

(19)



(11)

EP 1 752 522 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.02.2007 Patentblatt 2007/07

(51) Int Cl.:
C11C 3/00 (2006.01) **C11C 1/08** (2006.01)
C11B 3/10 (2006.01) **C11B 3/06** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06015943.1**

(22) Anmeldetag: **01.08.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(72) Erfinder:
• **Franzen, Stefan**
 59174 Kamen (DE)
• **Kapala, Thomas**
 40882 Ratingen (DE)
• **Mahnke, Eike Ulf**
 42553 Velbert (DE)
• **Dong, Yiwen**
 40591 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **10.08.2005 DE 102005037707**

(71) Anmelder: **Cognis IP Management GmbH**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **Vefahren zur Aufarbeitung von Fettstoffen**

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Aufarbeitung von Fettstoffen aus Ver- und Umesterungsreaktio-

nen, welches sich dadurch auszeichnet, dass diese mit Ionenaustauschern behandelt werden, um unerwünschte Bestandteile zu entfernen.

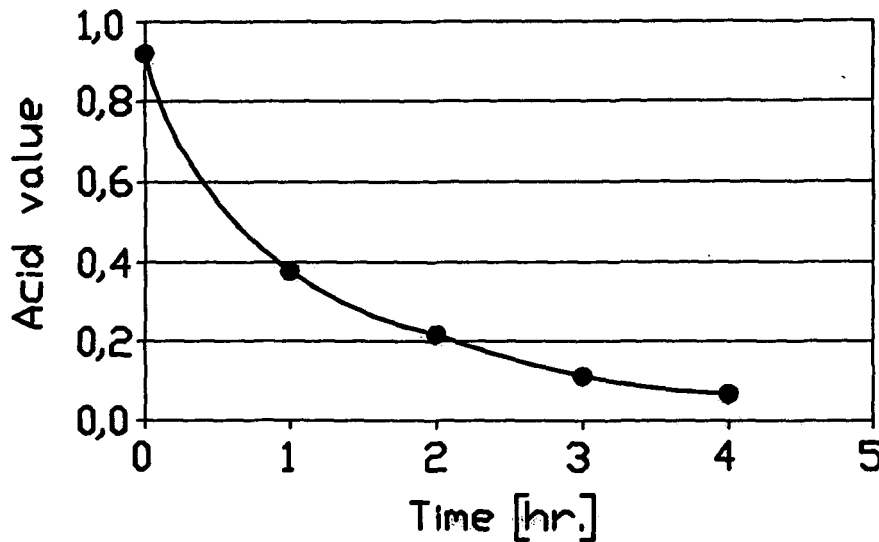


FIG.1

EP 1 752 522 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Oleochemie und betrifft ein neues Verfahren zur Aufarbeitung von Fettstoffen aus Ver- und Umesterungsreaktionen, speziell zur Raffination und Entsäuerung.

Stand der Technik

10 **[0002]** Bei der Raffination von Fettstoffen aus Ver- und Umesterungsreaktionen werden freie Säuren durch chemische oder physikalische Methoden entfernt, um die Lagerstabilität und die Produktqualität zu erhöhen. Die einfachste Methode besteht dabei darin, die freien Säuren durch Zugabe von Alkali zu verseifen. In diesem Zusammenhang wird zwischen der Trocken- und Nassraffination unterschieden.

15 **[0003]** Bei der Trockenraffination wird festes oder gebundenes Natriumhydroxid verwendet. Bei diesen Verfahren entstehen gegebenenfalls Seifen als Neutralisationsprodukte. Im Gegensatz dazu wird bei der Nassraffination wässrige Natronlauge oder Kristallsodalösung und eine große Wassermenge zugegeben, so dass anschließend eine Abtrennung des Wassers erforderlich ist. Außerdem muss gebildete Seife durch mehrmaliges Waschen aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Anschließend durchläuft das Reaktionsprodukt gegebenenfalls Desodorierungs-, Trocknungs- und Filtrationsschritte.

20 **[0004]** Den Verfahren des Stands der Technik haftet der Nachteil an, dass infolge der quantitativen Überführung der Säuren in Seifen aufwendige Reinigungsschritte, insbesondere Wäschen und Filtrationen erforderlich sind, die Zeit und Energie erfordern. Gleichzeitig fallen große Mengen an Abwasser an, die ebenfalls wieder aufwendig gereinigt oder teuer entsorgt werden müssen. Nach Abschluss der Raffination liegen die in den Produkten aus der Ver- oder Umesterung enthaltenen freien Säuren schließlich als Seifen vor.

25 **[0005]** Die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat demnach darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Aufarbeitung von Produkten aus Ver- und Umesterungsreaktionen zur Raffination und Entsäuerung zu entwickeln, dass sich im Vergleich zum Stand der Technik dadurch auszeichnet, dass die Zahl der Reinigungsschritte sowie die Menge an Abwasser signifikant vermindert wird. Gleichzeitig soll auch der Verlust durch Produktverseifung reduziert werden. Schließlich sollte das Verfahren so ausgestaltbar sein, dass auch Katalysatorverunreinigungen wie z.B. Sulfa-
30 tanionen sowie ein- oder mehrwertige Metallkationen entfernt werden können.

Beschreibung der Erfindung

35 **[0006]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung von Fettstoffen aus Ver- und Umesterungsreaktionen, welches sich dadurch auszeichnet, dass man diese mit Ionenaustauschern behandelt.

[0007] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht insbesondere darin, dass durch die Verwendung von Anionenaustauschern die freie Säure direkt an den Ionenaustauscher gebunden wird. Dabei wird Wasser nur in stöchiometrischen Mengen gebildet, das anschließend im Trocknungsprozess entfernt wird. Insbesondere das aufwendige Auswaschen der Seife und die Filtration entfallen, gleichzeitig wird die Menge an Abwasser signifikant vermindert.
40 Bedingt durch die geringere Basizität der Anionenaustauscher und die milderen Reaktionstemperaturen entsteht im Vergleich zur klassischen Nassraffination auch weniger Verlust durch Produktverseifung. Gleichzeitig werden auch andere störende Anionen, speziell die unerwünschten Sulfate entfernt. Durch Reihenschaltung von Kationen- und Anionenaustauschschritten können zudem auch ein- oder mehrwertige Metallkationen abgetrennt werden. Die Regeneration der Ionenaustauscher ist wie in wässrigen Ionenaustauschersystemen mit verdünnter wässriger Natron- oder Kalilauge sowie verdünnter Salz- oder Schwefelsäure möglich.
45

Ausgangsstoffe

[0008] Die Auswahl der Ver- bzw. Umesterungsprodukte ist für das erfindungsgemäße Verfahren wenig kritisch.

50 **[0009]** In einer ersten und bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Fettstoffe Glyceride der Formel (I) aufgearbeitet werden,



in der R¹CO für einen gesättigten sowie ein- oder mehrfach ungesättigten Acylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, und R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder gesättigte sowie ein- oder mehrfach ungesättigte Acylreste mit 2 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen. Typische Beispiele sind pflanzliche Öle wie etwa Kokosöl, Palmöl, Palmkernöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Distelöl, Rapsöl, Mandelöl und dergleichen.

[0010] In einer alternativen Ausführungsform können als Fettstoffe auch Ester von Monocarbonsäuren der Formel (II) eingesetzt werden,



wobei R⁴CO für einen gesättigten sowie ein- oder mehrfach ungesättigten Acylrest mit 2 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alk(en)ylrest mit 2 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen oder den Rest eines (Poly-)Alkylenglycols, speziell von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol oder Dipropylenglycol steht. Typische Beispiele sind Wachsester auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und entsprechenden Fettalkoholen mit ebenfalls 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Cetearylstearat, Oleyloleat und dergleichen.

[0011] Schließlich kommen als Ausgangsstoffe auch Ester von Dicarbonsäuren der Formel (III) in betracht,



in der A für eine lineare oder verzweigte Alkylen- oder Alkenylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest, n für 0 oder 1, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte, gegebenenfalls substituierte Alk(en)ylreste mit 2 bis 22, vorzugsweise 6 bis 22 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder den Reste eines (Poly-)alkylenglycols, speziell von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol oder Dipropylenglycol stehen. Typische Beispiele sind die Stearyl-, Palmityl- oder Oleylester der Malonsäure oder Adipinsäure.

[0012] In Summe besonders bevorzugt sind synthetische oder natürliche Tri- und Partialglyceride und Alkylester, die nach der Raffination Verwendung in kosmetischen Zubereitungen oder im Nahrungsmittelbereich finden. Bezüglich der Menge an freien Säuren können die Ausgangsstoffe vorzugsweise Säurezahlen im Bereich von 0,5 bis 10 aufweisen.

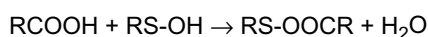
Ionenaustauscher

[0013] Die Anwendung von Ionenaustauschern zur Aufarbeitung und Katalyse in wässrigen Systemen ist Stand der Technik, wie z.B. Enthärtung oder Entsalzung von Wasser, Rückgewinnung vom Metall. Ansonsten finden Ionenaustauscher bei der Chromatographie Anwendung. In der Oleochemie werden Ionenaustauscher zur Reinigung von Glycerin (Entsalzung) eingesetzt. Eine weitere Anwendung ist der Einsatz von Kationenaustauschern zur sauren Katalyse bei Veresterungsreaktionen (z. B. bei der Herstellung von Isopropylmyristat/-palmitat). Für die Entsäuerung von Ver- und Umesterungsprodukten, wurden sie indes noch nicht in Betracht gezogen.

[0014] Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können Anionenaustauscher oder Kombinationen aus hintereinander geschalteten Anionen- und Kationenaustauschern eingesetzt werden, abhängig davon, ob lediglich freie Fettsäuren sowie gegebenenfalls weitere störende Anionen oder zudem auch Metallkationen abgetrennt werden sollen. Dabei kommen sowohl Ionenaustauscher auf Basis von polymeren Harzen als auch anderen festen Matrizen mit funktionellen Gruppen in Betracht (z.B. Zeolithe oder oxidische Ionenaustauscher). Typische Beispiele für Anionenaustauscher sind polymere Matrizes auf Basis von Polystyroldivinylbenzoldimethylamin, Polystyroldivinylbenzoltrimethylammoniumchlorid oder Polyacrylodimethylamin, wie sie beispielsweise von der Firma Purolite im Handel erhältlich sind. Typische Beispiele für Kationenaustauscher sind Polystyrol-Divinylbenzolharze mit Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen.

[0015] Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind sowohl schwach basische wie stark basische Anionenaustauscher bzw. stark saure wie schwach saure Kationenaustauscher geeignet, wobei sich Partikelgrößen im Bereich von 50 bis 1000 µm, bevorzugt zwischen 300 und 800 µm, als besonders vorteilhaft bewährt haben. Die Ionenaustauscher besitzen je nach Typ einen Anwendungsbereich zwischen 0 und 200 °C; Kationenaustauscher auf Kunstharzbasis sind gewöhnlich bis maximal 150 °C einsetzbar. Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis sind gewöhnlich bis maximal 70 °C einsetzbar. Üblicherweise wird die Aufarbeitung daher bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150 °C durchgeführt, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 95 °C.

[0016] Bezogen auf die Entfernung von freien Säuren aus den Ver- und Umesterungsprodukten erfolgt die Reaktion nach dem Prinzip von Säure-Base-Reaktionen. Die Säureanionen werden an Anionenaustauscher gebunden, wobei stöchiometrisch Wasser gebildet wird:



5 [0017] Zur Entfernung der freien Säure können die Anionenaustauscher direkt nach der Konditionierung eingesetzt werden. Eine Trocknung der Anionenaustauscher und eine Vorbehandlung mit organischen Substanzen sind für den Einsatz nicht notwendig. Die Beladungskapazität der Anionenaustauscher im organischen System unterscheidet sich nur unwesentlich von derjenigen im wässrigen System. Die Regeneration mit verdünnter Natronlauge ist mehrmals wiederholbar.

Beispiele

10 Beispiel 1

15 [0018] 50 g des Rohproduktes Capryl-/Caprinsäuretriglycerid (Myritol® 318, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) wurden mit 2 g Polystyroldivinylbenzoldimethylamin (PFA 100, Purolite) in einem Schüttelkolben gemischt und bei Raumtemperatur ständig gerührt. Die Säurezahl des Gemischs wurde nach Probenahme in bestimmten Zeitabständen gemessen (DGF-Einheitmethode C-V 2(81)). Die Änderung der Säurezahl mit der Zeit wird in Abbildung 1 gezeigt. Eine Abnahme der Säurezahl ist eindeutig zu erkennen.

20 Beispiel 2

25 [0019] 1290 g des Rohproduktes Capryl-/Caprinsäuretriglycerid (Myritol® 318, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) wurden mit 60 g Polystyroldivinylbenzotrimethylammoniumchlorid (PPA-400, Purolite) in einem Rührkessel bei 25 °C gerührt. Die Säurezahl des Gemischs wurde nach Probenahme in bestimmten Zeitabständen gemessen (DGF-Einheitmethode C-V 2(81)). Die Änderung der Säurezahl mit der Zeit ist in Abbildung 4 dargestellt. Eine Abnahme der Säurezahl ist eindeutig zu erkennen.

30 Beispiel 3

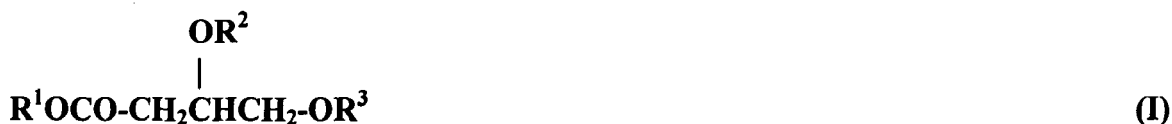
35 [0020] Ein Festbett mit einem Durchmesser von 3 cm, gepackt mit 42 g Polystyroldivinylbenzotrimethylammoniumchlorid (PPA 400, Purolite) wurde bei Raumtemperatur mit dem Rohprodukt Capryl-/Caprinsäuretriglycerid (Myritol® 318, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG), durchströmt. Die Durchbruchkurve des Produktes wurde mit Hilfe der Messung der Säurezahl bestimmt (DGF-Einheitmethode C-V 2(81)) und ist in Abbildung 3 aufgetragen. Die lineare Beladungsgeschwindigkeit beträgt 1 cm/min.

40 Beispiel 4

45 [0021] 50 g des Rohproduktes Isopropylmyristat (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) wurden mit 4 g Polystyroldivinylbenzotrimethylammoniumchlorid (PFA 400, Purolite) in einem Schüttelkolben gemischt und bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt enthält Schwefelsäure als Katalysator und nicht umgesetzte Fettsäure aus der Veresterungsreaktion. Die Säurezahl des Gemischs wurde nach Probenahme in bestimmten Zeitabständen gemessen (DGF-Einheitmethode C-V 2(81)). Die Änderung der Säurezahl mit der Zeit wird in Abbildung 4 wiedergegeben. Eine Abnahme der Säurezahl ist eindeutig zu erkennen.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Fettstoffen aus Ver- und Umesterungsreaktionen, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese mit Ionenaustauschern behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus den Fettstoffen freie Säuren, anorganische oder organische Anionen und/oder ein- bzw. mehrwertige Metallkationen entfernt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Fettstoffe Glyceride der Formel (I) aufarbeitet,



in der R^1CO für einen gesättigten sowie ein- oder mehrfach ungesättigten Acylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, und R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder gesättigte sowie ein- oder mehrfach ungesättigte Acylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Fettstoffe Ester von Monocarbonsäuren der Formel (II) aufarbeitet,



wobei R^4CO für einen gesättigten sowie ein- oder mehrfach ungesättigten Acylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alk(en)ylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder den Rest eines (Poly-)Alkylenglycols steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Fettstoffe Ester von Dicarbonsäuren der Formel (III) aufarbeitet,



in der A für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest, n für 0 oder 1, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte, gegebenenfalls substituierte Alk(en)ylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder den Reste eines (Poly-)alkylenglycols stehen.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Anionenaustauscher oder eine Kombination aus hintereinander geschalteten Kationen- und Anionenaustauschern einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Ionenaustauscher auf Basis von polymeren Harzen oder anderen festen Matrizen mit funktionellen Gruppen einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Anionenaustauscher einsetzt, deren Polymermatrix ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Polystyroldivinylbenzoldimethylamin, Polystyroldivinylbenzoltrimethylammoniumchlorid und Polyacrylodimethylamin.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Aufarbeitung bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150 °C durchführt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Aufarbeitung in einem Rührkessel, einem Festbett oder in einer Wirbelschicht durchführt.

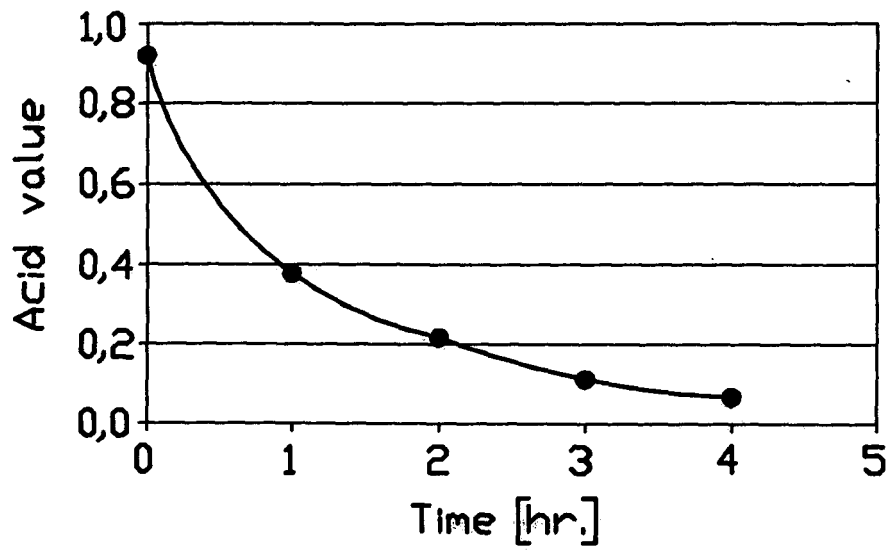


FIG.1

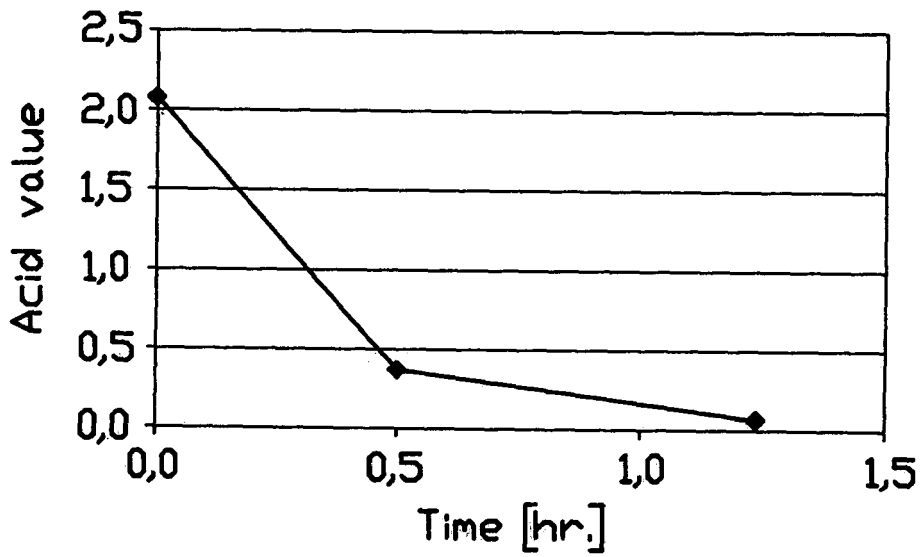


FIG.2

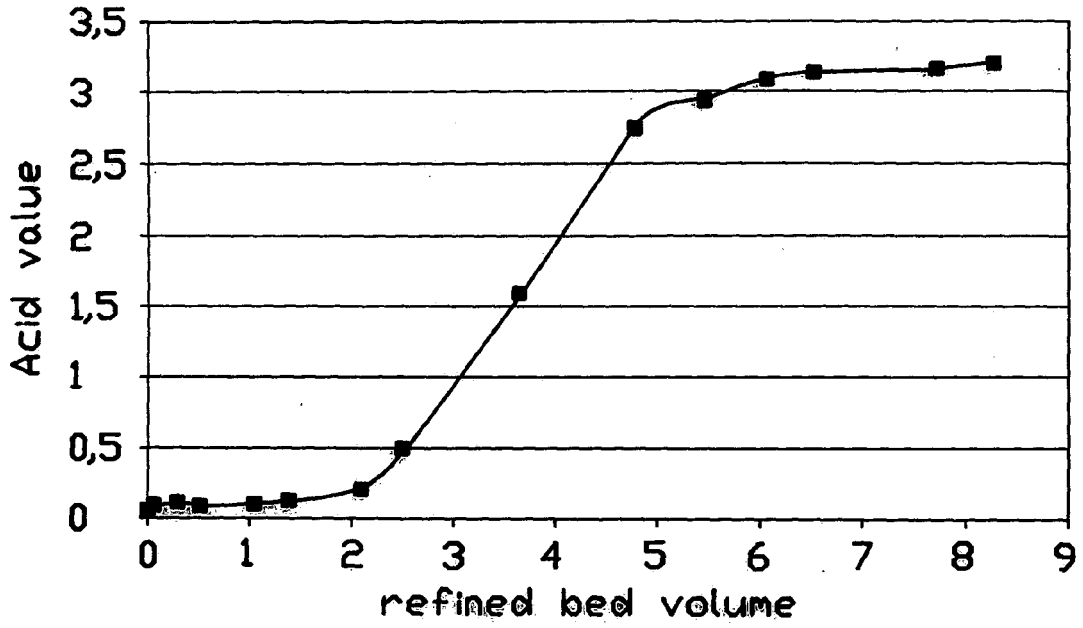


FIG.3

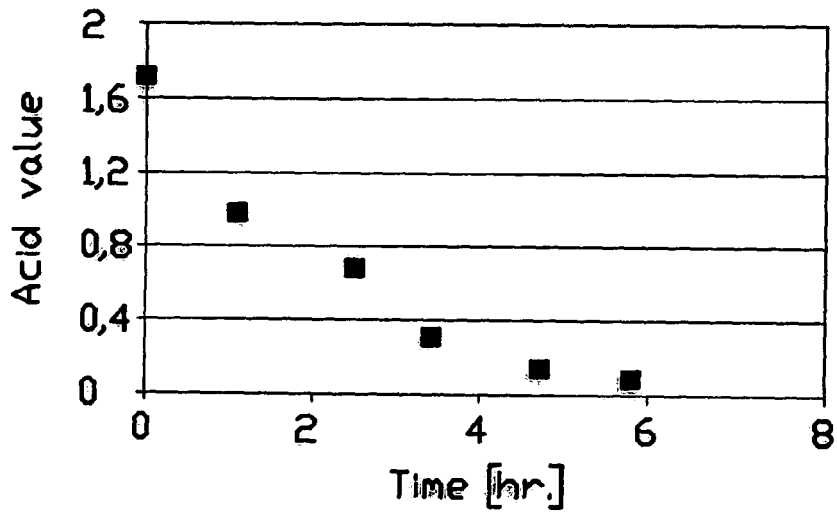


FIG.4



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 03/040081 A (KOVACS ANDRAS [HU]; HAAS LORANT [HU]; GOCZI ISTVAN [HU]; SZABO GYULA []) 15. Mai 2003 (2003-05-15) * Beispiele 1,2 * -----	1-10	INV. C11C3/00 C11C1/08 C11B3/10 C11B3/06
X	DE 202 02 083 U1 (KUNTSCHAR & SCHLUETER GMBH ENE [DE]) 18. Juli 2002 (2002-07-18) * Seite 4, Zeile 22 - Seite 5, Zeile 1 * * Ansprüche 1,11,12 * -----	1-10	
X	JP 54 152672 A (ASAHI CHEMICAL IND) 1. Dezember 1979 (1979-12-01) * Zusammenfassung * -----	1-10	
X	DE 197 39 203 A1 (BAYER AG [DE]) 11. März 1999 (1999-03-11) * Anspruch 1; Beispiele 1,2 * -----	1-10	
X	GB 934 681 A (ARMOUR & COMPANY) 21. August 1963 (1963-08-21) * Anspruch 1; Beispiele 1-3 * -----	1-10	
X	EP 0 333 472 A2 (PALM OIL RES & DEV BOARD [MY]; BIDEK BIOIND DEV CENTRE [JP]) 20. September 1989 (1989-09-20) * das ganze Dokument * -----	1-10	C11B C11C
X	DE 27 43 443 A1 (ROHM & HAAS) 6. April 1978 (1978-04-06) * Beispiele 1-6 * -----	1-10	
X	WO 2004/065532 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; RICHARD-ELSNER CHRISTIANE [DE]; JOHANNIS) 5. August 2004 (2004-08-05) * Seite 2, Absatz 3 - Seite 3, Absatz 7 * * Ansprüche 1-8; Beispiele 1,2 * -----	1-10	
	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
3	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 29. November 2006	Prüfer Rooney, Kevin
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	GB 762 362 A (UNILEVER LTD) 28. November 1956 (1956-11-28) * das ganze Dokument *	1-10	
X	----- DATABASE FSTA [Online] INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANKFURT-MAIN, DE; 1993, DEWETTINCK K ET AL: "Lipase-catalysed interesterification of milkfat: influence on the free fatty acid profile." XP002409057 Database accession no. 93-1-09-p0001 * Zusammenfassung * & MEDEDELINGEN VAN DE FACULTEIT LANDBOUWWETENSCHAPPEN RIJKSUNIVERSITEIT GENT, Bd. 57, Nr. 4B, 1992, Seite 1905, LAB. OF FOOD TECH., CHEM. & MICROBIOL., FAC. OF AGRIC. SCI., UNIV. OF GHENT, B-9000 GHENT, BELGIUM -----	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 29. November 2006	Prüfer Rooney, Kevin
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 01 5943

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-11-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03040081	A	15-05-2003	AT 316951 T	15-02-2006
			CA 2466489 A1	15-05-2003
			DE 60209028 T2	14-09-2006
			DK 1444191 T3	12-06-2006
			EP 1444191 A1	11-08-2004
			ES 2260484 T3	01-11-2006
			US 2005016059 A1	27-01-2005

DE 20202083	U1	18-07-2002	KEINE	

JP 54152672	A	01-12-1979	JP 1201786 C	25-04-1984
			JP 58036679 B	10-08-1983
			SU 1111685 A3	30-08-1984

DE 19739203	A1	11-03-1999	KEINE	

GB 934681	A	21-08-1963	KEINE	

EP 0333472	A2	20-09-1989	AU 618791 B2	09-01-1992
			AU 3136089 A	21-09-1989
			JP 2009875 A	12-01-1990
			US 5190618 A	02-03-1993

DE 2743443	A1	06-04-1978	BE 859251 A1	30-03-1978
			BR 7706325 A	08-08-1978
			CA 1092149 A1	23-12-1980
			ES 462451 A1	16-11-1978
			FR 2366043 A1	28-04-1978
			GB 1555870 A	14-11-1979
			GR 64048 A1	19-01-1980
			NL 7710694 A	03-04-1978
			US 4125550 A	14-11-1978

WO 2004065532	A	05-08-2004	DE 10302299 A1	29-07-2004
			EP 1585801 A1	19-10-2005
			US 2006165737 A1	27-07-2006

GB 762362	A	28-11-1956	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82