		Dextran 1500	1500	0,81
		Dextran 6000	6000	0,91
		Dextran 15000 -20000	15000 - 20000	0,41
4	Wasser	Polyethylenglycol (PEG) 1000	1000	0,5
		PEG 1500	1500	0,5
		PEG 2000	2000	0,5
		PEG 3000	3000	0,5
5	Methanol	Polyethylenglycol (PEG) 1000	1000	0,5
		PEG 1500	1500	0,5
		PEG 2000	2000	0,5
		PEG 3000	3000	0,5
6	Methanol	PEG 300	300	0,46
		PEG 600	600	0,45
		PEG 1500	1500	0,55
		PEG 2000	2000	0,79
		PEG 3000	3000	0,57
7	Methanol	PEG 300	300	0,23
		PEG 1000	1000	0,32
		PEG 2000	2000	0,30
		PEG 3000	3000	0,25
		PEG 6000	6000	0,29
		PEG 15000	15000	0,26
		PEG 35000	35000	0,23
8	Ethanol	Polyethylenglycol (PEG) 1000	1000	0,5
		PEG 1500	1500	0,5
		PEG 2000	2000	0,5
		PEG 3000	3000	0,5
9	Toluol	Polystyrol (PS) 500	500	1
		PS 1000	1000	1
		PS 2000	2000	1
10	Toluol	PS 400	400	1
		PS 500	500	1
		PS 1000	1000	1
		PS 2000	2000	1
		PS 5000	5000	1

Tab. 2: Membranen

Membran	Zwischenschicht	Aktive Schicht	Behandlung Sintertemperatur	Hydrophobisierung	Charakterisierung Randwinkel
A	TiO ₂ , 5 nm	TiO ₂ , 0,9 nm	400°C	keine	< 10°
B	TiO ₂ , 5 nm	TiO ₂ , 0,9 nm	400°C	0,5 % F6, Zugabe während der Membransynthese	48°
C	TiO ₂ , 5 nm	ZrO ₂ , 3 nm	400°C	nachträglich durch Tränkung mit F6	95°
D	TiO ₂ , 5 nm	ZrO ₂ , 3 nm	400°C	nachträglich durch Tränkung mit M3	38°

Tab. 3: Versuchsparameter

Beispiel	Membran					Versuchsparameter	
	Nr.	Fläche m ²	Poren- Größe nm	Cut-Off (R=90%) Dextran in Wasser vor Hydrophobierung g/mol	Material	TMP bar	Temperatur °C
1	A	0,0047	0,9	450	TiO ₂	4	23
1	B	0,0047	0,9	450	TiO ₂ hydrophobisiert	4	23
1	C	0,0047	3,0	1000	TiO ₂ /ZrO ₂ hydrophobisiert	4	23
1	D	0,0047	3,0	>2000	TiO ₂ /ZrO ₂ , hydrophobisiert	5-8	30
2	A	0,0047	0,9	450	TiO ₂	4-5	26
2	B	0,0047	0,9	450	TiO ₂ , hydrophobisiert	10	28
2	C	0,0047	3,0	1000	TiO ₂ /ZrO ₂ , hydrophobisiert	3-5	30
2	D	0,0047	3,0	>2000	TiO ₂ /ZrO ₂ , hydrophobisiert	8	28
3	D	0,0047	3,0	>2000	TiO ₂ /ZrO ₂ , hydrophobisiert	9-10	24-28

Tab. 4: Reinstoffflüsse der verschiedenen Lösemittel (n.b. = nicht bestimmt, da kein Fluss)

	Reinstoffflüsse			
Beispiel 1 Membran	Wasser kg/(h m ² bar)	Methanol kg/(h·m ² ·bar)	Ethanol kg/ (h·m ² ·bar)	Toluol kg/ (h·m ² ·bar)
A	16,37	11,54	3,64	1,5
B	10,44	3,12	n.b.	0,51
C	4,48	16,23	n.b.	7,7
D	1,52	2,48	n.b.	14,8

Tab. 5: Rückhalte von verschiedenen Stoffen im jeweiligen Lösemittel

	Flüsse während des Versuchs				Rezeptur n
	Rückhalte	Wasser	Rezeptur		
Beispiel 2	Dextrane i	Wasser			
Membran	n				
	Wasser bei R=90 %	kg/(h·m ² ·bar)			
	g/mol				
A	450	5,91	1	470	15,23
B	250	7,28	3	kein Versuch	
C	n.b.	kein Fluss	2	kein Versuch	
D	>2000	2,58	3	kein Versuch	

Beispiel 2	PEG in Ethanol bei R=90 % g/mol	Ethanol kg/(h·m ² ·bar)	Rezeptur	PS in Toluol bei R = 90 % g/mol	Toluol kg/(h·m ² ·bar)	Rezeptur
Membran						
A	n.b.	0,71	8	n.b.	0,49	9
B	kein Versuch			n.b.	0,31	10
C	kein Versuch			500	4,23	10
D	kein Versuch			340	2,04	10

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen von gelöst und/oder kolloidal vorliegenden Feststoffen, insbesondere von Katalysator aus Lösungen in nicht wässrigem Lösemittel insbesondere in organischen Lösungsmitteln mit Hilfe einer Membran, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung durch eine Membran geleitet wird, die eine hydrophobe Beschichtung und eine mittlere Porengröße (mittlerer Durchmesser) von höchstens 30 nm aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine poröse Membran, bevorzugt eine anorganische Membran, insbesondere bevorzugt eine keramische Membran, auf Basis von Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 oder SiO_2 oder Mischungen der genannten Oxide ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Porengröße der Membran höchstens 20 nm, bevorzugt jedoch 2 nm bis 10 nm beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Beschichtung durch Reaktion der Membranoberfläche mit Silanen erzeugt ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-wässrige Lösemittel ausgewählt ist aus der Reihe: Alkohole, insbesondere Methanol oder Ethanol, Ether, insbesondere Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorbenzol oder Toluol, oder gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung homogen und/oder kolloidal gelöste Katalysatoren enthält, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der metallorganischen Komplexverbindungen, sowie Liganden dieser Komplexverbindungen oder komplexe Verbindungen der Elemente der Gruppe IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA oder IB des Periodensystems der Elemente, insbesondere Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium oder Iridium, wobei es sich besonders bevorzugt um Ru-BINAP, Pd-BINAP, Rh-EtDUPHOS oder Komplexverbindungen des Triphenylphosphins mit Palladium oder Rhodium handelt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung bei einer Temperatur von -20°C bis 200°C , bevorzugt von 0°C bis 150°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck über der Membran (Transmembrandruck) 2000 bis 40000 hPa beträgt.

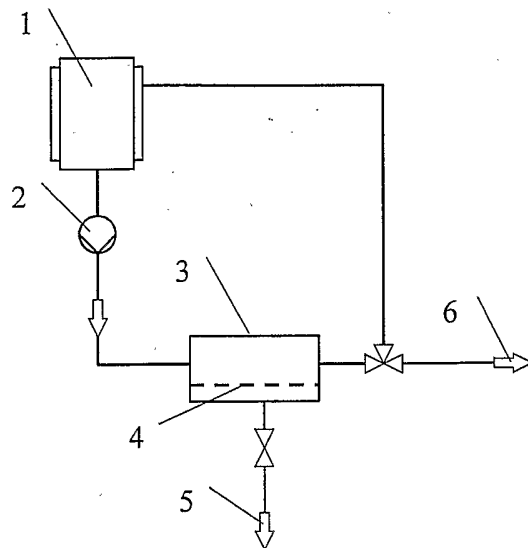


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/001419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D61/14 B01J8/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

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

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

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 088 587 A (DEGUSSA) 4 April 2001 (2001-04-04) cited in the application page 2, line 52 - page 4, line 4 -----	1-5
A	US 5 288 818 A (SARTORI GUIDO ET AL) 22 February 1994 (1994-02-22) claim 1 -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 January 2000 (2000-01-31) & JP 11 285625 A (TORAY IND INC), 19 October 1999 (1999-10-19) abstract ----- -/--	1

☒ 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

15 July 2004

Date of mailing of the international search report

26/07/2004

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

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 01/07157 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 1 February 2001 (2001-02-01) cited in the application page 6, line 24 - page 7, line 17 -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/001419

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1088587	A	04-04-2001	DE 19947505 A1	05-04-2001
			EP 1088587 A2	04-04-2001
			JP 2001158752 A	12-06-2001
			US 6472571 B1	29-10-2002
<hr/>				
US 5288818	A	22-02-1994	US 5215667 A	01-06-1993
			WO 9421377 A1	29-09-1994
			BR 9206380 A	12-09-1995
			DE 69216618 D1	20-02-1997
			DE 69216618 T2	28-05-1997
			EP 0599885 A1	08-06-1994
			JP 6510038 T	10-11-1994
			WO 9304029 A1	04-03-1993
<hr/>				
JP 11285625	A	19-10-1999	NONE	
<hr/>				
WO 0107157	A	01-02-2001	US 6252123 B1	26-06-2001
			AU 5921800 A	13-02-2001
			WO 0107157 A1	01-02-2001
<hr/>				

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001419

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D61/14 B01J8/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B01J

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

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

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 088 587 A (DEGUSSA) 4. April 2001 (2001-04-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 52 - Seite 4, Zeile 4 -----	1-5
A	US 5 288 818 A (SARTORI GUIDO ET AL) 22. Februar 1994 (1994-02-22) Anspruch 1 -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 01, 31. Januar 2000 (2000-01-31) & JP 11 285625 A (TORAY IND INC), 19. Oktober 1999 (1999-10-19) Zusammenfassung ----- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

INTERNATIONALER FORSCHUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001419

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 01/07157 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 1. Februar 2001 (2001-02-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 17 -----</p>	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001419

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1088587	A	04-04-2001	DE 19947505 A1	05-04-2001
			EP 1088587 A2	04-04-2001
			JP 2001158752 A	12-06-2001
			US 6472571 B1	29-10-2002
US 5288818	A	22-02-1994	US 5215667 A	01-06-1993
			WO 9421377 A1	29-09-1994
			BR 9206380 A	12-09-1995
			DE 69216618 D1	20-02-1997
			DE 69216618 T2	28-05-1997
			EP 0599885 A1	08-06-1994
			JP 6510038 T	10-11-1994
			WO 9304029 A1	04-03-1993
JP 11285625	A	19-10-1999	KEINE	
WO 0107157	A	01-02-2001	US 6252123 B1	26-06-2001
			AU 5921800 A	13-02-2001
			WO 0107157 A1	01-02-2001