

(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
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046033 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 31/08**,
31/10, B01J 20/20, 20/28, A62D 09/00, 05/00

(74) Anwälte: **JUNGBLUT, Bernhard** usw.; Albrecht, Lüke
& Jungblut, Gelfertstr. 56, 14195 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003866

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, 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, 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.

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. November 2003 (20.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 54 241.4 20. November 2002 (20.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): **RVG BERLIN-BRANDENBURG
GESELLSCHAFT FÜR VERFAHRENS-ENTWICK-
LUNG UND RECYCLINGTECHNOLOGIEN MBH**
[DE/DE]; Rosa Luxemburg Str. 21, 16727 Velten (DE).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHÖNFELD, Man-
fred** [DE/DE]; Rosa Luxemburg Str. 21, 16727 Velten
(DE). **SCHÖNFELD, Raik** [DE/DE]; Rosa Luxemburg
Str. 21, 16727 Velten (DE).

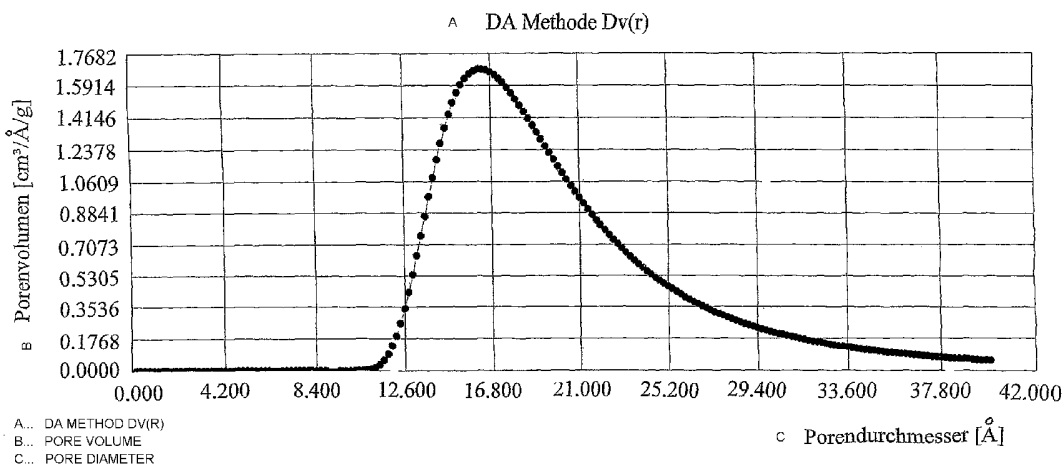
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SPHERICAL ACTIVE CARBON

(54) Bezeichnung: KUGELAKTIVKOHLE



(57) Abstract: The invention relates to spherical active carbon having the following pore size distribution: a) 1.2 1.7 nm: 20 - 50 %, b) 1.7 2.1 nm: 20 - 50 %, c) 2.1 2.5 nm: 10 - 25 %, d) 2.5 2.9 nm: 3 - 15 %, e) 2.9 3.3 nm: 1 - 10 %. The sum of a) to e) is at least 88 %. The difference between the sum of a) to e) in relation to 100 % corresponds to a proportion of pores having a diameter of < 1,2 nm and/or > 3,3 nm. The fractal dimension of the open porosity is at least 2.30.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung lehrt eine Kugelaktivkohle mit einer Porengrößenverteilung wie folgt: a) 1,2 - 1,7 nm: 20 - 50 %, b) 1,7 - 2,1 nm: 20 - 50 %, c) 2,1 - 2,5 nm: 10 - 25 %, d) 2,5 - 2,9 nm: 3 - 15 %, e) 2,9 - 3,3 nm: 1 - 10 %, wobei die Summe aus a) bis e) zumindest 88 % ergibt, wobei die Differenz der Summe aus a) bis e) zu 100% einen Anteil Poren mit einem Durchmesser < 1,2 nm und/oder > 3,3 nm definiert, und wobei die fraktale Dimension der offenen Porosität zumindest 2,30 beträgt.

WO 2004/046033 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

Kugelaktivkohle

Gebiet der Erfindung.

5

Die Erfindung betrifft eine Kugelaktivkohle mit verbesserten Eigenschaften. Kugelaktivkohlen im Sinne der Erfindung sind Aktivkohlepartikel mit im wesentlichen ähnlichen Erstreckungen in allen drei Raumdimensionen. Neben der Kugelform kommen insofern auch die Würfelform, Quaderform oder Zylinderform in Frage, sofern die Erstreckungen in zwei verschiedenen Raumdimensionen sich nicht um mehr als den Faktor 3, besser weniger als den Faktor 2, unterscheiden.

15

Hintergrund der Erfindung und Stand der Technik.

Neben Anwendungen, in welchen klassische Aktivkohlen als Massenprodukt eingesetzt werden, gewinnen Anwendungen zunehmend an Bedeutung, die spezielle Hochleistungsaktivkohlen erfordern. Dies sind zu einen Anwendungen, bei welchen die erforderlichen Menge an Aktivkohle für einen bestimmten Zweck und eine bestimmte Einsatzdauer niedrig zu halten sind und dennoch hervorragende Adsorptionsleistungen (Adsorptionskinetik, Kapazität) verlangt werden. Dies sind insbesondere mobile Anwendungen, wie in Filtern in Fahrzeugen (Kfz, Flugzeuge, etc.) oder in Gasmasken, aber auch in Gebäudeluftfiltern. Neben einem günstigen Leistungsgewicht spielen dabei auch andere Anforderungen eine Rolle, wie beispielsweise geringer Druckabfall über einen die Aktivkohle enthaltenden Filter. Dies bedeutet aber auch, daß es aus insofern zusätzlichen Anforderungen

nicht immer möglich ist, hinsichtlich der BET Oberfläche maximierte Aktivkohlen einzusetzen; es kann vielmehr notwendig sein, Aktivkohlen einzusetzen, die trotz moderater BET Oberfläche dennoch überragende Adsorptionseigenschaften aufweisen. In jedem Fall sind ausgezeichnete Adsorptionsleistungen verlangt, insbesondere im Falle von Filtern, die vor Giftgasen Personenschutz bieten sollen.

Aus der Literaturstelle EP 0 326 271 ist eine Aktivkohle bekannt, die aus einem polysulfonierten Copolymer herstellbar ist. Sie besitzt eine multimodale Porengrößenverteilung, i.e. einen hohen Anteil an Meso- und Makroporen.

Aus der Literaturstelle WO 96/21616 ist eine aus monosulfonierten Copolymeren hergestellte Aktivkohle bekannt. Auch diese Aktivkohle weist einen relativ hohen Anteil an Meso- und Makroporen auf.

Aus der Literaturstelle WO 99/28234 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Aktivkohle aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren bekannt, wobei durch Variation verfahrensmäßiger Parameter die Porengrößenverteilung in weiten Bereichen eingestellt werden kann. Die im Rahmen dieser Literaturstelle gezielt hergestellten Aktivkohlen weisen allerdings einen Anteil von Poren > 3 nm oberhalb von 13 Vol% der gesamten offenen Porosität auf.

Allen vorstehend beschriebenen bekannten Aktivkohlen ist der Nachteil gemeinsam, daß die Adsorptionsleistung noch nicht allen Anforderungen, welche an Hochleistungsadsorbentien, insbesondere im mobilen Bereich, gestellt werden, genügt.

Technisches Problem der Erfindung.

5 Der Erfindung liegt das technische Problem zu Grunde, eine Aktivkohle zur Verfügung zu stellen, die allen Anforderungen eines Hochleistungsadsorbens genügt.

10 Grundzüge der Erfindung und bevorzugte Ausführungsformen.

Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung eine Kugelaktivkohle mit vorzugsweise einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 mm und mit einer Poren-
15 größenverteilung (Vol-% des Gesamtporenvolumens im Porendurchmesserbereich), gemessen gemäß Beispiel 2, wie folgt: a) 1,2 - 1,7 nm: 20 - 50 %, b) 1,7 - 2,1 nm: 20 - 50 %, c) 2,1 - 2,5 nm: 10 - 25 %, d) 2,5 - 2,9 nm: 3 - 15 %, e) 2,9 - 3,3 nm: 1 - 10 %, wobei die Summe aus a) bis
20 e) zumindest 88 % ergibt, wobei die Differenz der Summe aus a) bis e) zu 100% einen Anteil Poren mit einem Durchmesser $< 1,2$ nm und/oder $> 3,3$ nm definiert, und wobei die fraktale Dimension der offenen Porosität, gemessen gemäß Beispiel 3, zumindest 2,30 beträgt.

25

Angaben zu Porenvolumina beziehungsweise Volumenanteile beziehen sich stets auf die offene Porosität, was sich auch unmittelbar aus den in den Beispielen erläuterten Messverfahren ergibt. Geschlossene Porosität, wie
30 beispielsweise mittels der Neutronenkleinwinkelstreuung ermittelbar, ist dagegen aus der angenommenen Gesamtporosität ausgeschlossen.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß eine allen Anforderungen genügende Aktivkohle dadurch erhalten wird, daß gezielt einerseits eine relativ hohe Mikroporosität eingestellt wird und andererseits gezielt eine definierte
5 Oberflächenrauigkeit innerer Oberflächen erzeugt wird. Letztere läßt sich beschreiben über die fraktale Dimension, wie folgend erläutert. Überraschenderweise ist entgegen den Vermutungen im Stand der Technik ein größerer Teil an Meso- und Makroporen zur Verbesserung der Trans-
10 portkinetik nicht erforderlich.

Aufgrund der Komplexität einer rauhen, insbesondere mikro-
rauen, Oberfläche sind Angaben über die Fläche der Oberfläche problematisch. Denn die Fläche hängt von der
15 verwendeten Auflösung bei der Flächenermittlung ab. Die topologische Dimension einer Fläche beträgt stets 2 (topologische Dimensionen sind stets ganzzahlig). Dagegen kann die Hausdorff-Besicovitch-Dimension oder fraktale Dimension aufgrund der Szpilrajn-Ungleichung einen Wert >
20 2 annehmen, sofern die Fläche eine Struktur, insbesondere eine Mikrostruktur aufweist. Die fraktale Dimension ist im Falle einer Fläche jedoch stets kleiner 3, da die Raumdimensionen gequantelt sind, und folglich nicht beliebig kleine selbstähnliche Strukturen existieren können. In der
25 Praxis der Gasadsorption ist die Obergrenze durch Dimensionen adsorbierender Probenmoleküle gegeben. Je näher die fraktale Dimension an 3 herankommt, umso feiner strukturiert und folglich umso "mikrorauher" ist die Oberfläche. Im Falle von Kohlenstoffoberflächen führt eine solche Mikro-
30 rauigkeit dazu, daß vermehrt bindungsfähige oder zumindest attraktiv wirkende Unregelmäßigkeiten der elektronischen Zustanddichtefunktionen an der (inneren) Oberfläche auftreten mit der Folge einer verbesserten

Bindung von zu adsorbierenden Molekülspezies. Die Verbesserung der Bindung umfaßt einerseits eine Erhöhung der Packungsdichte innerhalb einer adsorbierten Monolage und andererseits eine erhöhte Bindungsfestigkeit.

5

Mit der Erfindung wurde u.a. erkannt, daß die Einstellung einer möglichst hohen fraktalen Dimension in Verbindung mit einer hohen Mikroporosität zu verbesserten Adsorptionseleistungen führt. Dies ist auch nicht widersprüchlich, weil geringe Meso- und Makroporosität die fraktale Dimension zwar theoretisch reduziert, jedoch der Beitrag der Meso- und Makroporosität insgesamt zur fraktalen Dimension recht gering ist.

15 Die Einstellung einerseits der Porenstruktur und andererseits der fraktalen Dimension ist dem Durchschnittsfachmann unschwer möglich, beispielsweise durch Herstellungsparametervariation gemäß der Literaturstelle WO 99/28234. Hierzu wird zumindest ein Parameter variiert und der Einfluß auf die genannten Größen bestimmt, wie in den Beispielen erläutert. Nach Maßgabe des ermittelten Einflusses werden die Parameter definiert so gesteuert bzw. verändert (im Falle des Verfahrens nach WO 99/28234 ist Extrapolation notwendig), daß die erfindungsgemäßen Eigenschaften erhalten werden. Selbstverständlich kann entsprechend im Rahmen anderer Herstellungsverfahren
25 verfahren werden, wobei i.w. solche Verfahren in Frage kommen, die überhaupt grundsätzlich zur Herstellung von Aktivkohle-Hochleistungsadsorbentien geeignet sind.

30

Vorzugsweise weist eine erfindungsgemäße Kugelaktivkohle eine Porengrößenverteilung wie folgt auf: a) 1,2 - 1,7 nm: 30 - 40 %, insbesondere 32 - 36 %, b) 1,7 - 2,1 nm: 30 -

40 %, insbesondere 32 - 36 % c) 2,1 - 2,5 nm: 15 - 20 %, insbesondere 15 - 20 % d) 2,5 - 2,9 nm: 5 - 10 %, insbesondere 5 - 10 % e) 2,9 - 3,3 nm: 1 - 5 %, insbesondere 3 - 5 %. Die Summe aus a) bis e) kann zumindest 90 %, vorzugsweise zumindest 93% bis 95 %, ergeben. Die fraktale Dimension beträgt vorzugsweise zumindest 2,70, vorzugsweise zumindest 2,80, höchstvorzugsweise zumindest 2,90 bis 2,92.

10 Der Partikeldurchmesser ist grundsätzlich beliebig. Für Anwendungen in Gasfiltern, insbesondere Giftgasfiltern in Gasmasken, Gasschutzanzügen, oder dergleichen ist es bevorzugt, wenn der Partikeldurchmesser 0,5 bis 2 mm beträgt. Gasschutzanzüge sind aus textilen Materialien gefertigt, in welche ein Adsorptionsmittel eingebaut ist. Dies kann auf verschiedenste Weise erfolgen, beispielsweise durch Einweben oder durch Herstellung eines Multilayer-Textils, wobei eine Schicht ein Adsorptionsmittel enthält bzw. ummantelt. Gasschutzanzüge dienen insbesondere dem Schutz vor Kontaktgiften und/oder vor Mikroorganismen. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, beispielsweise für Giftgasfilter, aber auch für andere Anwendungen, sind die Kugelaktivkohle-Partikel mit einem gasdurchlässigen, beispielsweise porösen, Mantel aus abriebfestem Werkstoff versehen. Hierdurch wird störender Kohlenstoffabrieb bei der Handhabung und in der Anwendung verhindert, ohne daß die Adsorptionsleistung nennenswert reduziert wird. Ein solcher Mantel läßt sich beispielsweise dadurch schaffen, daß die Kugelaktivkohle vor oder nach der Aktivierung mit beispielsweise einem fluiden natürlichen oder synthetischen organischen Bindemittel besprüht wird, welches sich nach anschließender

thermischer Behandlung zu einem abriebfesten, aber porösen Kohlenstoffbinder umgesetzt.

Die BET Oberfläche, gemessen gemäß Beispiel 4, liegt vorzugsweise im Bereich von 800 bis 1500, insbesondere 1000 bis 1300.

Eine erfindungsgemäße Kugelaktivkohle ist grundsätzlich dadurch erhältlich, daß als Edukt Polymerkugeln, insbesondere Ionenaustauscherkugeln, deren Polymergerüst abspaltbare funktionelle Gruppen, insbesondere Sulfonylgruppen und/oder Carboxylgruppen, enthalten, verwendet werden, daß die funktionellen Gruppen von dem Polymergerüst abgespalten werden und das Abspaltungsprodukt aus den Polymerkugeln ausgetrieben wird, daß die so erhaltenen porösen Polymerkugeln pyrolysiert werden, und daß optional die pyrolysierten Polymerkugeln einer Aktivierungsverfahrensstufe unterworfen werden. Die Abspaltung der funktionellen Gruppen erfolgt vorzugsweise bis zu einem Restgehalt (bezogen auf den Gewichtsanteil der funktionellen Gruppen, wie eingesetzt) von 5% bis 15%. Die Temperatur bei dieser ersten Wärmebehandlung liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 200 °C bis 350 °C für 10 min. bis 60 min.. Die Atmosphäre ist hierbei grundsätzlich beliebig. Die anschließende Pyrolyseverfahrensstufe beginnt bei einer Temperatur, welche im wesentlichen der Endtemperatur der ersten Wärmebehandlung entspricht und endet vorzugsweise bei 600 °C bis 800 °C. Die Aufheizrate liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 5 K/min. bis 0,5 K/min., woraus sich die Dauer der Pyrolyseverfahrensstufe unmittelbar berechnen läßt. Die Aktivierungsverfahrensstufe ist unkritisch und erfolgt in üblicher Weise.

Eine erfindungsgemäße Kugelaktivkohle ist beispielsweise in Mitteln zur Filterung von Gasen, insbesondere Luftfiltern und Gasmasken bzw. Gasschutzanzügen, einsetzbar.

Weitere Einsatzgebiete sind: Gastrennung, Gasspeicherung, Latentwärmetauscher, Filtereinrichtungen in Klimaanlage, insbesondere auch im Ansaugbereich zur Adsorption unberechtigt im Ansaugbereich freigesetzter toxischer Gase, Träger für pharmazeutische Wirkstoffe.

10 Im Folgenden wird die Erfindung anhand von lediglich Ausführungsformen darstellenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung einer erfindungsgemäßen Kugelaktivkohle.
15

Eingesetzt wird ein starksaurer, gelförmiger Kationenaustauscher aus sulfoniertem Styrol-Divinylbenzol Copolymerisat in der H-Form, wobei die Matrix mit ca. 8% Divinylbenzol-Anteil vernetzt ist, in Kugelform und einer Partikelgröße (Durchmesser) von 1 mm. Dieses handelsübliche Produkt (C100x10H, Purolite) wird zunächst dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen (30 min., 40 °C). Nach dem Waschen erfolgt eine Zentrifugation unter Vakuum (8000 g, 25 10 min., 10 mBar). Hieran schließt sich eine erste Wärmebehandlung in einer beheizten Schnecke zur Zersetzung und Austreibung der Sulfonylgruppen an, und zwar bis zu einem Restschwefelgehalt von 10 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Gesamtschwefel. Diese erste Wärmebehandlung erfolgt unter Argon-Schutzgas bei 285 °C für 20 min.. Hieran anschließend erfolgt eine Pyrolyseverfahrensstufe in einem separaten Drehrohrofen mit indirekter Heizung und unter Argon-Schutzgas. Die Pyrolyseverfahrensstufe wird mit

einem Aufheizgradienten von ca. 1 K/min., beginnend bei 285 °C und endend bei 680 °C durchgeführt. Hieraus ergibt sich eine Verweilzeit von ca. 400 min.. Nach der Pyrolyseverfahrensstufe wird eine Aktivierungsverfahrensstufe 5 durchgeführt, wobei die pyrolysierten Kugeln in einer Aktivierungsgasatmosphäre (Ar 65 Vol.-%, CO₂ 7 Vol.-%, H₂O 28 Vol.-%) für 240 min. auf 910 °C gehalten werden.

Die erhaltenen Kugelaktivkohlepartikel weisen einen Durchmesser von ca. 0,55 mm auf. Man erhält eine Kugelaktivkohle mit hohem Mikroporenanteil und vergleichsweise sehr geringem Meso- und Makroporenanteil sowie mit einer sehr hohen fraktalen Dimension. Die Porenverteilung sowie die fraktale Dimension werden gemäß den folgenden 15 Beispielen bestimmt.

Beispiel 2: Bestimmung der BET Oberfläche.

20 Kugelaktivkohle aus Beispiel 1 wurde mit der Methode zur Ermittlung der BET-Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller untersucht. Die Adsorption beruht im wesentlichen auf der Wechselwirkung elektrisch geladener Partikeln oder Dipole des Adsorbens (der adsorbierende Stoff) und des 25 Adsorptivs (der Stoff, der adsorbiert wird). Verfolgt man bei konstanter Temperatur und konstnatem Druck die von einem festen Adsorbens im Gleichgewichtszustand adsorbierte Menge an Adsorptiv, so erhält man die Adsorptionisotherme. Die adsorbierte Menge, das Adsorpt, wird auf 30 die Masse des Adsorbens bezogen. Der analysierte Verlauf entspricht dem Isothermentypen II (entsprechend der Klassifikation von Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming und Teller) mit der adsorbierten Menge auf der Ordinate und

dem Gleichgewichtsdruck auf der Abszisse. Für die Auswertung derartiger Isothermen, welche besonders auch bei höheren Gasdrücken und tieferen Temperaturen auftreten, stellt die von Brauner, Emmett und Teller eingeführte Verallgemeinerung des Langmurischen Mechanismus den in diesem Messverfahren beschrittene Weg dar. Hierbei wird die Adsorption elektrisch neutraler Partikeln vorausgesetzt und weiterhin angenommen, dass sich bei Sättigung nur eine monomolekulare Schicht bilden kann. Alle über das Adsorptionsvolumen besetzbaren Plätze, lokalisiert sowie energetisch gleichwertig werden hierbei als Adsorptionszentren betrachtet. Die Desorptionshäufigkeit ist unbeeinflusst von der Belegung der benachbarten Plätze. Der BET Mechanismus hält die Vorstellung bestimmter Adsorptionszentren bei, bezieht aber die Bildung von Polyschichten mit ein. Die mathematischen Grundlagen der Auswertung sind wie folgt:

$$p/[\Gamma(p_0-p)] = 1/(\Gamma_\infty \cdot C) + (C-1) \cdot p/(\Gamma_\infty \cdot C \cdot p_0)$$

20

Hierbei sind p_0 der Sättigungsdruck des Adsorptivs bei der Temperatur der Isotherme, Γ_∞ die einer vollständigen Monoschicht entsprechende Adsorptionsdichte und C ist $\exp[(Q_A - Q_K)/(R \cdot T)]$, wobei Q_A die Adsorptionsenthalpie der Moleküle der ersten Schicht und Q_K die Kondensationsenthalpie sind. Wird $p/[\Gamma(p_0-p)]$ gegen p_0/p aufgetragen, so wird eine Gerade erhalten, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt Γ_∞ und C bestimmt werden können. Ist dann der Bedarf an innerer Oberfläche für ein adsorbiertes Molekül bekannt, so kann mit Hilfe von Γ_∞ die innere Oberfläche berechnet werden.

30

Entsprechende Untersuchung einer Aktivkohle aus Beispiel 1 ergab einen Wert von 1050 m²/g.

5 Beispiel 3: Ermittlung der Porengrößen- Verteilung

Zur Ermittlung der Poren-Größen-Verteilung benötigt man aus thermodynamischen Gründen die Desorptionsisotherme.

Für Stickstoff als Adsorbat an seinem normalen Siedepunkt
10 von 77,4 K wird die Kelvin-Gleichung wie folgt genutzt,

$$r_k = 4,15 / \log p_0 / p$$

unter Einbeziehung der physikalischen Größen aus der Er-
15 mittlung der größten Porenradii r aus folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} r &= -(2 \cdot 8,85 \cdot 34,6) / (8,314 \cdot 10^7 \cdot 77,4 \cdot 2,303 \cdot \log 0,99) \\ &= 950 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \end{aligned}$$

20 wobei 8,85 erg cm⁻² die Oberflächenspannung von N₂ bei 77,4 K, 34,6 cm³ das molare Volumen von N₂ bei 77,4 K, 950·10⁻³ cm die Porengrenzgröße und 0,99 das Verhältnis p/p₀ sind.

Der Ausdruck r_k gibt den Radius der Poren an, in welchen
25 bei erforderlichlichem relativ Druck die Kondensation stattfindet. Dieser Radius (Kelvin-Radius o. krit. Radius) ist nicht der tatsächliche Porenradius. Nach einigen angefahrenen Adsorptionspunkten ist die Porenwandung schon vor der nächsten Kondensation besetzt und r_k gibt den Radius
30 nach Verdampfen des Stickstoffs des "entkernten Zentrums" an. Wenn die Dicke des adsorbierten Filmes bei Kondensation oder Verdampfung t ist, dann ist der tatsächliche Porenradius r_p gegeben durch:

$$r_p = r_k + t.$$

Um r_p zu errechnen, ist noch eine Ermittlung der Filmstärke t nötig. Unter der Annahme, dass die adsorbierte Filmstärke für jeden Wert des relativ Druckes in einer Pore die gleiche ist wie auf einer ebenen Fläche, gilt nachfolgende Beziehung.

$$t = (W_a/W_m)\tau$$

wobei W_a und W_m jeweils die Adsorptionsquantität an definiertem relativ Druck und der Menge der diesem BET-Wert zugehörigen Monoschicht entsprechen. Im wesentlichen sagt diese Gleichung aus, dass die Stärke des adsorbierten Films gleich der Anzahl der Schichten mal der Stärke einer einzelnen Schicht ist, ungeachtet dessen, ob sich der Film in einer Pore oder auf einer ebenen Fläche befindet. Der Wert kann berechnet werden, indem man das Volumen V und die Fläche S einer Oberfläche betrachtet, welche von einem Mol flüssigen Stickstoffs in einer monomolekularen Schicht benetzt ist.

$$S = 16,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 97,5 \cdot 10^{23} \text{ A}^2 (\text{A} = \text{Angström})$$

$$V = 34,6 \cdot 10^{23} \text{ A}^3$$

Daraus folgt:

$$\tau = V/S = 3,54 \text{ A}$$

Der Wert 3,54 A entspricht nicht ganz dem Durchmesser eines Stickstoffmoleküls. Dies folgt, wenn man die

Flüssigkeitsstruktur betrachtet, aus der Tatsache, dass Flüssigkeiten dazu neigen in hexagonal geschlossenen Verbänden angeordnet zu sein, wobei jedes Molekül in Depression zwischen drei Molekülen in der darunter und darüber befindlichen Schicht positioniert ist. Mit dieser Kenntnis kann die Berechnung von t wie folgt durchgeführt werden.

$$t = (W_a/W_m) * 3,54 \text{ A}$$

10 Auf nichtporösen Oberflächen wurde nachgewiesen, dass wenn man W_a/W_m gegen p/p_0 aufträgt, alle Daten annähernd der allgemeinen Typ II Isotherme an einem relativ Druck von 0,3 entsprechen. Dies deutete wiederum daraufhin, wenn zum Beispiel $W_a/W_m = 3$ ist, dass die adsorbierte Schichtstärke $t = 10,62 \text{ A}$ beträgt, ungeachtet welches Adsorbent eingesetzt wird. Die allgemeine Kurve wird exakt durch die Hal-
sey Gleichung beschrieben.

$$t = 3,54 * (5 / [2,303 * \log(p_0/p)])^{1/3}$$

20

Um die Poren-Größen-Verteilung zu berechnen, nutzt man die Daten der Tabelle 1. Die hier angegebenen adsorbierten Volumina entstammen einer hypothetischen Isotherme. Das genutzte Verfahren ist die numerische Integrationsmethode nach Pierce, von Orr und Dalla Valle modifiziert in Hinblick auf die Berechnung der Stärke des adsorbierten Films. Diese Methode sowie auch die numerische Integrationsmethode nach Barrett, Joyner und Halenda nutzte Wheeler für seine Theorie, dass die Kondensation in den
30 Poren genau dann geschieht, wenn der dem entsprechenden Kelvin-Radius r_k zugehörige kritische relativ Druck erreicht ist. Dieses Modell nimmt ebenfalls an, dass eine adsorbierte multimolekulare Schicht der Stärke t , sowohl

auf einer Poreninnenwand als auch auf einer nichtporösen Oberfläche in der gleichen Stärke existieren würde. Um nach dieser Methode vorzugehen, kann Tabelle 1 genutzt werden. Diese Tabelle 1 beinhaltet gebräuchliche Daten der Adsorptions- und Desorptionsisotherme. Gewöhnlich wird zur Ermittlung die Desorptionsisotherme herangezogen, außer in jenen Fällen, bei denen die Adsorption der thermodynamisch stabilere Zustand ist. In beiden Fällen werden die Daten absteigend von hohen zu niedrigen Drücken berechnet. Spalten 1 und 2 der Tabelle 1 enthalten Daten, welche direkt der Isotherme entstammen, wobei das adsorbierte Volumen generell auf ein Gramm Adsorbent bezogen wird. Alle anderen Daten können errechnet werden. Daraus ergibt nachfolgende Gleichung die Möglichkeit der exakten Ermittlung der Porenvolumina bei veränderlichem relativ Druck.

$$\begin{aligned}
 V_{pn} &= [r_{pn}/(r_{kn} + \Delta t_n/2)]^2 * (\Delta V_n - \Delta t_n * \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j}) \\
 A_p &= 2V_p/r_p \\
 c &= (r_p - t)/r_p
 \end{aligned}$$

Die mit einer Aktivkohle gemäß Beispiel 1 erhaltene Porengrößenverteilung ist in der Figur 1 dargestellt. Nach Integration ergeben sich die folgenden Werte: 1,2 - 1,7: ca. 33%, 1,7 - 2,1: ca. 34%, 2,1 - 2,5: ca. 16%, 2,5 - 2,9: ca. 6%, 2,9 - 3,3: ca. 4%. Die Poren < 4 nm bilden ca. 94% des gesamten (offenen) Porenvolumens.

Beispiel 4: Bestimmung der fraktalen Dimension

Die fraktale Dimension dient zur Charakterisierung von Oberflächen und basiert auf der fraktalen Geometrie zur

Beschreibung der Topographie wirklicher Oberflächen. Dabei ist die fraktale Dimension D ein idealer Parameter zur Beschreibung der Rauheit realer Oberflächen.

Zurückzuführen ist diese Grösse auf die Mathematiker Hausdorff und Besicovitch, welche nachgewiesen haben, dass D für nicht Standardfiguren (Oberflächen) nicht ganzzahlig sein muß und für jede mathematische Menge eine reelle Zahl D existiert. Hausdorff hat die einfachste Kategorie dieser reellen Zahlen (positiv und endlich) nachgewiesen, dass
10 sie sowohl die Cantor-Menge als auch Koch-Kurve enthält. Bezüglich der Ermittlung der fraktalen Dimension D für innere Oberflächen von Adsorbentien haben sich zwei Methoden als praktikabel erwiesen, da sie für ihre Berechnung mit einer Gassorptions-Isotherme auskommen. Dies ist zum
15 einem die Methode nach Neimark-Kiselev (NK Methode) und zum anderen nachfolgend näher beschrieben, die Frenkel-Halsey-Hill (FHH) Methode.

Die FHH-Methode wird wie folgt angewandt. Aufgrund der
20 Erkenntnis, dass in Regionen, in denen die Adsorption in Multischichten geschieht, der Einfluss von Kräften der inneren Oberfläche abnimmt, leiteten unabhängig voneinander mehrere Autoren folgende Isothermengleichung ab.

25
$$\log p_0/p = B/V^s$$

wobei B ein Parameter ist, welcher Wechselwirkungen zwischen Adsorbent-Adsorbat und zwischen Adsorbat-Adsorbat widerspiegelt. V ist die Menge an Adsorbat und s gibt eine
30 konstante Eigenschaft des genutzten Adsorbents an. Nach heutiger Erkenntnis korreliert s mit der fraktalen Dimension D des Adsorbens durch die Beziehung $D = 3(1+s)$, wobei

unter Berücksichtigung von Oberflächenspannungseffekten in der Praxis mit

$$D = 3 + s$$

5

gearbeitet wird.

In beiden Fällen für fraktale Oberflächen ergibt V gegen p_0/p aufgetragen innerhalb der Grenzen der Multischichtadsorption der Isotherme eine Gerade mit negativer Steigung, welche dem Wert von s entspricht.

Die Analyse wird wie folgt durchgeführt. Zur Aufnahme der Adsorptions- und Desorptions-Isothermen der unter Prüfung befindlichen Adsorbentien wird ein High speed gas sorption analyzer der Fa. Quantachrome eingesetzt. Die Probenmenge beschränkt sich bei den zu erwartenden Adsorptionsleistungen auf 100 mg Adsorbent (nicht aufgemahlen). Die Aufnahme der Isothermen erfolgt bei einer Temperatur von 77,4 K mit Stickstoff (reinst) als Adsorptiv. Zur Auswertung werden die vorstehend genannten Methoden, insbesondere die FHH Methode, genutzt.

Kugelaktivkohle aus Beispiel 1 wurde demgemäß auf die fraktale Dimension untersucht. Als Wert wurde $D = 2,926$ erhalten.

Patentansprüche:

1. Kugelaktivkohle mit einer Porengrößenverteilung (Vol-%
5 des Gesamtporenvolumens im Porendurchmesserbereich),
gemessen gemäß Beispiel 2, wie folgt:
- a) 1,2 - 1,7 nm: 20 - 50 %
 - b) 1,7 - 2,1 nm: 20 - 50 %
 - 10 c) 2,1 - 2,5 nm: 10 - 25 %
 - d) 2,5 - 2,9 nm: 3 - 15 %
 - e) 2,9 - 3,3 nm: 1 - 10 %
- wobei die Summe aus a) bis e) zumindest 88 % ergibt,
15 wobei die Differenz der Summe aus a) bis e) zu 100%
einen Anteil Poren mit einem Durchmesser < 1,2 nm
und/oder > 3,3 nm definiert, und
- 20 wobei die fraktale Dimension der offenen Porosität,
gemessen gemäß Beispiel 3, zumindest 2,30 beträgt.
2. Kugelaktivkohle nach Anspruch 1 mit einer Porengrößen-
25 verteilung wie folgt:
- a) 1,2 - 1,7 nm: 30 - 40 %
 - b) 1,7 - 2,1 nm: 30 - 40 %
 - c) 2,1 - 2,5 nm: 15 - 20 %
 - 30 d) 2,5 - 2,9 nm: 5 - 10 %
 - e) 2,9 - 3,3 nm: 1 - 5 %

3. Kugelaktivkohle nach Anspruch 1 mit einer Porengrößenverteilung wie folgt:

- a) 1,2 - 1,7 nm: 32 - 36 %
- 5 b) 1,7 - 2,1 nm: 32 - 36 %
- c) 2,1 - 2,5 nm: 15 - 20 %
- d) 2,5 - 2,9 nm: 5 - 10 %
- e) 2,9 - 3,3 nm: 3 - 5 %

10

4. Kugelaktivkohle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Summe aus a) bis e) zumindest 90 %, vorzugsweise zumindest 93 %, ergibt.

15

5. Kugelaktivkohle, nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die fraktale Dimension zumindest 2,70, vorzugsweise zumindest 2,80, höchstvorzugsweise zumindest 2,90 bis 2,92, beträgt.

20

6. Kugelaktivkohle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Partikeldurchmesser 0,1 bis 3 mm, vorzugsweise 0,5 bis 1 mm, beträgt.

25

7. Kugelaktivkohle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die BET Oberfläche, gemessen gemäß Beispiel 4, im Bereich von 800 bis 1500, insbesondere 1000 bis 1300, beträgt.

30

8. Kugelaktivkohle nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch erhältlich, daß als Edukt Polymerkugeln, insbe-
sondere Ionenaustauscherkugeln, deren Polymergerüst
abspaltbare funktionelle Gruppen, insbesondere Sulfon-
5 ylgruppen und/oder Carboxylgruppen, enthalten, verwen-
det werden, daß die funktionellen Gruppen von dem
Polymergerüst abgespalten werden und das Abspaltungs-
produkt aus den Polymerkugeln ausgetrieben wird, daß
10 die so erhaltenen porösen Polymerkugeln pyrolysiert
werden, und daß optional die pyrolysierten Po-
lymerkugeln einer Aktivierungsverfahrenstufe unterwor-
fen werden.
- 15 9. Verwendung einer Kugelaktivkohle nach einem der An-
sprüche 1 bis 8 in Mitteln zur Filterung von Gasen,
insbesondere Luftfiltern, Gasmasken und/oder Gas-
schutzanzügen.

20

25

30

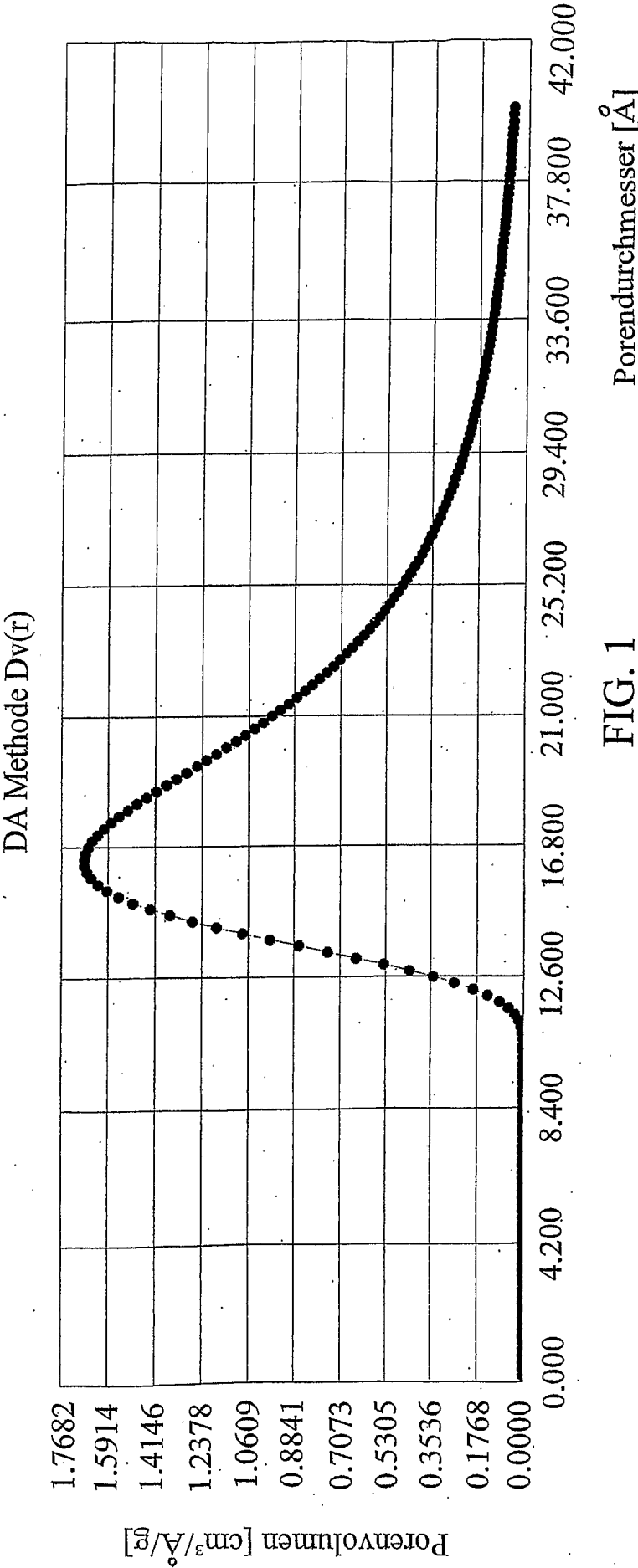


Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P/P_0	V_{gas} stp cm^3g^{-1}	r_k $\text{\AA}$	t $\text{\AA}$	r_p $\text{\AA}$	r_k $\text{\AA}$	r_p $\text{\AA}$	Δt $\text{\AA}$	ΔV_{gas} stp cm^3g^{-1}	ΔV_{liq} $\times 10^3$ cm^3g^{-1}	$\Delta t \Sigma S$ $\times 10^3$ cm^3g^{-1}	V_p $\times 10^3$ cm^3g^{-1}	S cm^2g^{-1}	ΣS m^2 t
0,99	161,7	950	25,0	978									
0,98	161,5	473	22,2	495	711	737	5,8	0,2	0,31	0	0,33	0,01	0,01
0,97	161,0	314	19,4	333	394	414	2,8	0,5	0,77	0,00	0,85	0,04	0,05
0,95	160,2	186	16,3	202	250	268	3,1	0,8	1,23	0,02	1,40	0,10	0,15
0,90	158,8	90,7	12,8	104	138	153	3,5	1,4	2,16	0,05	2,59	0,34	0,49
0,85	157,2	58,8	11,1	69,9	74,8	87,0	1,7	1,6	2,46	0,08	3,22	0,74	1,23
0,80	155,2	42,8	10,0	52,8	50,8	61,4	1,1	2,0	3,08	0,14	4,30	1,40	2,63
0,77	152,9	36,6	9,5	46,1	39,7	49,5	0,5	2,3	3,54	0,13	5,30	2,14	4,77
0,75	148,9	33,2	9,2	42,4	34,9	44,3	0,3	4,0	6,16	0,14	9,70	4,38	9,15
0,73	145,1	30,4	8,9	39,3	31,8	40,9	0,3	3,8	5,85	0,27	9,22	4,51	13,66
0,71	140,9	27,9	8,7	36,6	29,2	38,0	0,2	4,2	6,47	0,27	10,49	5,52	19,18
0,69	135,9	25,8	8,4	34,2	26,9	35,4	0,3	5,0	7,70	0,58	12,34	6,97	26,15
0,67	130,0	23,9	8,2	32,1	24,9	33,2	0,2	5,9	9,09	0,52	15,23	9,17	35,32
0,65	123,9	22,2	8,0	30,2	23,1	31,2	0,2	6,1	9,39	0,71	15,84	10,15	45,47
0,63	117,3	20,7	7,8	28,5	21,5	29,4	0,2	6,6	10,16	0,91	17,30	11,77	57,24
0,61	110,1	19,3	7,7	27,0	20,0	27,8	0,1	7,2	11,09	0,57	20,32	14,62	71,86
0,59	102,6	18,1	7,5	25,6	18,7	26,3	0,2	7,5	11,55	1,44	20,00	15,21	87,07
0,57	95,0	17,0	7,3	24,3	17,6	25,0	0,2	7,6	11,70	1,74	20,09	16,07	103,1
0,55	86,9	16,0	7,2	23,2	16,5	23,8	0,1	8,1	12,47	1,03	23,80	20,00	123,1
0,53	78,8	15,1	7,0	22,1	15,6	22,7	0,2	8,1	12,47	2,46	21,19	18,67	141,8
0,51	71,5	14,2	6,9	21,1	14,7	21,6	0,1	7,3	11,24	1,42	21,21	19,64	161,4
0,49	65,4	13,4	6,8	20,2	13,8	20,7	0,1	6,1	9,39	1,61	17,50	16,90	178,3
0,45	57,3	12,0	6,5	18,5	12,7	19,4	0,3	8,1	12,47	5,35	16,62	17,13	195,4
0,40	51,7	10,4	6,2	16,6	11,2	17,6	0,3	5,6	8,62	5,86	6,81	7,74	203,1
0,35	47,4	9,1	6,0	15,1	9,8	15,9	0,2	4,3	6,62	4,06	6,73	8,47	212,1

t: $\Sigma V_p = 0,28 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$; t: $\Sigma S = 212,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No
PCT/DE 03/03866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B31/08 C01B31/10 B01J20/20 B01J20/28 A62D9/00
A62D5/00

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 C01B B01J A62D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 300 466 B1 (MUELLER DIRK ET AL) 9 October 2001 (2001-10-09) the whole document ----	1-4, 6-9
A	US 5 094 754 A (MAROLDO STEPHEN G ET AL) 10 March 1992 (1992-03-10) the whole document ----	1, 6-9
A	HAYASHI J ET AL: "Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation" CARBON, XX, XX, vol. 40, no. 4, April 2002 (2002-04), pages 630-632, XP004339137 ISSN: 0008-6223 figure 4 -----	1, 5

☐ 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2004

Date of mailing of the international search report

02/04/2004

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

Marucci, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat pplication No

PCT/DE 03/03866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6300466	B1	09-10-2001	DE 19752593 A1 01-07-1999
			AU 1750699 A 16-06-1999
			WO 9928234 A1 10-06-1999
			DE 59801099 D1 30-08-2001
			EP 1036034 A1 20-09-2000
			TW 445237 B 11-07-2001
US 5094754	A	10-03-1992	US 4839331 A 13-06-1989
			US 5104530 A 14-04-1992
			AU 2879489 A 03-08-1989
			CA 1332167 C 27-09-1994
			CN 1035119 A ,B 30-08-1989
			DE 68901464 D1 17-06-1992
			EP 0326271 A1 02-08-1989
			JP 1308817 A 13-12-1989
			JP 2907288 B2 21-06-1999
			NZ 227721 A 27-08-1991
			US 4957897 A 18-09-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: Aktenzeichen
PCT/DE 03/03866

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01B31/08 C01B31/10 B01J20/20 B01J20/28 A62D9/00 A62D5/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01B B01J A62D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 300 466 B1 (MUELLER DIRK ET AL) 9. Oktober 2001 (2001-10-09) das ganze Dokument ----	1-4, 6-9
A	US 5 094 754 A (MAROLDO STEPHEN G ET AL) 10. März 1992 (1992-03-10) das ganze Dokument ----	1, 6-9
A	HAYASHI J ET AL: "Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation" CARBON, XX, XX, Bd. 40, Nr. 4, April 2002 (2002-04), Seiten 630-632, XP004339137 ISSN: 0008-6223 Abbildung 4 -----	1, 5
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. März 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 02/04/2004
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 Marucci, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna Aktenzeichen
PCT/DE 03/03866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6300466	B1	09-10-2001	DE 19752593 A1 01-07-1999
			AU 1750699 A 16-06-1999
			WO 9928234 A1 10-06-1999
			DE 59801099 D1 30-08-2001
			EP 1036034 A1 20-09-2000
			TW 445237 B 11-07-2001
US 5094754	A	10-03-1992	US 4839331 A 13-06-1989
			US 5104530 A 14-04-1992
			AU 2879489 A 03-08-1989
			CA 1332167 C 27-09-1994
			CN 1035119 A , B 30-08-1989
			DE 68901464 D1 17-06-1992
			EP 0326271 A1 02-08-1989
			JP 1308817 A 13-12-1989
			JP 2907288 B2 21-06-1999
			NZ 227721 A 27-08-1991
			US 4957897 A 18-09-1990