



(11) **EP 1 930 679 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.06.2008 Patentblatt 2008/24

(51) Int Cl.:
F28D 5/00 ^(2006.01) **F28F 13/18** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07121643.6**

(22) Anmeldetag: **27.11.2007**

(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 MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Kaibel, Gerd**
68623, Lampertheim (DE)
• **Neumann, Dirk**
68526, Ladenburg (DE)

(30) Priorität: **01.12.2006 EP 06125203**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Kühlung von Reaktoren mit siedenden Flüssigkeiten**

(57) Verfahren zur Kühlung eines Reaktors, in welchem eine exotherme Reaktion stattfindet, wobei innerhalb des Reaktors ein Wärmetauscher mittels Siedekühlung entstehende Wärme abführt, wobei der in den Re-

aktor integrierte Wärmetauscher auf der Seite der verdampfenden Flüssigkeit zumindest teilweise porös strukturierte oder raue Oberflächen aufweist.

EP 1 930 679 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Kühlung eines Reaktors, in welchem eine exotherme Reaktion stattfindet, wobei innerhalb des Reaktors ein Wärmetauscher mittels Siedekühlung entstehende Wärme abführt. Die Reaktionsmedien, welche hierbei innerhalb des Reaktors vorliegen, können beispielsweise gasförmig, flüssig, gasförmig und flüssig, flüssig mit suspendierten Feststoffen oder gasförmig und flüssig mit suspendierten Feststoffen sein. Die Reaktionen können kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] Nach dem Stand der Technik werden zur Einhaltung der gewünschten Temperaturbereiche bei der Durchführung exothermer Reaktionen Reaktoren benutzt, die eine interne oder externe Wärmeabfuhr ermöglichen. Beispiele für Reaktoren mit interner Wärmeabfuhr (im folgenden in diesem Sinne auch als Reaktoren mit integriertem Wärmetauscher bezeichnet) sind Rohrbündelreaktoren oder Reaktoren mit eingebauten Kühlschlangen, Rohrregistern oder Plattenwärmetauschern. Alternativ kann die Reaktionswärme auch durch Umwälzung und Rückführung des Reaktionsmediums abgeführt werden, wobei die Kühlung durch extern angebrachte Wärmetauscher verschiedener Bauarten erfolgen kann. Aus reaktionstechnischer Sicht zu bevorzugen sind Reaktorbauformen mit interner Kühlung, da sie eine präzisere Einhaltung der gewünschten Reaktionstemperaturen ermöglichen.

[0003] In der chemischen Technik besonders verbreitet sind Rohrbündelreaktoren, die in sehr weiten Temperaturbereichen mit maximalen Reaktionstemperaturen bis zu etwa 450°C betrieben werden können. Die Wärmeabfuhr erfolgt bei hohen Reaktionstemperaturen von mehr als etwa 240°C bevorzugt über Salzschnmelzen, die im Kreis geführt werden. Die über eine Temperaturerhöhung der Salzschnmelze aufgenommene Reaktionswärme wird in einem weiteren Kühlkreis abgeben, in dem Dampf in gewünschten Druckstufen erzeugt wird. Durch die Anwendung von zwei Kühlkreisen erhöht sich jedoch der Investitionsaufwand.

[0004] Es wird versucht, den Aufwand für den ersten Kühlkreis mit der Salzschnmelze zu umgehen, indem die Kühlung direkt mit verdampfendem Wasser durchgeführt wird. Dies ist bei mäßigen Reaktionstemperaturen grundsätzlich möglich, indem der Druck des verdampfenden Wassers und damit die Siedetemperatur erhöht wird. Aus Kostengründen ist der Druck des erzeugten Dampfes auf maximal etwa 100 bar beschränkt, da die Apparatkosten bei weiteren Drucksteigerungen auf unwirtschaftlich hohe Werte steigen.

[0005] Eine weitere Maßnahme zur Verringerung der Investitionskosten besteht in dem Austausch der Rohrbündel gegen Wärmetauscherplatten. Diese Bauform ermöglicht niedrigere Investitionskosten. Auch für die Bauform mit Wärmetauscherplatten liegt die technisch und

wirtschaftlich mögliche maximale Druckstufe für den erzeugten Dampf bei etwa 100 bar.

[0006] Die bisher realisierten Verfahren sind jedoch in ihrer Effektivität begrenzt. Es stellte sich somit die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Kühlung exothermer Reaktionen in einem Reaktor mit integriertem Wärmetauscher, der mittels Siedekühlung betrieben wird, zu finden.

[0007] Hierbei soll bevorzugt eine Wärmeabfuhr durch Dampferzeugung über kostengünstige Wärmetauscherplatten auch bei hohen Reaktionstemperaturen im Bereich von etwa 300 bis 450°C möglich sein, wobei der Wärmetauscher vorteilhafterweise noch in einer niedrigen Druckstufe von etwa 4 bis 40 bar betrieben werden können soll. Diesem Reaktorkonzept stehen bisher jedoch technische Schwierigkeiten entgegen. Bei den Druckstufen des erzeugten Dampfes von 4 bis 40 bar liegen die Siedetemperaturen von Wasser bei etwa 150 bis 250°C. Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 400°C, die beispielsweise bei der Butanoxidation zur Gewinnung von Maleinsäureanhydrid vorliegt, treten damit Temperaturunterschiede zwischen dem Reaktionsmedium und dem verdampfenden Wasser von etwa 150 bis 250°C auf. Derartig hohe Temperaturdifferenzen bei der Dampferzeugung sind derzeit nicht beherrschbar, da sich in diesem Fall an der Wärmetauscherfläche, an der das Wasser siedet, ein geschlossener Dampffilm ausbildet (Leidenfrost-Effekt). Dieser Dampffilm wirkt wegen der sehr schlechten Wärmeleitfähigkeit von dampfförmigem Wasser im Vergleich zu flüssigem Wasser zu einer drastischen Verschlechterung der Wärmeabfuhr aus dem Reaktor. Reaktoren können unter derartigen Bedingungen nicht sicher betrieben werden. Bei glatten Wärmetauscheroberflächen, wie sie bisher bei solchen Aufgabenstellungen eingesetzt werden, muss die Temperaturdifferenz auf etwa 35°C, maximal 50°C, begrenzt werden, um Filmsieden auszuschließen.

[0008] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Kühlung eines Reaktors, in welchem eine exotherme Reaktion stattfindet, gefunden, wobei innerhalb des Reaktors ein Wärmetauscher mittels Siedekühlung entstehende Wärme abführt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der in den Reaktor integrierte Wärmetauscher auf der Seite der verdampfenden Flüssigkeit zumindest teilweise porös strukturierte oder raue Oberflächen aufweist.

[0009] Es wurde gefunden, dass die Wärmeabfuhr bei sehr hohen Temperaturdifferenzen dann verfahrenstechnisch einfach und wirtschaftlich möglich ist, wenn die Oberfläche, an der bei der Siedekühlung die Flüssigkeit - bevorzugt Wasser - verdampft, eine poröse oder raue Struktur aufweist. In diesem Fall bildet sich offensichtlich kein geschlossener Wasserdampffilm aus. Die poröse bzw. raue Struktur schafft in den Hohlräumen kleinere Bereiche, in denen die Verdampfung eintritt und ähnlich wie bei den in der Labortechnik gebräuchlichen porösen Siedesteinchen sogar gefördert wird. Daneben finden sich jedoch auch kleinere Bereiche, in denen kein Sieden eintritt, sondern die Flüssigkeit in das Innere benachbar-

ter Poren befördert wird, um dort zu verdampfen.

[0010] Verdampferoberflächen mit einer porösen oder rauen Beschichtung zur Förderung des Verdampfungsvorgangs bereits bei sehr kleinen Temperaturdifferenzen von etwa 2 bis 5°C sind in der Technik bereits bekannt. Hier sind als Bauformen porös beschichtete Rohre der Fa. UOP (UOP LLC, Des Plaines, IL, 60017-5017, USA) mit der Bezeichnung "High-Flux Tubes" oder Rohre mit mikrostrukturierter Oberfläche der Fa. Wieland (Wieland-Werke AG, D-89070 Ulm) mit der Bezeichnung "Enhanced Boiling Tubes" zu nennen. Es werden entweder stochastisch verteilte Poren (UOP) oder mechanisch gezielt aufgebrachte poröse oder raue Mikrostrukturen (Wieland), wie beispielsweise in EP 0607839 beschrieben, genutzt, die der Verbesserung des Wärmeübergangs bei der Verdampfung dienen. Die porösen Mikrostrukturen bzw. die stochastisch verteilten Poren wirken vergleichbar den in der chemischen Laborpraxis verwendeten Siedesteinchen und lösen die Bildung von Dampfblasen bereits bei sehr kleinen Temperaturdifferenzen von etwa 2 bis 5°C aus. Bei einer glatten Verdampferfläche werden je nach geometrischer Ausgestaltung der Verdampferfläche größere Temperaturdifferenzen von etwa 10°C und mehr benötigt. Die Porengröße der Mikrostrukturen liegt im Bereich von etwa 1 bis 500 Mikrometern.

[0011] Die kleineren Temperaturdifferenzen für die Wärmeübertragung eröffnen bessere Chancen für Wärmeverbundmaßnahmen zwischen den einzelnen Prozessströmen und dienen somit der Senkung des Energieverbrauchs von Gesamtverfahren. Bei einer mechanischen Brüdenverdichtung zur Beheizung des Verdampfers können sie infolge der verkleinerten Temperaturdifferenz die benötigte Antriebsleistung wirksam verringern. Derartige Verdampfer werden bei Basischemikalien, wie Ethylen, Propylen, C₂-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen (LPG, LNG), Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol, und anderen Kohlenwasserstoffen, bei Ethylenglykol, Methyltertiärbutylether und Ammoniak eingesetzt (s. Firmenprospekte Fa. Wieland und Fa. UOP).

[0012] Bei hohen Temperaturdifferenzen wurden poröse Beschichtungen oder raue Oberflächen zur Stabilisierung des Siedevorgangs und zur Vermeidung des Filmsiedens bisher nicht beschrieben. In diesem Zusammenhang sind unter hohen Temperaturdifferenzen Temperaturunterschiede zwischen Innenraum des Reaktors und Temperatur des verdampfenden Kühlmediums von mehr als etwa 35°C, bevorzugt in einem Bereich von etwa 50 bis etwa 200°C zu verstehen. Bei so hohen Temperaturdifferenzen hätte der Fachmann generell eine solche Art der Kühlung (Siedekühlung) nicht in Erwägung gezogen, da das bei diesen Bedingungen entstehende Filmsieden zu einer deutlichen Verringerung des Wärmeübergangs führt, wodurch die Effektivität stark beeinträchtigt wird.

[0013] Die erfindungsgemäße, produktseitig porös strukturierte oder raue Oberfläche in dem Verdampfer

weist bevorzugt zahlreiche regelmäßig oder stochastisch angeordnete Poren oder Vertiefungen auf. Der Porengröße der etwa kreisförmig oder auch in anderen Geometrien vorliegenden Poren beträgt etwa 1 bis 500 Mikrometer. Der Porenanteil an der Oberfläche kann dabei etwa 1 bis 80 %, bevorzugt etwa 10 bis 50 %, betragen. Die Porentiefe entspricht bei einer regellosen oder regelmäßigen Anordnung der Poren etwa dem Porendurchmesser. Bei einer mechanischen Anbringung der Poren kann man von der eher runden Porenform auf beliebige geometrische Formen, beispielsweise auch Längskanäle, übergehen. Die Tiefe der Poren bzw. Vertiefungen mit etwa 0,1 bis 2 mm ist dabei unabhängig von der Porenbreite mit etwa 0,1 bis 0,3 mm. Beispiele derartigen Porenstrukturen sind in EP 0607839, DE 102 10 016 und DE 44 04 357 beschrieben. DE 101 56 374 beschreibt beispielhaft ein Verfahren zur Herstellung derartiger poröser oder rauer Strukturen.

[0014] Das Aufbringen der porösen Schichten auf metallische Bleche kann bevorzugt über Flammsspritzen oder Plasmaspritzen erfolgen. Derartige Beschichtungsverfahren sind Stand der Technik. Als Grundmaterial und als Beschichtungsmaterial kommen eine Vielzahl von Werkstoffen in Betracht, beispielsweise rostfreie Chromnickelstähle, Chromstähle und Nichteisenmetalle.

[0015] Je nach der technischen Durchführung des Flammsspritz- oder Plasmaspritzverfahrens kann die Beschichtung auch wahlweise als raue Oberfläche ohne Ausbildung von Poren durchgeführt werden. Diese Ausbildung von rauen Oberflächen tritt insbesondere bei der Auftragung dünnerer Schichten von etwa 0,1 bis 0,4 mm auf, während bei der Ausbildung von stärker porösen Schichten im Allgemeinen größere Schichtdicken von etwa 0,2 bis 1 mm aufgetragen werden.

[0016] Bevorzugt weist die komplette Oberfläche des Verdampfers die erfindungsgemäße Ausgestaltung mit Poren oder Rauigkeiten auf, es können jedoch auch nur Teile davon hiermit versehen sein. Es können etwa 10 bis 100 % der Oberfläche damit versehen sein.

[0017] Bevorzugt setzt man das erfindungsgemäße Verfahren für Oxidationsreaktionen ein. Beispiele hierfür sind die Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid bei einer Reaktionstemperatur von etwa 400°C, die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid bei einer Reaktionstemperatur von etwa 350°C, die Oxidation von Propen zu Acrolein bei etwa 350°C und dessen Weiteroxidation zu Acrylsäure bei etwa 280°C. Neben diesen Oxidationsreaktionen in der Gasphase eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch für beliebige weitere exotherme Reaktionen mit gasförmigen oder flüssigen Medien.

[0018] Als Medium zur Siedekühlung wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Grundsätzlich können auch andere Flüssigkeiten mit geeigneten Dampfdrücken eingesetzt werden.

[0019] Die Bauform der Wärmetauscher ist beliebig. Aus Kostengründen sind Plattenwärmetauscher zu bevorzugen.

[0020] Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens und die hierbei ermöglichte Vergrößerung der Temperaturdifferenz wird von den jeweils vorliegenden Rahmenbedingungen, wie Bauform des Wärmetauschers, Art der porösen Strukturierung, abzuführende Reaktionswärme und einzuhaltende sicherheitsbedingte maximale Wandtemperaturen, vorgegeben und kann vom Fachmann experimentell geklärt werden.

[0021] Als einfacher Eignungstest empfiehlt sich die Untersuchung der Verdampfung eines Wassertropfens auf der beschichteten porösen oder rauen Oberfläche bei Umgebungsdruck. Die beschichtete Werkstoffprobe wird horizontal befestigt und auf verschiedene Temperaturniveaus oberhalb von 150°C aufgeheizt. Die Temperaturmessung kann berührungslos erfolgen. Zur Prüfung der Eignung wird ein Wassertropfen mit Umgebungstemperatur in einer Menge von beispielsweise 0,1 ml mit einer Pipette auf die Oberfläche aufgebracht. Bei einer geeigneten Oberflächenbeschichtung tritt eine sofortige Spreitung des Wassertropfens und ein rasches gleichmäßiges Verdampfen auf der vergrößerten benetzten Oberfläche auf. Eine unzureichende poröse oder raue Beschichtung zeigt sich durch ein Ausbleiben der Spreitung und ein langsames Verdampfen des Flüssigkeitstropfens ohne deutliche Benetzung der Oberfläche.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, exotherme Reaktionen in Reaktoren unter Siedekühlung sicher durchzuführen. Selbst bei durchgehenden Reaktionen mit sehr hohen Temperaturspitzen kann die Wärme sicher abgeführt werden. Die poröse Beschichtung bzw. raue Ausgestaltung der Oberfläche des Verdampfers stellt eine Primärmaßnahme zur Anlagensicherheit dar.

[0023] Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, bei der Reaktorkühlung durch Wasserverdampfung die Temperaturdifferenzen deutlich anzuheben. Während bei glatten Oberflächen die Temperaturdifferenz einen Betrag von etwa 35 bis 50°C nicht überschreiten soll, kann bei einer erfindungsgemäß strukturierten Oberfläche die Temperaturdifferenz auf Werte bis zu etwa 200°C angehoben werden, wodurch die Effektivität des Verfahrens weiter gesteigert wird.

Beispiele

[0024] Die Wirksamkeit der porösen Beschichtung bei der Verdampfung von Wasser wurde in einer Versuchsanordnung überprüft. Dabei wurde als Verdampferfläche ein 0,1 m langes Rohr mit einem Außendurchmesser von 25 mm verwendet, das auf der Innenseite mit einem Wärmeträgeröl beheizt wurde. Die Messung der Wandtemperatur erfolgte über in die Rohrwand eingelötete Thermoelemente. Die Versuche wurden mit Wasser bei einem Druck von 1 bar durchgeführt. Es wurden Versuche mit einem glatten Rohr sowie mit einem porös beschichteten Rohr durchgeführt. Die poröse Beschichtung wurde durch Plasmaspritzen aufgebracht. Die Schichtdicke be-

trug etwa 0,1 mm bei einem Porendurchmesser von etwa 0,002 bis 0,02 mm.

[0025] Fig. 1 zeigt die Messergebnisse, die mit den unterschiedlichen Rohroberflächen bei verschiedenen Heizleistungen erreicht wurden. Bei den Versuchen mit dem unbeschichteten Rohr (Kurve 2 in Figur 1) trat ab einer Temperaturdifferenz von etwa 50°C das Filmsieden ein, wodurch die Wärmeübertragung stark verringert wurde und die Oberflächentemperatur massiv anstieg. Bei den Versuchen mit dem porös beschichteten Rohr (Kurve 1 in Figur 1) trat bis zu der apparativ möglichen maximalen Heizleistung von etwa 500 kW/m² und Temperaturdifferenzen von bis zu 90°C kein Filmsieden ein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kühlung eines Reaktors, in welchem eine exotherme Reaktion stattfindet, wobei innerhalb des Reaktors ein Wärmetauscher mittels Siedekühlung entstehende Wärme abführt, **dadurch gekennzeichnet, dass** der in den Reaktor integrierte Wärmetauscher auf der Seite der verdampfenden Flüssigkeit zumindest teilweise porös strukturierte oder raue Oberflächen aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktionsmedium im Innern des Reaktors und der verdampfenden Flüssigkeit mehr als 35°C, bevorzugt mehr als 50 bis etwa 200°C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktionsmedium im Innern des Reaktors und der verdampfenden Flüssigkeit 50 bis 200°C beträgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen Wärmetauscher einsetzt, welcher auf der Seite der verdampfenden Flüssigkeit eine raue Oberfläche aufweist, welche regelmäßige oder stochastisch verteilte Vertiefungen mit einer Tiefe von etwa 0,1 bis 2 mm und einer Breite von etwa 0,1 bis 0,3 mm besitzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen Wärmetauscher einsetzt, welcher auf der Seite der verdampfenden Flüssigkeit eine porös strukturierte Oberfläche mit regelmäßig oder stochastisch angeordnete Poren aufweist, wobei die Porengröße der etwa kreisförmig oder auch in anderen Geometrien vorliegenden Poren etwa 1 bis 500 Mikrometer beträgt und der Porenanteil an der Oberfläche etwa 1 bis 80 %, bevorzugt etwa 10 bis 50 %, beträgt.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Wasser zur Siedekühlung

einsetzt.

7. Reaktor mit integriertem Wärmetauscher zur Durchführung der Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6, wobei der mittels Siedekühlung betriebene Wärmetauscher auf der Seite der verdampfenden Flüssigkeit zumindest teilweise eine raue oder poröse Struktur aufweist.

5

10

15

20

25

30

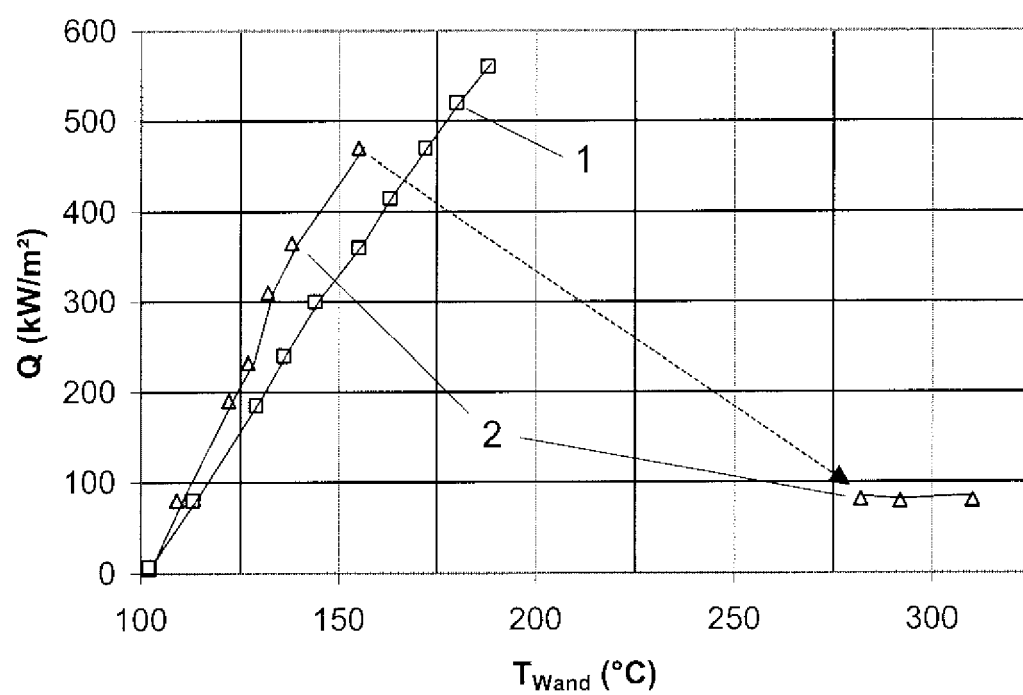
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 07 12 1643

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 4 321 234 A (OHSAKI KOZO ET AL) 23. März 1982 (1982-03-23) * Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 18; Abbildungen 1,2 *	1,4-7	INV. F28D5/00 F28F13/18
Y	EP 0 255 498 A (GRANRYD ERIC [SE]; PALM BJORN [SE]) 3. Februar 1988 (1988-02-03) * das ganze Dokument *	1,5-7	
D,Y	EP 0 607 839 A (WIELAND WERKE AG [DE]) 27. Juli 1994 (1994-07-27) * das ganze Dokument *	1,4,6,7	
A	US 4 585 055 A (NAKAYAMA WATARU [JP] ET AL) 29. April 1986 (1986-04-29) * Spalte 1, Zeilen 1-26 * * Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 4, Zeile 24; Abbildungen 1-8 *	1-7	
D,A	DE 102 10 016 A1 (WIELAND WERKE AG [DE]) 25. September 2003 (2003-09-25)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
D,A	DE 101 56 374 C1 (WIELAND WERKE AG [DE]) 27. Februar 2003 (2003-02-27)		F28D F28F B01J
D,A	DE 44 04 357 C1 (WIELAND WERKE AG [DE]) 9. März 1995 (1995-03-09)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 3. April 2008	Prüfer Leclaire, Thomas
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	

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 07 12 1643

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.

03-04-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4321234	A	23-03-1982	AR 223213 A1	31-07-1981
			AU 526051 B2	16-12-1982
			AU 5656280 A	09-10-1980
			BE 882591 A1	31-07-1980
			BR 8002067 A	25-11-1980
			CA 1160817 A1	24-01-1984
			CS 221542 B2	29-04-1983
			DD 150006 A5	12-08-1981
			DE 3012476 A1	16-10-1980
			FR 2452964 A1	31-10-1980
			GB 2046618 A	19-11-1980
			IN 152670 A1	10-03-1984
			IT 1209201 B	16-07-1989
			JP 1239405 C	13-11-1984
			JP 55149640 A	21-11-1980
			JP 58039572 B	31-08-1983
			MX 155157 A	01-02-1988
			NL 8001940 A	07-10-1980
			PL 223226 A1	13-02-1981
			RO 81469 A1	29-04-1983
EP 0255498	A	03-02-1988	DE 3761860 D1	12-04-1990
			SE 453010 B	04-01-1988
			US 4787441 A	29-11-1988
EP 0607839	A	27-07-1994	DE 4301668 C1	25-08-1994
			DK 607839 T3	17-03-1997
			US 5513699 A	07-05-1996
US 4585055	A	29-04-1986	DE 3341737 A1	24-05-1984
			GB 2131538 A	20-06-1984
			JP 1778057 C	28-07-1993
			JP 4059555 B	22-09-1992
			JP 59093181 A	29-05-1984
DE 10210016	A1	25-09-2003	CN 1444003 A	24-09-2003
			EP 1342971 A2	10-09-2003
			JP 2003262486 A	19-09-2003
			US 2003168209 A1	11-09-2003
DE 10156374	C1	27-02-2003	CN 1428211 A	09-07-2003
			EP 1312885 A2	21-05-2003
			JP 2003185386 A	03-07-2003
			US 2005241150 A1	03-11-2005
			US 2003094272 A1	22-05-2003

EPO FORM P0461

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

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

EP 07 12 1643

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

03-04-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4404357	C1	09-03-1995	EP	0667504 A1	16-08-1995
			JP	3547199 B2	28-07-2004
			JP	7270088 A	20-10-1995

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0607839 A [0010] [0013]
- DE 10210016 [0013]
- DE 4404357 [0013]
- DE 10156374 [0013]